

## 北海道大学 大学院理学研究院 化学部門

### Annual Report 2017 発刊にあたって

北海道大学では、昨年総長の交代により人件費削減計画が変更され、それに沿って人事を進めることができになりました。これを受け化学部門では、昨年度に鈴木孝紀部門長のもと、優れた成果をあげた教員の異動に伴った活発な人事を行い、講師2名（1名は内部昇任）、助教3名を新たに迎えることができました。また昨年教授2名体制だった量子化学研究室から、前田 理 教授は独立して新たに理論化学研究室を立ち上げました。これにより計算化学の分野を充実させるとともに、化学部門のさらなる発展を期して、化学の新たな拠点づくりを目指しています。また次年度新たに研究室を発足させるため、教授1名の新規人事公募が開始されました。グローバル COE プログラムでは、理学と工学を融合した教育体制で人材育成を行う国内発の総合化学院の設置を行い、現在継続中の博士教育課程リーディングプログラム「物質科学フロンティアを開拓する Ambitious リーダー育成プログラム」では、大学院教育を充実させることができました。現在これに続くプログラムが計画されています。

昨今、日本の研究機関から発表される論文数の減少が話題になっています。化学の分野でも中国に代表される新興国が台頭し、好調な経済を背景に多大な研究費の支援をうけて、論文数のみならず、論文の質の向上も顕著になってきました。こうした状況を踏まえ、多くのノーベル賞受賞者を輩出し、日本が得意とする分野の一つである化学は、大学自ら新たな方向性を発信して行かねばなりません。理学部の化学として基礎研究分野での存在感を増すにはどうすべきか、新たな将来を担う人材の教育は、どうすべきかが問われています。

化学部門では、化学の教育および研究の益々の充実と発展を目指し、組織、研究室、教員のそれぞれのレベルにおいて、種々の取り組みを推進しております。本 Annual Report をご高覧いただきまして、ご批判、ご助言を賜りますようお願い申し上げます。

本 Annual Report の取りまとめは景山 義之助教が中心となり、化学部門広報委員会（委員長 佐田 和己教授）が担当し、化学部門支援室より配布させていただいております。

平成30年7月

北海道大学大学院理学研究院 化学部門

部門長 及川 英秋

表紙写真 理学部ローン（北海道大学広報用画像より）

# 構成員

(平成30年6月20日現在)

## 物理化学系

### 物理化学研究室

教 授 村越 敬  
助 教 福島 知宏  
助 教 南本 大穂  
助 教 李 笑瑋  
助 教 周 睿風 (国際連携機構 ISP 助教)

### 量子化学研究室

教 授 武次 徹也  
講 師 小林 正人  
助 教 岩佐 豪  
助 教 高 敏  
特任助教 赤間 知子

### 構造化学研究室

教 授 石森浩一郎  
准教授 内田 賀  
助 教 竹内 浩  
助 教 斎尾 智英  
特任助教 北原 圭

### 液体化学研究室

教 授 武田 定  
准教授 原田 潤  
助 教 丸田 悟朗  
助 教 高橋 幸裕  
助 教 景山 義之

### 物質化学研究室

教 授 佐田 和己  
准教授 角五 彰  
助 教 小門 憲太  
特任助教 Arif Md. Rashedul Kabir

### 理論化学研究室

教 授 前田 理  
助 教 原渕 祐  
特任助教 齊田謙一郎

## 無機・分析化学系

### 無機化学研究室

教 授 日夏 幸雄  
准教授 分島 亮  
助 教 土井 貴弘

### 錯体化学研究室

教 授 加藤 昌子  
准教授 小林 厚志  
助 教 吉田 将己  
助 教 孫 宇 (国際連携機構 ISP 助教)

### 分析化学研究室

教 授 喜多村 昇  
准教授 三浦 篤志  
助 教 藤井 翔

## 有機化学系

### 有機化学第一研究室

教 授 鈴木 孝紀  
助 教 上遠野 亮  
助 教 石垣 侑祐

### 有機化学第二研究室

教 授 谷野 圭持  
准教授 鈴木 孝洋  
助 教 池内 和忠

### 有機金属化学研究室

教 授 澤村 正也  
講 師 清水 洋平  
助 教 岩井 智弘  
助 教 Arteaga Arteaga Fernando (国際連携機構 ISP 助教)

### 有機反応論研究室

教 授 及川 英秋  
准教授 南 篤志  
助 教 劉 成偉  
助 教 尾崎 太郎

## 生物化学系

### 生物化学研究室

教 授 坂口 和靖  
准教授 今川 敏明  
助 教 鎌田 瑠泉

### 生物有機化学研究室

教 授 村上 洋太  
准教授 高橋 正行  
助 教 高畠 信也

## 協力研究室（附置研究所・センター・連携分野）

### 触媒科学研究所

#### 物質変換研究部門

教 授 福岡 淳  
准教授 中島 清隆  
助 教 小林 広和  
助 教 シュロトリ アビジット

#### 高分子機能科学研究部門

教 授 中野 環  
助 教 王 ヤン

#### 触媒理論研究部門

教 授 長谷川淳也  
准教授 中山 哲

### 電子科学研究所

#### 生体分子デバイス研究分野

教 授 居城 邦治  
准教授 三友 秀之

#### 光電子ナノ材料研究分野

教 授 西井 準治  
教 授 松尾 保孝  
准教授 海住 英生  
助 教 藤岡 正弥

#### データ数理研究分野

教 授 小松崎 民樹  
助 教 伊藤 創祐  
特任助教 James N. Taylor  
特任助教 田畠 公次

#### 遺伝子病制御研究所

##### 分子生体防御分野

教 授 高岡 晃教  
講 師 佐藤 精一  
助 教 山田 大翔

##### 分子腫瘍分野

教 授 藤田 恭之  
講 師 田守 洋一郎

#### 物質・材料研究機構

##### 先端機能化学分野

###### 界面エネルギー変換材料化学研究室

客員教授 野口 秀典  
客員准教授 岡本 章玄

###### 超伝導材料化学研究室

客員教授 山浦 一成  
客員准教授 辻本 吉廣

###### 光機能材料化学研究室

客員教授 葉 金花  
客員准教授 白幡 直人

###### ナノ組織化材料化学研究室

客員教授 吉尾 正史  
客員准教授 増田 卓也

## 目 次

<b>発刊の挨拶</b>	
構成員	
物理化学研究室	1
量子化学研究室	7
構造化学研究室	17
液体化学研究室	23
固体化学研究室	26
物質化学研究室	29
無機化学研究室	35
錯体化学研究室	38
分析化学研究室	44
有機化学第一研究室	49
有機化学第二研究室	53
有機金属化学研究室	57
有機反応論研究室	63
生物化学研究室	68
生物有機化学研究室	71
 触媒科学研究所	
物質変換研究部門	74
高分子機能研究部門	79
触媒理論研究部門	81
 電子科学研究所	
生体分子デバイス研究分野	88
光電子ナノ材料研究分野	92
データ数理研究分野	96
 遺伝子病制御研究所	
分子生体防御分野	101
分子腫瘍分野	105
 物質・材料研究機構 (NIMS)	
界面エネルギー変換材料化学研究室	110
超伝導材料化学研究室	114
光機能材料化学研究室	118
ナノ組織化材料化学研究室	123



# 物理化学研究室

(現教員)

教授 村越 敬  
助教 福島 知宏 (平成 29 年 12 月着任)  
助教 南本 大穂  
助教 李 笑瑋  
助教 周 睿風 (国際連携機構 ISP 助教)

(研究概要)

当研究室では、ナノからメソスコピックのサイズ領域にある無機・有機複合材料を対象とし、物質に新しい機能を賦与・発現させる研究に取り組んでいます。

例えば、自由電子の集団運動である局在プラズモン励起特性に優れた金属ナノ構造を作製し、光電場勾配をナノ空間に形成させ、室温での選択的分子捕捉を可能とする技術の開発などを行っています (Figure (a))。また、金属ナノ構造の光学特性の精密制御を目指し、プラズモン励起状態の長寿命化を可能とする二次元格子構造を用い、電気化学酸化溶解に伴う光学特性の変調をその場観測することに初めて成功しました (Figure (b))。さらに界面におけるナノ構造と色素の間のプラズモニー励起子結合強度を電気化学的に変調することにも成功しました (Figure (c))。一方で、電極界面における水に着目し、グラフェン金属界面におけるプロトン透過特性や (Figure (d))、ナノ構造における水素発生をラマン散乱分光、走査型トンネル顕微鏡測定から、その場観測することで、界面における水の水和構造異常性に関する研究を進めています。

これらの知見を基に、化学エネルギー・光エネルギー、さらには熱や運動エネルギーを相互に自在変換することを可能とする新しいナノシステムの創出を進めています。

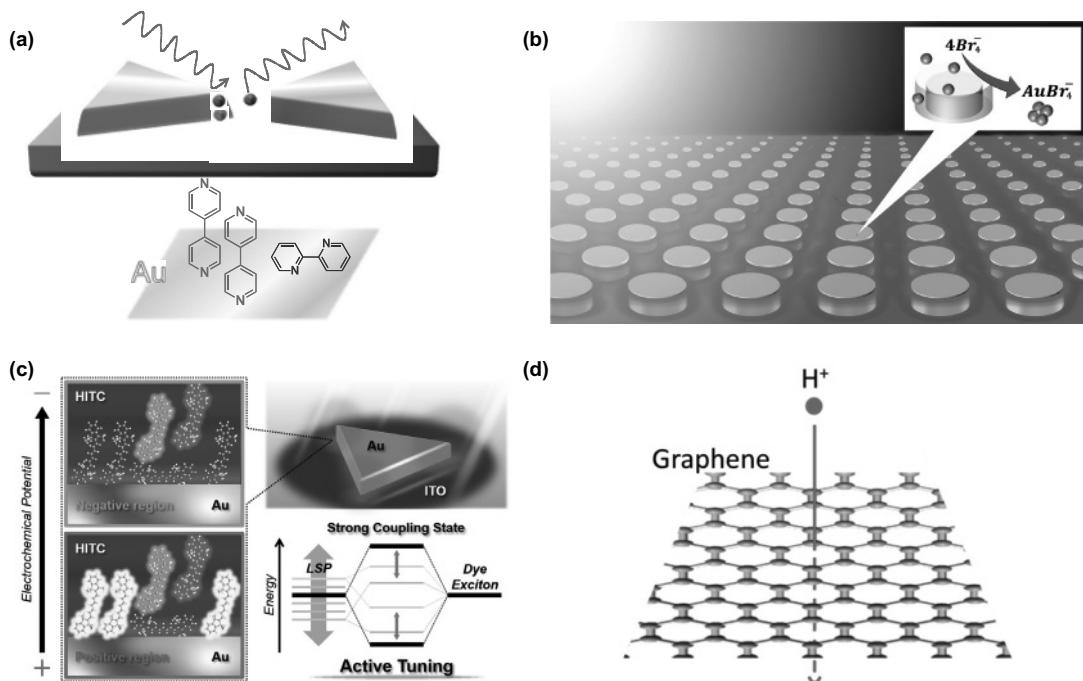


Figure (a) 金属ナノギャップでの選択的分子補足の概念図、(b) 二次元金属ナノ構造の光学特性変調の概念図、(c) 電気化学変調によるプラズモニー励起子強結合状態の制御、(d) 界面におけるプロトン透過異常性

## A. 原著論文

1. Highly Sensitive Detection of Organic Molecules on the Basis of a Poly(N-isopropylacrylamide) Microassembly Formed by Plasmonic Optical Trapping  
T. Shoji, D. Sugo, F. Nagasawa, K. Murakoshi, N. Kitamura, Y. Tsuboi  
*Anal. Chem.*, Vol. 89(1), 532-537 (2017).
2. Minor Impact of Ligand Shell Steric Profile on Colloidal Nanocarbon Catalysis  
S. B. Chu, T. Fukushima, and Y. Surendranath  
*Chem. Mater.*, Vol. 29(2), 495-498 (2017).
3. Synthesis, Structure, and Electrochemical Property of a Bimetallic Bis-2-pyridylidene Palladium Acetate Complex  
T. Yoshidomi, T. Fukushima, K. Itami, and Y. Segawa  
*Chem. Lett.*, Vol. 46(4), 587-590 (2017).
4. Catalytic Dehydrogenative C–H Imidation of Arenes Enabled by Photo-generated Hole Donation to Sulfonimide  
E. Ito, T. Fukushima, T. Kawakami, K. Murakami, and K. Itami  
*Chem.*, Vol. 2(3), 383-392 (2017).
5. In-situ Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Observation of Molecules Accelerating the Hydrogen Evolution Reaction  
Y. Yonezawa, H. Minamimoto, F. Nagasawa, M. Takase, S. Yasuda, and K. Murakoshi  
*J. Electroanal. Chem.*, Vol. 800, 7-12 (2017).
6. Electrochemical Control of Strong Coupling States between Localized Surface Plasmons and Molecule Excitons for Raman Enhancement  
H. Minamimoto, F. Kato, F. Nagasawa, M. Takase, and K. Murakoshi  
*Faraday Discuss.*, Vol. 205, 261-269 (2017).
7. Polymorphism of [6]Cycloparaphenylenes for Packing Structure-dependent Host–Guest Interaction  
T. Fukushima, H. Sakamoto, K. Tanaka, Y. Hijikata, S. Irle, and K. Itami  
*Chem. Lett.*, Vol. 46(6), 855-857 (2017).
8. Reversible Electrochemical Tuning of Optical Property of Single Au Nano-bridged Structure via Electrochemical Under Potential Deposition  
S. Oikawa, H. Minamimoto, and K. Murakoshi  
*Chem. Lett.*, 46(8), 1148-1150 (2017).
9. Plasmonic Optical Trapping of Nanometer-sized J-/H- Dye Aggregates as Explored by Fluorescence Microspectroscopy  
A. Mototsuji, T. Shoji, Y. Wakisaka, K. Murakoshi, H. Yao, and Y. Tsuboi  
*Opt. Expr.*, Vol. 25(12), 13617-13625 (2017).
10. Out-of-Plane Strain Induced in a Moire Superstructure of Monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> on Au(111)

- S. Yasuda, R. Takahashi, R. Osaka, R. Kumagai, Y. Miyata, S. Okada, Y. Hayamizu, and K. Murakoshi  
*Small*, Vol. 13(31), 1700748-1-1700748-8 (2017).
11. Molecular-Level Insights into Oxygen Reduction Catalysis by Graphite-Conjugated Active Sites  
N. D. Ricke, A. T. Murray , J. J. Shepherd, M. G. Welborn, T. Fukushima, T. Van Voorhis, and Y. Surendranath  
*ACS Catal.*, Vol. 7(11), 7680-7687 (2017).
12. Plasmon-Induced Selective Oxidation Reaction at Single-Walled Carbon Nanotubes  
S. Yasuda, T. Yoshii, S. Chiashi, S. Maruyama, and K. Murakoshi  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9(44), 38992-38998 (2017).
13. Nanoscale Control of Plasmon-active Metal Nanodimer Structures via Electrochemical Metal Dissolution Reaction  
S. Oikawa, H. Minamimoto, X. Li, and K. Murakoshi  
*Nanotechnol.*, Vol. 29(4), 045702 (2018).
14. Active Tuning of Strong Coupling States between Dye Excitons and Localized Surface Plasmons via Electrochemical Potential Control  
F. Kato, H. Minamimoto, F. Nagasawa, Y. Yamamoto, T. Itoh, and K. Murakoshi  
*ACS Photon.*, Vol. 5(3), 788-796 (2018).
15. Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement on Ligand Capped PbS Quantum Dots at Gap of Au Nanodimer  
X. Li, H. Minamimoto, and S. Yasuda,  
*Spectrochim. Acta A*, Vol. 197, 244–250 (2018).
16. Sensitive Raman Probe of Electronic Interaction between Monolayer Graphene and Substrate under Electrochemical Potential Control  
R. Zhou, S. Yasuda, H. Minamimoto, and K. Murakoshi  
*ACS Omega*, Vol. 3(2), 2322-2328 (2018).
17. Advantage of Semi-Ionic Bonding in Fluorine-Doped Carbon Materials for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media  
J. Kim, R. Zhou, K. Murakoshi, and S. Yasuda,  
*RSC Advances*, Vol. 8, 14152–14156 (2018).
18. Plasmonically Enhanced Electromotive Force of Narrow Band Gap Quantized PbS Dots Based Photovoltaics  
X. Li, P. D. McNaughton, P. O'Brien, H. Minamimoto, and K. Murakoshi,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/C8CP00767E
19. Electrochemical Fine Tuning of Plasmonic Property for Au Lattice Structures  
H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Hayashi, A. Shibasaki, X. Li, and K. Murakoshi  
*J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01495

## B. 総説・解説・その他

1. Plasmonic Field Focused to Molecular Size  
H. Minamimoto, S. Oikawa, X. Li, and K. Murakoshi  
*ChemNanoMat*, Vol. 3(12), 843-856 (2017).
2. 電気化学 Cu 単原子層修飾手法を用いた Au ナノニ量体構造の光学特性可逆制御  
及川 隼平, 南本 大穂, 村越 敬  
*ナノ学会会報*, Vol. 16(1), 15-18 (2017).
3. ラマン分光法によるプラズモニック光電変換系における電荷移動過程評価  
安田 健介, 李 笑瑋, 南本 大穂, 周 睿風, 保田 諭, 村越 敬  
*ナノ学会会報*, Vol. 16(1), 31-34 (2017).
4. 研究における基礎と展開  
村越 敬  
*光学* (巻頭言) , Vol. 471, 1 (2017).
5. Landscape of Research Areas for Zeolites and Metal-Organic Frameworks Using Computational Classification Based on Citation Networks  
T. Ogawa, K. Iyoki, T. Fukushima, and Y. Kajikawa  
*Materials*, Vol. 10(12), 1428 (2017).

## C. 著書

1. カーボンが貴金属を代替する  
村越 敬, 保田 諭  
藤田静雄, カーボンが創る未来社会 一種類の元素の様々な構造に支えられて, pp. 5-19,  
丸善出版, 東京都 (2017).

## D. 招待講演

1. Observation of Plasmon-Induced Water Oxidation and Reduction Reactions by in-Situ Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering  
K. Murakoshi  
*231st ECS Meetings*, 2017.5.28-6.2, New Orleans, United States of America.
2. In-Situ Raman Observation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube to Monitor Highly Localized Plasmon-Induced Reaction  
K. Murakoshi  
*231st ECS Meetings*, 2017.5.28-6.2, New Orleans, United States of America.
3. Raman Observation of Monolayer Graphene on Various Substrates under Electrochemical Potential Control

K. Murakoshi  
*The 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy*, 2017.6.11-6.15,  
Victoria, Canada.

4. Room Temperature Molecule Manipulation by Localized Surface Plasmon Resonance at Electrified Interfaces  
K. Murakoshi  
*Plasmonically-Powered Processes, Gordon Research Conference*, 2017.6.25-30, Hong Kong,  
China.
5. Fine Tuning of Plasmonic Properties for Au Nano-Structures by Electrochemical Metal Dissolution/Deposition  
H. Minamimoto, S. Oikawa, and K. Murakoshi  
*The 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics*,  
2017.7.25-28, Seoul, Korea.
6. Observation of Isotopic Effect on Hydrogen Evolution Process using In-situ Electrochemical Surface Enhanced Raman Scattering  
H. Minamimoto, and K. Murakoshi  
*The 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics*,  
2017.7.25-7.28, Seoul, Korea.
7. In-situ Electrochemical Raman Spectroscopy for the Determination of the Fermi Level in Monolayer Graphene  
K. Murakoshi  
*6th Asian Spectroscopy Conference*, 2017.9.3-6, Hsinchu, Taiwan.
8. Characteristic Intermediates at Plasmonic Oxygen Evolution from Water  
K. Murakoshi  
*ACS Publications Symposium -Innovation in Energy Conversion-*, 2017.9.24-26, Dalian, China.
9. 光圧を極める：光圧による室温单分子捕捉に向けて  
村越 敬  
新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」領域第2回公開シンポジウム,  
2018.1.22-1.23, 豊中市, 日本.
10. Possibility for Room-temperature Molecular Manipulation at Electrified Interfaces  
K. Murakoshi  
日本化学会第 98 春季年会 「光によるナノ物質の力学操作を通じた物質機能創生」,  
2018.3.20-3.23, 船橋市, 日本.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

村越 敬  
新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」(分担)：  
「光圧を極める：分子操作の極限化と光制御によるマクロ化」

南本 大穂  
若手研究 B (代表) :  
「局在プラズモンによる分子制御技術の創出」

#### F. 受賞関係

及川 隼平  
ナノ学会第 15 回大会 ポスター賞 (2017.5.11)  
「電気化学 Au ナノ構造制御と顕微散乱分光評価」

第 33 回ライラックセミナー ライラックポスター賞 (2017.6.11)  
「Au 二量体ナノ構造間隙の電気化学制御」

2017 年光化学討論会 2017 年光化学討論会優秀学生発表賞 (2017.9.5)  
「Electrochemical tuning of gap distance of Au Nanodimer in a single nm scale」

安田 健介  
ナノ学会第 15 回大会 ポスター賞(2017.5.11)  
「ラマン分光法によるプラズモニック光電変換系における電荷移動過程評価」

中島 浩司  
第 28 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会 奨励賞 (2017.12.1)  
「顕微ラマン分光による  $\gamma$  線暴露 YSZ の結晶構造評価」

鈴木 慎哉  
ナノ学会第 16 回大会 ポスター賞 (2018.5.11)  
「グラフェンプラズモニック光電変換系の界面電子構造評価」

林 峻大  
ナノ学会第 16 回大会 ポスター賞 (2018.5.11)  
「電気化学的アプローチによる二次元格子構造体の光学特性制御」

南本 大穂  
ナノ学会第 16 回大会 Nanoscale Horizons Award (2018.5.11)  
「高次モードプラズモン誘起による電子移動反応」

# 量子化学研究室

(現教員)

教授	武次 徹也	
教授	前田 理	(平成 29 年 4 月 昇任、平成 30 年 4 月より理論化学研究室 教授)
講師	小林 正人	(平成 29 年 7 月 昇任)
助教	岩佐 豪	
助教	高 敏	
助教	原渕 祐	(平成 29 年 12 月 着任、平成 30 年 4 月より理論化学研究室 助教)
特任助教	赤間 知子	
特任助教	齊田 謙一郎	(平成 30 年 4 月より理論化学研究室 特任助教)

量子化学研究室では、計算機を用いた化学現象の解明を目指して研究を進めている。**(I) 第一原理ダイナミクス手法**、**(II) 反応経路自動探索法**、**(III) 電子状態計算手法**、**(IV) 光物理化学計算手法**、といった、様々な計算・シミュレーション手法の開発を推進するとともに、これらを、**(A) 触媒反応**、**(B) 気相反応**、**(C) 発光材料特性**、**(D) 生体分子**、などの理解や設計に応用している。平成 29 年度の成果を一部紹介する。まず、第一原理ダイナミクスの軌跡をグローバル反応経路地図 (GRRM) に射影する方法を開発し、固有反応座標 (IRC) に沿わない動的な反応経路の解析を可能とした(図 1)。また、気相反応の GRRM に基づいて反応の実効的速度定数を求める速度定数行列縮約法を拡張し、速度式の時間発展を解くことなく単分子分解反応の分岐比を求める成功した(図 2)。大規模系の量子化学計算手法として開発を行ってきた分割統治 (DC) 法に関して、DC 法により導入される誤差を自動的に制御する方法を開発した(図 3)。これまで NIMS の魚崎フェローと展開してきた窒化ホウ素 (h-BN) /金表面の触媒としての利用研究では、金微粒子を担持することにより、酸素還元反応をさらに活性化できることを明らかにした(図 4)。



図 1. IRC を超えた動的反応経路解析

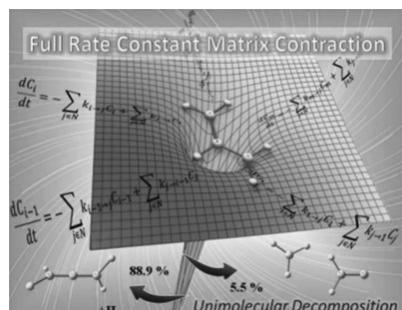


図 2. 単分子分解反応の分岐比を求める速度定数行列完全縮約法の開発

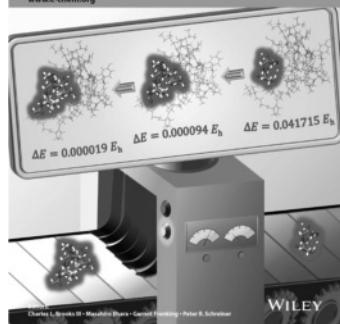


図 3. 誤差を自動的に見積もって制御する DC 法の開発

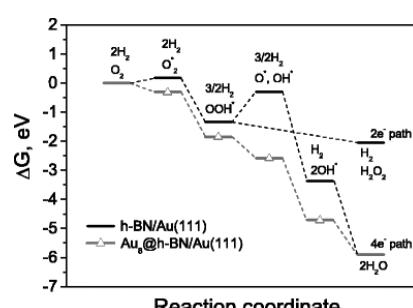


図 4. 金クラスターを担持した h-BN/Au による酸素還元反応

## A. 原著論文

1. Atomically Thin Hexagonal Boron Nitride Nanofilm for Cu Protection: The Importance of Film Perfection  
M. H. Khan, S. S. Jamali, A. Lyalin, P. J. Molino, L. Jiang, H. K. Liu, T. Taketsugu, and Z. Huang  
*Adv. Mater.*, Vol. 29, 1603937 (2017).
2. Full Rate Constant Matrix Contraction Method for Obtaining Branching Ratio of Unimolecular Decomposition  
Y. Sumiya, T. Taketsugu, and S. Maeda  
*J. Comput. Chem.*, Vol. 38, 101-109 (2017).
3. Isomerization in Gold Clusters upon O<sub>2</sub> Adsorption  
M. Gao, D. Horita, Y. Ono, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, 2661-2668 (2017).
4. Interface Effects in Hydrogen Elimination Reaction from Isopropanol by Ni13 Cluster on θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010) Surface  
A. Lyalin, K. Shimizu, and T. Taketsugu  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, 3488-3495 (2017).
5. Two-Dimensional Corrugated Porous Carbon-, Nitrogen-Framework/Metal Heterojunction for Efficient Multi-Electron Transfer Processes with Controlled Kinetics  
K. Sakaushi, A. Lyalin, S. Tominaka, T. Taketsugu, and K. Uosaki  
*ACS Nano*, Vol. 11, 1770-1779 (2017).
6. Combined Gradient Projection / Single Component Artificial Force Induced Reaction (GP/SC-AFIR) Method for an Efficient Search of Minimum Energy Conical Intersection (MECI) Geometries  
Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda  
*Chem. Phys. Lett.*, Vol. 674, 141-145 (2017).
7. Transition-Metal-Free Boryl Substitution using Silylboranes and Alkoxy Bases  
E. Yamamoto, S. Maeda, T. Taketsugu, and H. Ito  
*Synlett*, Vol. 28, 1258-1267 (2017).
8. Exploring the Full Catalytic Cycle of Rhodium(I)BINAP-Catalysed Isomerisation of Allylic Amines: A Graph Theory Approach for Path Optimisation  
T. Yoshimura, S. Maeda, T. Taketsugu, M. Sawamura, K. Morokuma, and S. Mori  
*Chem. Sci.*, Vol. 8, 4475–4488 (2017).
9. A Designer Ligand Field for Blue-green Luminescence of Organoeuropium(II) Sandwich Complexes with Cyclononatetraenyl Ligands  
K. Kawasaki, R. Sugiyama, T. Tsuji, T. Iwasa, H. Tsunoyama, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, and A. Nakajima  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 6557-6560 (2017).

10. Autocatalytic Cycle in Autoxidation of Triethylborane  
R. Uematsu, C. Saka, Y. Sumiya, T. Ichino, T. Taketsugu, and S. Maeda  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 7302-7305 (2017).
11. Luminescent Mechanochromic 9-Anthryl Gold(I) Isocyanide Complex with an Emission Maximum at 900 nm after Mechanical Stimulation  
T. Seki, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu, and H. Ito  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 6514–6517 (2017).
12. Global Search for Low-Lying Crystal Structures Using the Artificial Force Induced Reaction Method: A Case Study on Carbon  
M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda  
*Phys. Rev. B*, Vol. 95, 184110 (2017).
13. Multistructural Microiteration Technique for Geometry Optimization and Reaction Path Calculation in Large Systems  
K. Suzuki, K. Morokuma, and S. Maeda  
*J. Comput. Chem.*, Vol. 38, 2213-2221 (2017).
14. Solvent Effect on the Excited-State Double Proton Transfer Mechanism in 7-Azaindole Dimer: A TDDFT Study with Polarizable Continuum Model  
X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 19, 23289-23301 (2017).
15. Excess Charge Driven Dissociative Hydrogen Adsorption on  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$   
X. Song, M. R. Fagiani, S. Debnath, M. Gao, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Gewinner, W. Schöllkopf, K. R. Asmis, and A. Lyalin  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 19, 23154-23161 (2017).
16. Development of Integrated Dry–Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of  $\text{M@Si}_{16}$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  and  $\text{Ta}$ )  
H. Tsunoyama, H. Akatsuka, M. Shibuta, T. Iwasa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, and A. Nakajima  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, 20507-20516 (2017).
17. Enhanced Luminescence of Asymmetrical Seven-coordinate  $\text{Eu}^{III}$  Complexes Including LMCT Perturbation  
K. Yanagisawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, T. Seki, T. Akama, M. Kobayashi, T. Taketsugu, H. Ito, K. Fushimi, and Y. Hasegawa  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 2017, 3843-3848 (2017).
18. Optical readout of hydrogen storage in films of Au and Pd  
Y. Nishijima, S. Shimizu, K. Kurihara, Y. Hashimoto, H. Takahashi, A. Balčytis, G. Seniutinas, S. Okazaki, J. Juodkazytė, T. Iwasa, T. Taketsugu, Y. Tominaga, and S. Juodkazis  
*Opt. Express*, Vol. 25, 24081-24092 (2017).

19. Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Small Gold Cluster on h-BN/Au(111) Support  
A. Lyalin, K. Uosaki, and T. Taketsugu  
*Electrocatalysis*, Vol. 9, 182-188 (2018).
20. Fundamental Peak Disappears upon Binding of Noble Gas: A Case of Vibrational Spectrum of PtCO in Argon Matrix  
Y. Ono, K. Yagi, T. Takayanagi, and T. Taketsugu  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 3296-3302 (2018).
21. Implementation and Performance of the Artificial Force Induced Reaction Method in the GRRM17 Program  
S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, and Y. Ono  
*J. Comput. Chem.*, Vol. 39, 233-251 (2018).
22. Theoretical Study of Initial Reactions of Amine  $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{(3-n)}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) with Ozone  
A. Furuhama, T. Imamura, S. Maeda, and T. Taketsugu  
*Chem. Phys. Lett.*, Vol. 692, 111-116 (2018).
23. Analyses of Trajectory On-the-fly Based on the Global Reaction Route Map  
T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 1364-1372 (2018).
24. Twist of C=C Bond Plays a Crucial Role for Quenching of AIE-Active Tetraphenylethene Derivatives in Solution  
K. Kokado, T. Machida, T. Iwasa, T. Taketsugu, and K. Sada  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, 245-251 (2018).
25. Automated Error Control in Divide-and-Conquer Self-Consistent Field Calculations  
M. Kobayashi, T. Fujimori, and T. Taketsugu  
*J. Comput. Chem.*, Vol. 39, 909-916 (2018).
26. All-Electron Relativistic Computations on the Low-Lying Electronic States, Bond Length, and Vibrational Frequency of CeF Diatomic Molecule with Spin-Orbit Coupling Effects  
Y. Kondo, M. Kobayashi, T. Akama, T. Noro, and T. Taketsugu  
*J. Comput. Chem.*, Vol. 39, 964-972 (2018).
27. Global Reaction Route Mapping for Surface Adsorbed Molecules: A Case Study for H<sub>2</sub>O on Cu(111) Surface  
S. Maeda, K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi, and K. Saita  
*Chem. Lett.*, Vol. 47, 396-399 (2018).
28. Synthesis of Armchair Graphene Nanoribbons from the 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthracene Molecules on Ag(111): The Role of Organometallic Intermediates  
K. A. Simonov, A. V. Generalov, A. S. Vinogradov, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, C. McGuinness, T. Taketsugu, A. Lyalin, N. Mårtensson, and A. B. Preobrajenski  
*Sci. Rep.*, Vol. 8, 3506 (2018).

29. Time-Dependent Density Functional Theory Study on Higher Low-Lying Excited States of  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}^-$   
M. Ebina, T. Iwasa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, 4097-4104 (2018).
30. Exploring Radiative and Nonradiative Decay Paths in Indole, Isoindole, Quinoline, and Isoquinoline  
Y. Harabuchi, K. Saita, and S. Maeda  
*Photochem. Photobiol. Sci.*, Vol. 17, 315-322 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. 反応経路自動探索法の触媒反応への展開  
前田 理、原渕 祐、斎田 謙一郎  
*触媒*, Vol. 59, pp. 201-206 (2017).
2. 触媒・表面吸着系計算へのインフォマティクス応用事例  
小林 正人  
*化学工業*, Vol. 69, pp. 27-32 (2018).

## C. 著書

1. 大規模量子化学計算  
小林 正人  
*計算科学のための HPC 技術 2*, 下司 雅章 (編), pp. 205-238, 大阪大学出版会, 大阪 (2017).
2. Ab Initio Molecular Dynamics Study on Photoisomerization Reactions: Applications to Azobenzene and Stilbene  
T. Taketsugu and Y. Harabuchi  
*Frontiers of Quantum Chemistry* (Springer Singapore), ed. M. J. Wojcik, H. Nakatsuji, B. Kirtman, and Y. Ozaki, pp. 431-453 (2017).

## D. 招待講演

1. 反応経路自動探索法の開発とその高度汎用化へ向けて  
前田 理  
北大-NIMS ジョイントシンポジウム, 2017.4.21, 札幌.
2. Theoretical Design of Sustainable Nanocatalysts for Energy and Environment Related Applications  
Andrey Lyalin  
*Lecture at the Department of Chemistry, Fudan University*, 2017.6.6, Fudan.

3. Exploring Adiabatic and Nonadiabatic Pathways for Understanding and Designing Chemical Reactions  
Satoshi Maeda  
*33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, 2017.6.7-9, Nagoya.
4. Theoretical approach to reaction-path bifurcation  
Tetsuya Taketsugu  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.8-10, Ho Chi Minh, Vietnam.
5. Analyzing Quantum Chemical Calculation Results with Informatics Techniques: Toward Application to Catalyst Development  
Masato Kobayashi  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.8-10, Ho Chi Minh, Vietnam.
6. Theoretical Spectroscopy beyond the Dipole Approximation  
Takeshi Iwasa  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.8-10, Ho Chi Minh, Vietnam.
7. A Hidden Feature in Static Intrinsic Reaction Coordinate Analysis: Bifurcation  
Tetsuya Taketsugu  
*3rd Japan-Thai workshop on Theoretical and Computational Chemistry 2017*, 2017.7.14-15, Yokohama.
8. Automated Search for Nonradiative Pathways in Molecules and Organometallic Complexes  
Satoshi Maeda  
*The 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017)*, 2017.7.16-21, Strasbourg, France.
9. Computational Approach to Design of Non-Platinum Catalyst for Oxygen Reduction Reaction: Boron Nitride with Gold  
Tetsuya Taketsugu  
*The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21)*, 2017.8.3-4, Pathum Thani, Thailand.
10. Reactivity of Gold Clusters in the Regime of Structural Fluxionality  
Min Gao  
*The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21)*, 2017.8.3-4, Pathum Thani, Thailand.
11. Artificial Force Induced Reaction (AFIR) Method for Automated Search of Adiabatic and Nonadiabatic Pathways  
Satoshi Maeda  
*The 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2017)*, 2017.8.27-9.1, Munich, Germany.

12. 汎用元素ナノ触媒による NO 解離反応の理論研究  
岩佐 豪  
*次世代ESICB セミナー2017-2, 2017.10.3, 京都.*
13. Ab Initio Global Reaction Route Mapping in Thermal and Photochemical Reactions  
Satoshi Maeda  
*CPMD2017 Workshop, 2017.10.18-20, Tsukuba.*
14. 人工力誘起反応法の GRRM プログラムへの実装とその応用  
前田 理  
*IQCE 講演会 2017 「量子化学で探る化学の最先端」, 2017.10.21, 東京.*
15. 光反応の反応経路自動探索：内部転換・項間交差・蛍光・りん光過程の理論解析  
原渕 祐  
*IQCE 講演会 2017 「量子化学で探る化学の最先端」, 2017.10.21, 東京.*
16. Theoretical Study of Structure-Dependent Catalytic Activity of Gold Clusters  
Min Gao  
*The 12th Jiangxing University-Nanjing University-Hokkaido University-NIMS Joint Symposium, 2017.10.26-29, Shanghai, China.*
17. Theoretical Suggestion and Experimental Proof for Novel Catalyst: Boron Nitride with Gold  
Tetsuya Taketsugu  
*The 2017 International Conference on Functional Carbons (ICFC), 2017.11.1-4, Taipei, Taiwan.*
18. 銅クラスターによる NO 解離反応の触媒活性：反応経路自動探索法とデータ科学手法の応用  
岩佐 豪  
*PCoMS シンポジウム&計算物質科学スパコン共用事業報告会 2017, 2017.11.9-10, 仙台.*
19. Theoretical Study of Structure-Dependent Catalytic Activity of Gold Clusters  
高 敏  
*概算要求特別経費「次世代省エネを指向した強発光性の希土類錯体ポリマー開発」研究会 2017, 2017.11.14, 札幌.*
20. Functionalization of Inert Materials for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions  
Andrey Lyalin  
*北大理論化学研究会：実践理論化学の最前線, 2017.11.16-17, 札幌.*
21. 解離性再結合反応の第一原理分子動力学シミュレーション  
武次 徹也  
*宇宙生命計算科学連携拠点第3回ワークショップ, 2017.11.20-21, つくば.*
22. 反応経路探索とインフォマティクスを援用した触媒の理論研究  
小林 正人  
*ポスト「京」重点課題5「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」第4回公開シンポジウム, 2017.12.11-12, 神戸.*

23. 隠れた反応経路 - 固有反応座標を超えて  
武次 徹也  
化学科主催研究会「お茶の水女子大学の理論化学と計算化学」, 2017.12.23, 東京.
24. 元素戦略にもとづく触媒開発研究：理論計算と実験実証のインタープレイ  
武次 徹也  
スーパーコンピュータワークショッピング2017「機能性材料設計への最新の計算科学アプローチ」, 2018.1.23-24, 岡崎.
25. Theoretically Inspired New Catalyst: Boron Nitride with Gold  
Tetsuya Taketsugu  
*2018 Mesilla Chemistry Workshop on Interplay between Theory and Experiment in Nanocatalysis*, 2018.2.4-6, Mesilla, USA.
26. 反応経路探索とインフォマティクスを援用した触媒の理論研究  
小林 正人  
第5回材料系ワークショッピング～第一原理計算とインフォマティクス～, 2018.2.13, 東京.
27. 量子化学研究の最新の展開：振動状態理論・反応経路網・ダイナミクス  
武次 徹也  
2017年度「物質階層原理研究」研究報告会, 2018.2.13-14, 和光.
28. 理論計算による未知触媒開発と未知反応機構解明  
武次 徹也  
計算材料学センターセミナーシリーズ スパコンプロフェッショナル No.11, 2018.2.23, 仙台.
29. Theoretical Study of Reactivity of Gold Clusters: Structural Effects and Support Effects  
Tetsuya Taketsugu  
*APS March Meeting "Nano and sub-nano clusters as the smallest and highly-tunable interfaces"*, 2018.3.5-9, Los Angeles, USA.
30. Theoretical Study on the Geometry and Size Effect on the Catalytic Activity of Gold Clusters  
Min Gao  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2018*, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia.
31. Theoretical Study of Decay Paths in Photoreactions Based on Automated Exploration of Minimum Energy Conical Intersection and Seam of Crossing Geometries  
Yu Harabuchi  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2018*, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia.

32. Theoretical Study on Photoreactivity and Phosphorescence Capabilities: Systematic Search of Intersystem Crossing Pathways  
Kenichiro Saita  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2018*, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia.
33. 反応経路探索とインフォマティクス：触媒・表面吸着系計算への応用  
小林 正人  
ワークショッピング『データ科学との融合による化学の新展開』, 2018.3.13-14, 生駒.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

- 武次 徹也  
文部科学省・委託事業「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」（主任研究者）（代表 田中庸裕）：  
「実験と理論計算科学のインターフェイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」  
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出（ACT-C）」（主たる共同研究者）（代表 澤村正也）：  
「量子シミュレーションに基づく C-H 結合不斉官能基化触媒の開発」  
文部科学省・委託事業「ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発」（サブ課題実施者）（代表 岡崎進）：  
「エネルギーの高効率な創出、変換・貯蔵、利用の新規基盤技術の開発」  
基盤研究（B）特設分野研究（代表）：  
「経路分岐概念の反応経路地図への導入と反応制御の試み」  
文部科学省・概算要求特別経費（分担）（代表 長谷川靖哉）：  
「次世代省エネを指向した強発光性の希土類錯体ポリマー開発」  
前田 理  
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」（代表）：  
「反応経路自動探索法を基盤とする化学反応の理論設計技術」  
非営利活動法人量子化学探索研究所研究助成（分担）：  
「桂皮酸メチル誘導体のトランス→シス異性体を含む励起状態無輻射緩和過程の研究」  
小林 正人  
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）：  
「化学反応における多元系のシナジー効果の評価と触媒探索への応用」  
基盤研究（C）（代表）：  
「大規模複雑電子構造系の遷移状態・電子励起状態計算法の確立と生体反応への応用」

- 岩佐 豪  
若手研究 (B) (代表) :  
「多重極相互作用を取り込んだ近接場光励起のための第一原理分子動力学法の構築」
- 高 敏  
若手研究 (B) (代表) :  
「Large range functionalization of h-BN monolayer by Carbon doping」
- 原渕 祐  
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」(代表) :  
「円錐交差データベースに基づく蛍光分子自動設計法の開発」
- 赤間 知子  
若手研究 (B) (代表) :  
「演算子変換による効率的で汎用的な新奇時間発展法の開発：3 項間漸化式法」
- 住谷 陽輔  
特別研究員奨励費 (代表) :  
「複雑反応経路網に適用し得る速度解析法の開発」

#### F. 受賞関係

- 前田 理  
北海道大学研究総長賞奨励賞(2018.3.15)
- 高木 牧人  
Best Poster Award, CPMD Workshop 2017 (2017.10.18-20)  
“Exhaustive search for carbon crystal structures by artificial force induced reaction method”
- 恒川 佳諒  
北海道大学クラーク賞(2018.3.22)

# 構造化学研究室

(現教員)

教授 石森 浩一郎  
准教授 内田 豪  
助 教 竹内 浩  
助 教 斎尾 智英  
特任助教 北原 圭

(研究概要)

構造化学研究室では、種々の分光学的手法を用いて生体関連物質、特に金属イオンを含むタンパク質や分子シャペロンの構造機能相關の分子機構の解明や、進化的計算によるクラスターと off-lattice タンパク質モデルの構造に関する研究、タンパク質合成に関する研究などを行っている。

(1) 金属イオンを含むタンパク質は生命維持に必要な多くの過程において重要な働きを担っており、その精妙な機能発現機構を人工的に制御、設計することは生命現象の分子論的理 解だけではなく、タンパク質を用いた新規な反応系の開発や創薬への応用等にもその指針を与える。現在、生体内の金属イオンの恒常性を維持するための制御因子、酸素呼吸に必須な電子伝達タンパク質など重要な生体反応を担うタンパク質の構造と機能、生体内における金属タンパク質の生成機構、およびタンパク質分子の動的挙動について、高分解能溶液 NMR 装置による多核多次元 NMR 測定や種々の励起波長によるレーザー共鳴ラマン分光、独自に開発した時分割測定可能な高圧分光システムなど多様な分光学的手法を応用することで、その分子機構の解明を試みている。さらに、このような金属タンパク質の構造や機能発現の分子機構を理解することで、その人工的な制御を実現し、高機能な新規タンパク質の設計と創製を目指している。

分子シャペロンはタンパク質の折りたたみや輸送など翻訳後のタンパク質の成熟の過程を助ける生体分子であり、基質タンパク質とのダイナミックな相互作用により機能する。我々は常磁性プローブを用いた NMR 手法の開発に取り組むとともに、それを活用した構造解析・ダイナミクス解析により、分子シャペロンの作用機序解明を目指す。また、生体内で mRNA の遺伝暗号を解読し、アミノ酸を重合させる反応を司るリボソームについて、その主要構成分子であるリボソーム RNA に対する独自の変異体作成技術を用いた機能解析を行っている。



図 1. クライオプローブ装着  
600MHz NMR

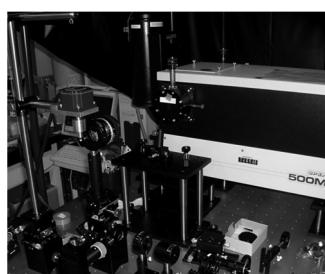


図 2. 共鳴ラマン測定装置



図 3. 電子伝達タンパク質シトクロム c

(2) 複雑なエネルギー表面を持つ分子クラスター やタンパク質について、その最安定構造を検索する手法を開発した。この大域的構造最適化法を応用し、クラスター サイズが 30~50 の分子クラスターについて研究を行った。二酸化炭素クラスター・水クラスターについては、既報の最安定構造よりもエネルギーの低い構造を新たに検出することができた。分子クラスターの構造に関する構成原理の知見をさらに得るために、種々のクラスターの構造を計算している。

## A. 原著論文

1. Energetic Basis on Interactions Between Ferredoxin and Ferredoxin NADP<sup>+</sup> Reductase at Varying Physiological Conditions  
M. Kinoshita, J. Y. Kim, S. Kume, Y. Lin, K. H. Mok, Y. Kataoka, K. Ishimori, N. Markova, G. Kurisu, T. Hase, and Y. H. Lee  
*Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 482, 909-915 (2017).
2. Dual Role of the Active-Center Cysteine in Human Peroxiredoxin 1: Peroxidase Activity and Heme Binding  
Y. Watanabe, K. Ishimori, and T. Uchida  
*Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 483, 930-935 (2017).
3. Structural Iron Chelators Inhibit the Heme-Degradation Reaction by HutZ from *Vibrio cholerae*  
N. Dojun, Y. Sekine, K. Ishimori, and T. Uchida  
*Dalton Trans.*, Vol. 46, 5147-5150 (2017).
4. The Iron Chaperone Protein CyaY from *Vibrio cholerae* Is a Heme-Binding Protein  
T. Uchida, N. Kobayashi, S. Muneta, and K. Ishimori  
*Biochemistry*, Vol. 56, 2425-2434 (2017).
5. Two Perturbations for Geometry Optimization of Off-Lattice Bead Protein Models  
H. Takeuchi  
*Mol. Inf.*, Vol. 36, 1600096 (2017).
6. HmuS from *Yersinia pseudotuberculosis* Is a Non-Canonical Heme-Degrading Enzyme to Acquire Iron from Heme  
M. Onzuka, Y. Sekine, T. Uchida, K. Ishimori, and S. Ozaki  
*Biochim. Biophys. Acta.*, Vol. 1861, 1870-1878 (2017).
7. Heme Proximal Hydrogen Bonding between His170 and Asp132 Plays an Essential Role in the Heme Degradation Reaction of HutZ from *Vibrio cholerae*  
T. Uchida, N. Dojun, Y. Sekine, and K. Ishimori  
*Biochemistry*, Vol. 56, 2723-2734 (2017).
8. Reaction Intermediates in the Heme Degradation Reaction by HutZ from *Vibrio cholerae*  
T. Uchida, Y. Sekine, N. Dojun, A. Lewis-Ballester, I. Ishigami, T. Matsui, S.R. Yeh, and K. Ishimori  
*Dalton Trans.*, Vol. 46, 8104-8109 (2017).
9. Comparative RNA Function Analysis Reveals High Functional Similarity between Distantly Related Bacterial 16 S rRNAs  
M. Tsukuda, K. Kitahara, and K. Miyazaki  
*Sci. Rep.*, Vol. 7, 9993 (2017).

10. Heme Binding to Porphobilinogen Deaminase from *Vibrio cholerae* Decelerates the Formation of 1-Hydroxymethylbilane  
T. Uchida, T. Funamizu, M. Chen, Y. Tanaka, and K. Ishimori  
*ACS Chem. Biol.*, Vol. 13, 750-760 (2018).
11. Redox-Dependent Axial Ligand Replacement and Its Functional Significance in Heme-Bound Iron Regulatory Proteins  
M. Ogura, R. Endo, H. Ishikawa, Y. Takeda, T. Uchida, K. Iwai, K. Kobayashi, and K. Ishimori  
*J. Inorg. Biochem.*, Vol. 182, 238-248 (2018).
12. Polyethylene Glycol Promotes Autoxidation of Cytochrome *c*  
W. Sato, T. Uchida, T. Saio, and K. Ishimori  
*Biochim. Biophys. Acta.*, Vol. 1862, 1339-1349 (2018).
13. Functional Metagenomic Approach to Identify Overlooked Antibiotic Resistance Mutations in Bacterial rRNA  
K. Miyazaki and K. Kitahara  
*Sci. Rep.*, Vol. 8, 5179 (2018).
14. Oligomerization of a Molecular Chaperone Modulates Its Activity  
T. Saio, S. Kawagoe, K. Ishimori, and C.G. Kalodimos  
*eLife*, Vol. 7, e35731 (2018).

### C. 著書

1. Non-haem Iron-Based Sensors of Reactive Oxygen and Nitrogen Species  
K. Ishimori, and D. Nam  
*Gas Sensing in Cells*, Ed. S. Aono, Chapter 6, 179-218, Royal Society of Chemistry, London, UK (2017).
2. NMR Structural Biology Using Paramagnetic Lanthanide Probe  
T. Saio, and F. Inagaki  
*Experimental approaches of NMR spectroscopy -Methodology and application to life science and materials science-*, Eds. A. Naito, Chapter 8, 227-252, Springer Singapore, Singapore (2017).
3. Constructing Mutant Ribosomes Containing Mutant Ribosomal RNAs  
K. Kitahara, and K. Miyazaki  
*Applied RNA Bioscience*, Eds. S. Masuda and S. Izawa, Chapter 2, 17-32, Springer Singapore, Singapore (2018).

## D. 招待講演

1. Structural and Functional Significance of Heme Binding in Iron Regulatory Proteins  
Koichiro Ishimori  
*6<sup>th</sup> Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry*, 2017.5.23-27, Parry Sound, Canada.
2. Structural and Functional Characterization of Electron Transfer Complex Between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase  
Koichiro Ishimori  
*231<sup>st</sup> ECS Meeting*, 2017.5.28-6.1, New Orleans, USA.
3. Functional and Structural Characterization of Heme Binding in Heme-regulated Proteins  
Koichiro Ishimori  
*第17回日本蛋白質科学会年会*, 2017.6.20-22, 仙台.
4. Electron Transfer Mechanism in a Protein Complex: Structural and Functional Characterization of a Key Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase in Respiratory Chain  
Koichiro Ishimori  
*2017 CSE Summer School*, 2017.7.29-30, 南幌.
5. Heme Uptake Proteins from Pathogenic *Vibrio cholerae*  
Takeshi Uchida  
*International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018*, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia.
6. Exploring Conformational Equilibria of a Multi-Domain Protein MurD by Paramagnetic Lanthanide Probe in NMR and EPR  
Tomohide Saio, Soya Hiramatsu, Mizue Asada, Shunpei Takishita, Toshikazu Nakamura, Koichiro Ishimori  
*第17回日本蛋白質科学会年会*, 2017.6.21, 仙台.
7. NMR によるトリガーファクターシャペロンの動的構造解析  
齋尾 智英  
*2017 年光化学討論会 共催シンポジウム 最先端光計測とライフサイエンスの近未来 - Bio. Phys. Chem. 三重点の探索 -*, 2017.9.6, 仙台.
8. 高分解能 NMR によって明らかにするトリガーファクターシャペロンの作用機序  
齋尾 智英  
*NMR 共用プラットフォームシンポジウム*, 2017.8.2, 横浜.
9. NMR と MALS によるシャペロンタンパク質の立体構造解析  
齋尾 智英  
*北海道大学ソフトマター機器 共用ユニット & 昭光サイエンス株式会社 合同セミナー ~光散乱法を用いた合成及び生体高分子のキャラクタリゼーション~*, 2017.9.28, 札幌.

10. Ribosomal RNA Approach for Investigating the Network of Life  
Kei Kitahara  
*The 13th Nanjing University-Hokkaido University-NIMS-Jiaxing University Joint symposium*,  
2017.10.27, Bojin-Wan, Jiaxing, China.
11. Systematic Mutagenesis of Bacterial Ribosomal RNAs for Investigating Ribosome Function  
Kei Kitahara  
*BIOTEC-HU-AIST Joint Symposium 2018*, 2018.3.29, Thailand Science Park, Thailand.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4-2018.3）

- 石森 浩一郎  
基盤研究(B) (代表)：  
「ミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達複合体の動的構造解析と電子伝達制御機構の解明」
- 内田 肇  
基盤研究(C) (代表)：  
「病原菌に特徴的な鉄の取り込みタンパク質に着目した新規な抗菌剤の開発」
- 基盤研究(B) (分担)：  
「ミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達複合体の動的構造解析と電子伝達制御機構の解明」
- 齋尾 智英  
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」(代表)：  
「過渡的複合体を介したシャペロンネットワークの分子機構解明」
- 新学術領域研究（研究領域提案型）(代表)：  
「NMR を主体としたタンパク質構造推移解析のための複合手法の開発と応用」
- 新学術領域研究（研究領域提案型）(代表)：  
「分子シャペロンの基質選択と活性発現における動的構造基盤」
- 基盤研究(B) (分担)：  
「ミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達複合体の動的構造解析と電子伝達制御機構の解明」
- 北原 圭  
挑戦的研究（開拓）(代表)：  
「大腸菌はどこまで速く増殖可能か?-増殖システムの効率限界の探索」
- 佐藤 航  
特別研究員奨励費 (代表)：  
「電子キャリアタンパク質シトクロム c による膜タンパク質との複合体形成機構の解明」

## F. 受賞関係

小倉 麻梨子

第 17 回日本蛋白質科学会年会ポスター賞 (2017.6.21)

「ヘムを制御分子とする細胞内鉄濃度制御機構の構造化学的解明」

佐藤 航

第 44 回生体分子科学討論会優秀ポスター賞 (2017.6.26)

「相互作用面からの脱水和によるシトクロム *c* の電子伝達制御機構」

大沢 啓人

第 7 回 CSJ 化学フェスタポスター賞 (2017.11.22)

「活性酸素分解酵素ペルオキシレドキシン 1(PRX1) のヘム結合による新規な細胞内抗酸化機構」

# 液 体 化 学 研 究 室

(現教員)

教授 武田 定  
准教授 原田 潤 (平成 30 年 4 月 固体化学研究室より転任)  
助 教 丸田 悟朗  
助 教 景山 義之  
助 教 高橋 幸裕 (平成 30 年 4 月 固体化学研究室より転任)

(研究概要)

当研究室では、「動くものは魅力的」というキーワードのもと、分子や原子が集合体となって初めて発現する機能・物性やダイナミクスの解明、及びその制御などの研究を進めており、有機物、金属錯体結晶などの広い物質群を研究対象としています。今年度は、1. 一連の銅二核錯体一次元鎖が作る結晶や一次元細孔を持つ錯体結晶への無極性および極性ガス分子の吸蔵と放出、および錯体結晶内に取り込まれた極性分子の動的挙動と秩序化相転移の研究、2. 錯体結晶の非対称な一次元チャンネルにおけるプロトン伝導とプロトンポンプの研究、3. 様々な配位高分子錯体におけるプロトン伝導挙動の研究、4. 両親媒性アズベンゼン誘導体を含む結晶の定常光照射による持続的な振動運動と水中での遊泳の創成と解析、5. 電子スピン共鳴と核磁気共鳴を合体させた動的核分極 NMR 観測による水中のベシクル表面近傍の水の流動性研究のためのスピープローブの開発などを展開しました。4. の定常光照射により持続的な振動運動を行い水中で遊泳する結晶については、Asia Research News 2016、Spotlight on Research 2016-2017、Tackling Global Issue Vol. 1. 2018 ([https://issuu.com/hokkaidouniversity-gro/docs/soft\\_matter-material\\_of\\_the\\_future/34](https://issuu.com/hokkaidouniversity-gro/docs/soft_matter-material_of_the_future/34)) などに記事が掲載されました。下には、1. の研究の一部について紹介します。

図 1 は、キラルな対称性を持つ錯体結晶 ( $[Y(BTC)]_n$ 、BTC:ベンゼントリカルボン酸イオン) の一次元細孔を示します。細孔に含まれる溶媒分子と Y に配位した水分子を取り除いた後、一気圧の  $CH_2F_2$  霧囲気下で示唆走査熱量分析を行ったところ、320K 近傍で極性分子である  $CH_2F_2$  を吸蔵・放出することが解りました。 $CH_2F_2$  を吸蔵させた試料の交流インピーダンス測定により決定した誘電率の虚数成分は、図 2 に示すように 70K 近傍で周波数に依存しないピークを示します。これは、一次元細孔に取り込まれた  $CH_2F_2$  分子集合体が相転移を起こして、70K 以下では分子配向が秩序化することを示すと考えられます。高温側の周波数に依存するピークは  $CH_2F_2$  分子の配向が動的に揺らいでいることを示します。

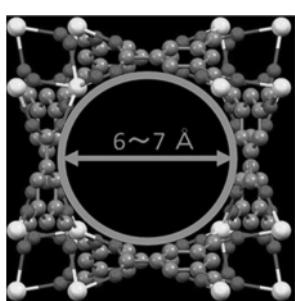


図 1. 錯体結晶の一次元細孔  
(H-L Jiang et al, *Inorg. Chem.*  
2010, 49, 10001.)

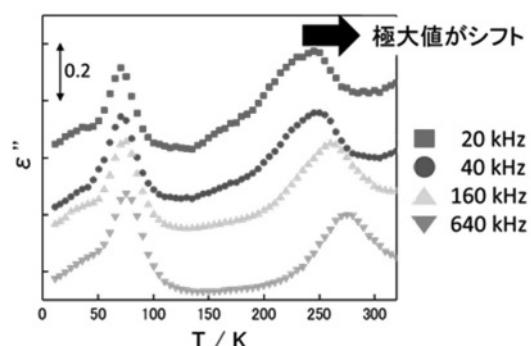


図 2. 誘電率の虚数成分の周波数  
および温度依存性

## B. 総説・解説・その他

1. 可逆な光異性化反応がマクロ構造変化で同期する自励振動現象の物理化学解析  
景山 義之  
「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」ニュースレター, No.10, 7-8 (2018).

## C. 著書

1. 物差しで測る分子の大きさと表面圧—気液界面の单分子膜（改訂）  
景山 義之  
北海道大学「自然科学実験」, pp. 89–99 (2018).

## D. 招待講演

1. 定常状態でリミットサイクル振動を実現したアズベンゼン含有分子集合体の光誘起メカニカル運動  
景山 義之  
ソフトロボット：メカニカル材料シンポジウム, 2017.5.27, 東京.
2. Design and creation of autonomous dynamics in self-assemblies  
Yoshiyuki Kageyama (Plenary Speaker)  
*3rd International Conference on Organic & Inorganic Chemistry*, 2017.7.17-7.19, Chicago, USA.
3. 自己秩序的に動き続ける分子集合体の創出—散逸性とその機能  
景山 義之  
北海道高分子若手研究会, 2017.9.8-9.9, 登別.
4. 集団として動き続ける分子システムの創出—生命の散逸性の模倣とそこから生まれる機能  
景山 義之  
*ChemBio ハイブリッドセミナー*, 2017.9.30, 東京.
5. Self-organization of molecular machine for autonomous macroscopic motion under non-equilibrium steady state  
Yoshiyuki Kageyama  
*The First MIRAI Seminar*, 2017.10.17-10.19, Lund, Sweden.
6. Self-oscillatory motion of molecular assembly with self-organization in a non-equilibrium steady state  
Yoshiyuki Kageyama  
*The 2nd International Symposium for Biofunctional Chemistry*, 2017.12.14-12.16, 宇治.

## E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

武田 定

基盤研究(C)（一般）（代表）：

「ホスト格子の相転移を伴う気体吸蔵の動態解明と誘電物性スイッチング」

景山 義之

若手研究(B)（代表）：

「界面近傍の水と、そこから少し離れた水の運動状態を動的核分極NMR計測で比較する。」

新学術領域研究（代表）：

「可逆な光異性化反応がマクロ構造変化で同期する自励振動現象の物理化学解析」

新学術領域研究（代表）：

「有機金属触媒の非対称運動で化学エネルギー誘起型の自律的マクロ運動を実現する」

# 固体化学研究室

(旧教員)

准教授 原田 潤 (平成30年4月より 液体化学研究室 准教授)  
助 教 高橋 幸裕 (平成30年4月より 液体化学研究室 助教)

(研究概要)

分子結晶で注目される物性(導電性・磁性・誘電性など)の開拓を目指している。結晶としての機能発現のため、新しい成分分子の設計・組み合わせとともに、結晶中の分子配列・分子運動・分子間相互作用の設計・制御や界面での電荷/分子の移動に注目した研究を進めている。

誘電性に関しては、これまでに、柔粘性/強誘電性イオン結晶という新しいタイプの分子性結晶を開発している。この結晶は、高温で押すと伸びて広がる柔粘性結晶となり、より低い温度で強誘電体となる。このタイプの結晶がこれまでの有機強誘電体よりも優れている点は、高温の柔粘性結晶相が対称性の高い立方晶系の構造を持ち、電場による分極処理によって強誘電体の極性方向を三次元的に変調できることである。そのため、粉末試料を押し固めた試料でも単結晶と同じように大きな分極を示す。2017年度は、

無極性の四面体型のアニオンとカチオニンから構成される柔粘性/強誘電性イオン結晶について論文発表を行った。この結晶の分極は、カチオニンとアニオンが、結晶中で対称的な配置からずれることで生じている。このことがこの結晶が示す、有機物としては非常に大きな圧電性につながっている。この化合物が示す高い柔粘性を利用して、粉末試料を加圧することにより、強誘電性と圧電性を示す多結晶自立フィルムの作製に成功している(図1)。

異なる有機結晶を貼りあわせることで、接触界面に新しい電子機能をもたらす接触ドーピングの研究を進めている。2017年度は、電子受容性分子F<sub>2</sub>TCNQの結晶に、電子供与性分子の結晶を貼りあわせて作製した接触界面について論文発表を行った。様々な酸化電位を持つ7種類の電子供与性分子の結晶を用いて、界面の輸送特性を系統的に調査したところ、その輸送特性は酸化電位に依存せず、電子供与性の低い結晶との接触界面でも金属的な輸送特性が得られることがわかった(図2)。

有機・無機ハイブリッドペロブスカイトについては、ヨウ化ズズ系に対する異種金属置換によるバンドギャップチューニングについて論文発表した。軸配位フタロシアニン導電体のπ共役系を縮小したポルフィリン系については、電解結晶成長により作製した結晶の構造と導電性を発表している。

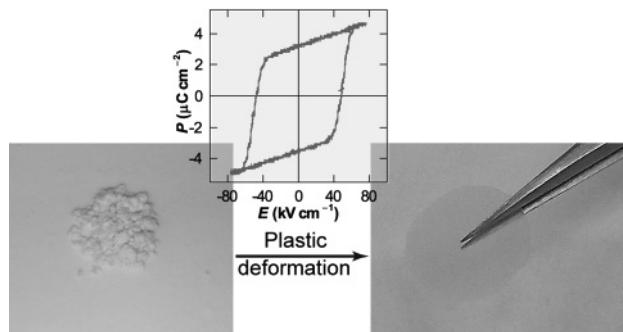


図1. 分子性粉末結晶を用いた強誘電性・圧電性フィルムの作製

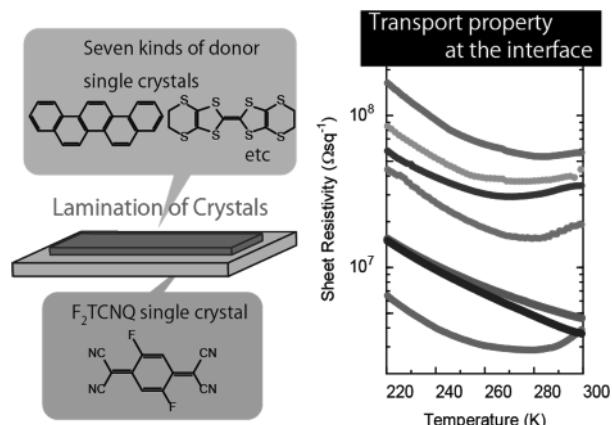


図2. 有機結晶の接触界面で生じる金属的輸送特性

## A. 原著論文

1. The magnetoresistance effect in a conducting molecular crystal consisting of dicyano(phthalocyaninato)manganese(III)  
M. Matsuda, G. Yoshida, J. Yamaura, T. Inabe, and H. Tajima  
*Dalton Trans.*, Vol. 46, 1892-1897 (2017).
2. Structural and transport properties of neutral radical crystals of Co<sup>III</sup> (tmp)(CN)<sub>2</sub> (tmp = 5,10,15,20-tetramethylporphyrinato) and the CN-bridged polymer [Co<sup>III</sup>(tmp)(CN)]<sub>n</sub>  
M. Kurokawa, J. Fe. F. Jose-Larong, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada, and T. Inabe  
*Dalton Trans.*, Vol. 46, 4422-4429 (2017).
3. Effective band gap tuning by foreign metal doping in hybrid tin iodide perovskites  
H. Hasegawa, K. Kobayashi, Y. Takahashi, J. Harada, and T. Inabe  
*J. Mater. Chem. C*, Vol. 5, 4048-4052 (2017).
4. Axially Ligated Phthalocyanine Conductors with Magnetic Moments  
T. Inabe, and N. Hanasaki  
*Magnetochemistry*, Vol. 3, 18(1-11) (2017).
5. Photochromism of Fulgide Crystals: From Lattice-Controlled Product Accumulation to Phase Separation  
J. Harada, M. Taira, and K. Ogawa  
*Cryst. Growth. Des.*, Vol. 17, 2682-2687 (2017).
6. Ferroelectricity and Piezoelectricity in Free-Standing Polycrystalline Films of Plastic Crystals  
J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 140, 346–354 (2018).
7. Band-Like Carrier Transport at the Single-Crystal Contact Interfaces Between 2,5-Difluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and Electron Donors  
T. Shimada, Y. Takahashi, J. Harada, H. Hasegawa, and T. Inabe  
*J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 9, 420-424 (2018).

## D. 招待講演

1. 柔粘性/強誘電性分子結晶の開発  
原田潤  
日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.9.21-24, 盛岡.
2. Unique Properties Found in Plastic/Ferroelectric Molecular Crystals  
J. Harada  
ISCOM2017, 2017.9.24-29, 蔵王.

3. X線結晶解析による分子ダイナミクスの解明と機能性結晶の開発  
原田潤  
平成29年度日本結晶学会年会, 2017.11.23-24, 広島.
4. 分子性強誘電体の開発と構造物性  
原田潤  
有機固体若手の学校 2018, 2018.3.15-16, 湯沢.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4-2018.3)

原田 潤

新学術領域研究（代表）：

「 $\pi$ 電子系二次元柔粘性結晶中の分子運動と結晶格子変形を利用した機能性材料の創出」

基盤研究(B)（代表）：

「柔粘性イオン結晶が拓く分子性強誘電結晶開発の新展開：結晶配向と分極方向の自在制御」

基盤研究(S)（分担）：

「固体電気化学プロセスから発現する新しいエネルギーおよび情報変換」

山田科学振興財団 研究援助（代表）：

「圧電体としての活用を指向した柔粘性/強誘電性分子結晶の開発」

高橋 幸裕

若手研究(B)（代表）：

「有機ヘテロ接合界面で生じる高密度電荷注入による機能」

住友電工グループ社会貢献基金 研究助成（代表）：

「有機固体表面をレアメタルの代替とする試み」

村田学術振興財団 研究助成（代表）：

「有機ヘテロ接合界面に生じる電荷・ спинを利用して機能性の開拓」

#### F. 受賞関係

原田 潤

平成29年度日本結晶学会賞 学術賞 (2017.11.23)

「X線結晶解析による分子ダイナミクスの解明と機能性結晶の開発」

# 物質化学研究室

(現教員)

教授 佐田 和己  
准教授 角五 彰  
助教 小門 憲太  
特任助教 Arif Md. Rashedul Kabir

(旧教員)

特任助教 平井 健二 (平成 29 年 11 月転出、現 北海道大学電子科学研究所 准教授)

(研究概要)

当研究室では、「分子間・階層間相互作用をナノメートルからセンチメートルのスケールで制御した新規高機能性複合材料の創製とその機能発現機構の解明」を目指して研究を進めています。

物質の“機能”はそれを構成する成分(原子・分子・分子集合体)とナノメートルからセンチメートルに至るまでのそれぞれのサイズ(階層)における構造によって制御されています。またその構成成分間の結合は地球の環境下(1気圧、298K)において複雑に分化しており、それらを自在に制御することで、複雑な混合物の構造・機能をデザインするための手法の確立が求められています。

当研究室では、このような立場から、分子間の引力・斥力を巧みに利用して、有機低分子・金属錯体・高分子・無機ナノ粒子・タンパク質などの様々な物質群を構成成分として、それらの混合物から作られる新奇な構造体や新しい機能の発現に取り組んできました。

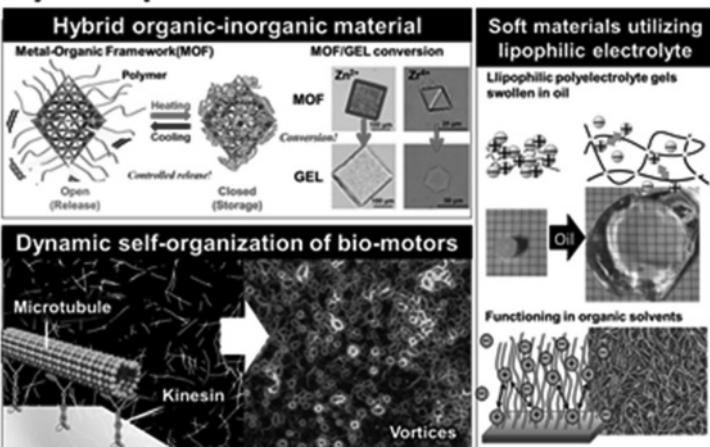
具体的には、親油性のかさ高いイオン対を導入したイオン性高分子が、低極性媒質中で高分子電解質として振る舞うことを実証し、その架橋ゲルが様々な低極性有機溶媒中で大きく膨潤し、自重の数百倍の溶媒を吸収できる材料であることを世界で初めて見出しました。イオン対の解離による静電斥力を利用した超分子化学へと展開を広げています。

また、ナノサイズの細孔をもつ有機結晶や配位高分子の分子設計や様々なナノ材料との複合化を検討しています。具体的には、クリック反応を使った配位高分子の事後修飾や、有機層状結晶を巧みに利用した複数の有機物の混合物から得られる多成分混晶の形成、あるいはそれを用いた有機分子“平均化演算”などへ展開しています。

さらに、アクチン/ミオシン系や微小管/キネシン系などの生体分子モーターに着目し、生体システムのような高度な階層構造に基づく機能性材料の構築を目指しています。具体的には、分子モータータンパクの受動的・能動的自己組織化、あるいは温度勾配や濃度勾配を利用した自己組織化の時空間制御に関して検討を行い、生体環境に近い条件で駆動する高効率な運動素子への展開を試みています。

様々な物質群の無限の組み合わせのなかから、新しい機能・構造をつくり、新現象を目指した研究を進めることにより、ボトムアップアプローチとして、将来的には機能性部位の階層構造を制御し、分子デバイスや光エネルギー変換などの機能を追求し、さらに化学エネルギーを運動エネルギーへと相互変換できるシステムの構築につながると考えています。

## Breakthrough Materials Created by Manipulation of Molecular Information



## A. 原著論文

1. Motility of Microtubules on the Inner Surface of Water-in-Oil Emulsion Droplets  
M. Tsuji, A. M. R. Kabir, M. Ito, D. Inoue, K. Kokado, K. Sada, and A. Kakugo  
*Langmuir*, Vol. 33, 12108-12113 (2017).
2. Unidirectional compression and expansion of a crosslinked MOF crystal prepared via axis-dependent crosslinking and ligand exchange  
K. Kokado, T. Ishiwata, S. Anan, and K. Sada  
*Polym. J.*, Vol. 49, 685-689 (2017).
3. Organic Reaction as a Stimulus for Polymer Phase Separation  
M. Naya, Y. Hamano, K. Kokado, and K. Sada  
*ACS Macro Lett.*, Vol. 6, 898-902 (2017).
4. Thermoresponsivity of polymer solution derived from a self-attractive urea unit and a self-repulsive lipophilic ion unit  
S. Amemori, K. Iseda, S. Anan, T. Ono, K. Kokado, and K. Sada  
*Polym. Chem.*, Vol. 8, 3921-3925 (2017).
5. Crystal crosslinked gels with aggregation-induced emissive crosslinker exhibiting swelling degree-dependent photoluminescence  
T. Oura, R. Taniguchi, K. Kokado, and K. Sada  
*Polymers*, Vol. 9, 19 (2017).
6. A photoregulated ATP generation system for in vitro motility assay  
A. M. R. Kabir, M. Ito, K. Uenishi, S. Anan, A. Konagaya, K. Sada, M. Sugiura, and A. Kakugo  
*Chem. Lett.*, Vol. 46, 178-180 (2017).
7. Solid-Solution Coordination Polymers as Precursors for  $Zn_xCd_{1-x}S/C$  Composite Nanowires  
S. Tajima, Y. Kuroshima, T. Katayama, N. Tamai, K. Sada, and K. Hirai  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 18, 2444-2449 (2017).
8. Pyrolysis of Helical Coordination Polymers for Metal-Sulfide-Based Helices with Broadband Chiroptical Activity  
K. Hirai, B. Yeom, and K. Sada  
*ACS Nano*, Vol. 11, 5309-5317 (2017).
9. Role of confinement in the active self-organization of kinesin-driven microtubules  
M. S. Islam, K. Kurabayashi-Shigetomi, A. M. R. Kabir, D. Inoue, K. Sada, and A. Kakugo  
*Sens. Actuators, B*, Vol. 247, 53-60 (2017).
10. Understanding the emergence of collective motion of microtubules driven by kinesins: role of concentration of microtubules and depletion force  
A. Saito, T. I. Farhana, A. M. R. Kabir, D. Inoue, A. Konagaya, K. Sada, and A. Kakugo  
*RSC Adv.*, Vol. 7, 13191-13197 (2017).

11. Disassembly Control of Saccharide-Based Amphiphiles Driven by Electrostatic Repulsion  
T. Yamada, K. Kokado, and K. Sada  
*Langmuir*, Vol. 33, 2610-2616 (2017).
12. Anisotropically Swelling Gels Attained through Axis-Dependent Crosslinking of MOF Crystals  
T. Ishiwata, K. Kokado, and K. Sada  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 56, 2608-2612 (2017).
13. Liquefaction-induced emission enhancement of tetraphenylethene derivatives  
T. Machida, R. Taniguchi, T. Oura, K. Sada, and K. Kokado  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 2378-2381 (2017).
14. Quantum size effect and catalytic activity of nanosized single-crystalline spherical  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by thermal annealing of liquid metal nanoparticles  
S. Sudo, K. Kokado, and K. Sada  
*RSC Adv.*, Vol. 7, 678-683 (2017).
15. Infrared laser writing of MOFs  
K. Hirai and K. Sada  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 5275-5278 (2017).
16. Parallel Interaction Detection Algorithms for a Particle-based Live Controlled Real-time Microtubule Gliding Simulation System Accelerated by GPGPU  
G. Gutmann, D. Inoue, A. Kakugo, and A. Konagaya  
*New Generat. Comput.*, Vol. 35, 1-24 (2017).

## B. 総説・解説・その他

1. 生体分子ロボットの創製  
鈴木 隆平、A. M. R. Kabir、佐田 和己、角五 彰  
*Oreoscience*, Vol. 7, 11-15 (2017).
2. Network polymers derived from the integration of flexible organic polymers and rigid metal-organic frameworks  
K. Kokado  
*Polym. J.*, Vol. 49, 345-353 (2017).

## C. 著書

1. 50 タンパク質モーター、73 その他の試薬の入手、74 ピペット操作、75 各種用液・バッファー作成、83 光学顕微鏡  
佐々木 廉、鈴木 隆平、角五 彰  
*DNA 分子デザインのすべて～国際学生コンテスト～BIOMOD 虎の巻～*, 情報計算化学生物学会, 東京 (2016).

2. Control of Self-Assembling Behavior of Organic Polymers via Charge Transfer (CT) Interaction of  $\pi$ -Conjugated Planes  
K. Kokado  
*Conjugated Objects: Development, Synthesis, and Application*, pp.223–252, Pan Stanford Publishing, Singapore (2017).

#### D. 招待講演

1. 生体分子モータを動力源としたスワーム型ロボットの研究開発  
角五 彰  
千葉大学分子キラリティー研究センター第2回公開シンポジウム, 2017.3.8-3.9, 千葉.
2. 動きを設計する高分子化学  
小門 憲太  
第6回化学フロンティア研究会, 2017.8.26-8.27, 金沢.
3. 生体分子モーターを用いた動的自己組織化研究とその活用法について  
角五 彰  
高分子ゲル研究会・ゲルワークショップイン松山, 2017.9.22-9.24, 松山.
4. Polymer Network Polyhedrons by Crystal Cross-Linking of Metal-Organic Frameworks  
佐田 和己  
13th Jiaxing University-Nanjing University-Hokkaido University- NIMS Joint-Symposium, 2017.10.27-10.28, Jiaxing, China.
5. 低極性媒質中での解離挙動を利用した機能性材料の開発  
佐田 和己  
高分子学会 Webinar 2017, 2017.11.21, 東京.
6. 超分子相互作用を利用した機能性ソフトマテリアルの開発  
佐田 和己  
島津新素材セミナー2017 「驚異のソフトマテリアル」, 2017.12.18, 東京.
7. Development of Materials Chemistry for Design of Deformations  
Kenta Kokado  
日本化学会第98春季年会, 2017.3.20-3.23, 船橋.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

- 佐田 和己  
基盤研究(B) (代表)：  
「結晶場を利用した三次元精密重合系の開発」
- 角五 彰  
基盤研究(B) (代表)：  
「ソフトマテリアル表面を探査する自律走査型マルチアクティブプローブ法の開発」

- 挑戦的萌芽研究（代表）：  
「生体分子モータ一群を自在に制御する基盤技術開発」
- 国際共同研究加速基金（代表）：  
「ソフトマテリアル表面を探査する自律走査型マルチアクティブプローブ法の開発」
- 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）（代表）：  
「革新的ロボット要素技術分野/生体分子を用いたロボットの研究開発」
- 基盤研究(B)（分担）：  
「褥瘡・皮膚潰瘍の個別化を目的とした遺伝子プロファイルの検討」
- 生体医歯工学共同研究拠点共同研究プロジェクト（分担）：  
「アクティブマターを用いた革新的物質輸送システムの開発」

小門 憲太  
若手研究(B)（代表）：  
「結晶架橋法を用いた新奇なネットワーク高分子の構築」

クリタ水・環境科学振興財団研究助成（代表）：  
「2次元ポリマーを用いた精密分離膜の創製」

寿原記念財団研究助成（代表）：  
「反応不活性な分子種が鍵として働くインテリジェント触媒の創出」

クリタ水・環境科学振興財団研究助成（代表）：  
「2次元架橋による単分子厚精密分離膜の創製」

平井 健二  
若手研究(B)（代表）：  
「配位高分子の犠牲鋳型法による無機酸化物のマルチスケール構造制御」

Arif Md. Rashedul Kabir  
若手研究(B)（代表）：  
「Compression stress induced deformation of microtubule on an elastic medium」

## F. 受賞関係

小門 憲太  
日本化学会第98春季年会 若い世代の特別講演証（2018.3.21）  
「Development of Materials Chemistry for Design of Deformations」

Arif Md. Rashedul Kabir  
平成28年度高分子研究奨励賞（2017.5.30）  
「微小管を対象とした力学応答試験法の開発とその応用」

阿南 静佳

第 26 回有機結晶シンポジウム *CrystEngComm* 講演賞 (2017.11.5)

「MOF の配位子として結晶中に固定したモノマーを用いたストキヤスティック重合」

高分子学会第 52 回北海道支部研究発表会 優秀講演賞 (2018.1.15)

「結晶中に固定したモノマーのストキヤスティック重合」

田島 信哉

ナノ学会第 15 回大会 ポスター賞 (2017.5.11)

「配位高分子を前駆体とした金属硫化物ナノワイヤの合成と光水素発生」

# 無機化学研究室

(現教員)

教授 日夏 幸雄

准教授 分島 亮

助教 土井 貴弘

(研究概要)

当研究室では、ランタノイド元素と遷移金属元素を共に含む化合物の電気・磁気的性質を中心とした物性について調べている。無機固体化学の分野では、主として、d軌道に不対電子を持つ遷移金属を含む化合物について、古くから研究がなされており、最近では、高温超伝導、巨大磁気抵抗といったよりエキゾチックな物性を示すものに注目がおかれて、精力的な研究がなされているが、4dあるいは5d遷移金属を含む化合物の物性については、まだ、未解明な部分が多い。そこで、我々の研究グループでは、4dあるいは5d遷移金属と、希土類元素(4f電子系)を共に含む化合物にも注目し、これらの物質群が織り成す多種多様な物性について解明し、さらに、新たなそして興味深い物性を示す物質群の探索および開発することを目的としている。これらの物質群では、希土類元素の変化による系統立てた研究が可能であり、物性を解明していく上で、非常に多くの知見が得られるものと考えられる。これまで、このような視点から新規複合酸化物、硫化物の探索、合成、物性評価を行い、白金族元素を含む酸化物中において、白金族元素のd電子と希土類元素のf電子との間に協同的な磁気的相互作用が生じ、その結果、興味ある様々な磁気的挙動を示すことを見い出してきた。これらの化合物については中性子回折実験を行い、磁気構造の解析も行っている。また、これらの研究は日本原子力研究所東海研究所や東北大学金属材料研究所など外部研究機関との共同研究という形でも展開している。

最近、カチオン欠損型12層ペロブスカイト $12L\text{-Ba}_2\text{La}_2\text{MW}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) の結晶構造と磁気的性質を明らかにした。この化合物は従来Aサイトで $\text{Ba}^{2+}$ と $\text{La}^{3+}$ が無秩序配列するとされてきたが、中性子回折実験の結果、X線回折では決定困難な等電子構造の両イオンが、実際には層状に規則配列していること (Fig. 1) を初めて示した。この物質は磁性イオン ( $\text{M}^{2+}$ ) の理想的な二次元三角格子を持ち、低次元性や磁気的フラストレーションの関与に加えて、Mイオンによって異なる磁気的相互作用 (反強磁性  $\text{M} = \text{Mn}$ :  $T_N < 1.8 \text{ K}$ , 強磁性  $\text{M} = \text{Co}$ :  $T_C = 1.3 \text{ K}$ ;  $\text{Ni}$ :  $T_C = 6.2 \text{ K}$ ) を示すことが分かった。また、DFT計算により得られたバンド構造の比較 (Fig. 2) から、これらの化合物の主な違いはM<sup>2+</sup>イオンの3dレベルにあり、その磁気的相互作用はM3d、O2pバンド間の混成の程度によって変化することを示した。

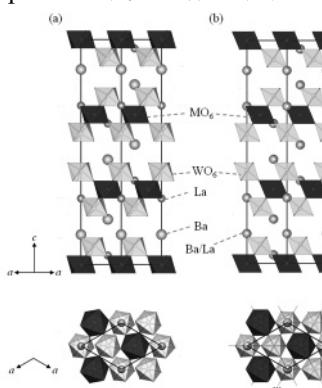


Fig. 1 (a)  $12L\text{-Ba}_2\text{La}_2\text{MW}_2\text{O}_{12}$  の結晶構造  
(空間群 R-3), (b) 従来の構造モデル (R-3m)

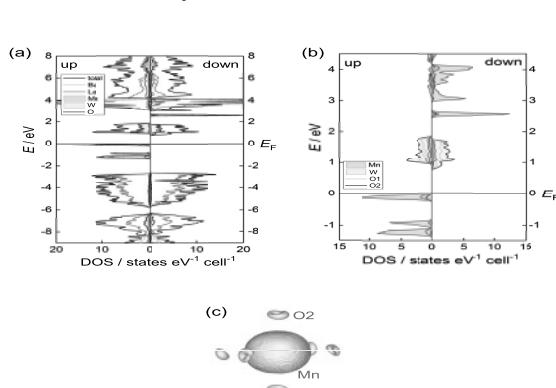


Fig. 2  $12L\text{-Ba}_2\text{La}_2\text{MnW}_2\text{O}_{12}$  の DOS :  
(a) 全体, (b)拡大図 (Mn, W, O1, O2)

## A. 原著論文

1. Synthesis of New Fluorite-related Rare Earth Oxides  $\text{LnLn}'_2\text{MO}_7$  ( $\text{Ln, Ln}' = \text{rare earths}$ ;  $\text{M} = \text{Nb, Sb, Ta}$ ), their Structures and Magnetic Properties by Calorimetry Measurements.  
Y. Hinatsu and Y. Doi  
*J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 127, 749-754 (2017).
2. Magnetic Moments and Ordered States in Pyrochlore Iridates  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  Studied by Muon-Spin Relaxation.  
R. Asih, N. Adam, S. S. Mohd-Tajudin, D. P. Sari, K. Matsuhira, H. Guo, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Nakano, Y. Nozue, S. Sulaiman, M. I. Mohamed-Ibrahim, P. K. Biswas, and I. Watanabe  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 86, 024705-1-7 (2017).
3. Magnetic Properties of the Melilite-Type Oxysulfide  $\text{Sr}_2\text{MnGe}_2\text{S}_6\text{O}$ : Magnetic Interactions Enhanced by Anion Substitution.  
T. Endo, Y. Doi, M. Wakeshima, K. Suzuki, Y. Matsuo, K. Tezuka, T. Ohtsuki, Y.J. Shan, and Y. Hinatsu  
*Inorg. Chem.*, Vol. 56, 2459–2466 (2017).
4. Magnetic Interactions in Rhenium-containing Rare Earth Double Perovskites  $\text{Sr}_2\text{LnReO}_6$  ( $\text{Ln}=\text{rare earths}$ ).  
A. Nishiyama, Y. Doi, and Y. Hinatsu  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 248, 134-141 (2017).
5. Magnetic Interactions in Praseodymium Ruthenate  $\text{Pr}_3\text{RuO}_7$  with Fluorite-related Structure.  
M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 250, 100-106 (2017).
6. Studies on Phase Transition Temperature of Rare Earth Niobates  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Eu}$ ) with Orthorhombic Fluorite-related Structure.  
Y. Hinatsu and Y. Doi  
*Solid State Sci.*, Vol. 68, 19-24 (2017).
7. Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Fluorite-related Compounds  $\text{Ce}_3\text{MO}_7$  ( $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ).  
M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 254, 150-154 (2017).
8. Crystal Structures, Magnetic Properties, and DFT Calculation of B-site Defected 12L-perovskites  $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{MW}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ ).  
Y. Doi, M. Wakeshima, K. Tezuka, Y.J. Shan, K. Ohoyama, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama and Y. Hinatsu  
*J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.29, 365802 1-11 (2017).

9. Low-Temperature Oxygen Storage of Cr<sup>IV</sup>-Cr<sup>V</sup> Mixed-Valence YCr<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub> Driven by Local Condensation around Oxygen-Deficient Orthochromite.  
Y. Aoki, K. Kuroda, S. Hinokuma, C. Kura, C. Zhu, E. Tsuji, A. Nakao, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and H. Habazaki  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol.139, 11197-11206 (2017).
10. Magnetic Studies on Eu<sub>3</sub>MO<sub>7</sub> (M = Nb, Ta, Ir) with Fluorite-related Structure by <sup>151</sup>Eu Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Susceptibility Measurements.  
Y. Hinatsu, Y. Doi, and M. Wakeshima  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 262, 224-228 (2018).
11. Magnetic and <sup>151</sup>Eu Mössbauer Spectroscopic Studies on Rare Earth Bismuth Sulfides, EuLnBiS<sub>4</sub> (Ln = Eu, Gd).  
M. Wakeshima and Y. Hinatsu  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 264, 108-112 (2018).

#### F. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

- 日夏 幸雄  
基盤研究(C) (代表)：  
「ペロブスカイトを基本構造に持つ希土類複合酸化物の結晶構造とその磁気的性質」
- 分島 亮  
基盤研究(C) (代表)：  
「2次元正方格子をとる遷移金属オキシカルコゲナイトの電子物性」
- 土井 貴弘  
基盤研究(C) (代表)：  
「アニオン置換を中心とした新規メリライト化合物の合成と物性制御」

#### F. 受賞関係

- 渡邊 悠香  
平成29年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会 優秀講演賞(2017.11.2)  
「新規 6L-ペロブスカイト Ba<sub>3</sub>LnMn<sub>2</sub>O<sub>9-δ</sub> (Ln = ランタノイド) の結晶構造と磁気的性質」

# 錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子  
准教授 小林 厚志  
助 教 吉田 将己  
助 教 孫 宇

(国際連携機構 ISP 助教) (平成 30 年 4 月着任)

(旧教員)

助 教 W. M. C. Sameera (~2018.3, 現 北海道大学低温科学研究所・特任助教)

(研究概要)

錯体化学研究室では、特異な発光性および光機能性を持つ金属錯体の開発と探求を行っている。特に、配位結合による構造デザインとともに、金属間相互作用、 $\pi\pi$  相互作用、疎水性相互作用、水素結合等の分子間相互作用を自在に制御することによって、多様でフレキシブルなナノ構造を形成する金属錯体の創製に取り組んでいる。最近では、外部刺激に応答して色とスピニ状態等の諸物性を連動して変化させる金属錯体の開発(図 1)に成功した。次世代発光材料として注目を集めている発光性銅(I)錯体では、固相反応で容易に合成可能な強発光性錯体を創出し(図 2)、容易な発光色制御法として蒸気曝露による発光色変換現象などを見出している。また、白金錯体の動的な集積挙動に注目して、サーモクロミック発光を示すイオン液体(図 3)や、多段階エレクトロクロミズムを示す白金錯体の研究も展開している。また近年のエネルギー問題に対する有効なアプローチとして、光エネルギー変換系の構築を指向し、メソスコピック領域における機能性錯体分子の自己集積化研究や無機半導体ナノクラスターとの融合研究も推進中である(図 4)。

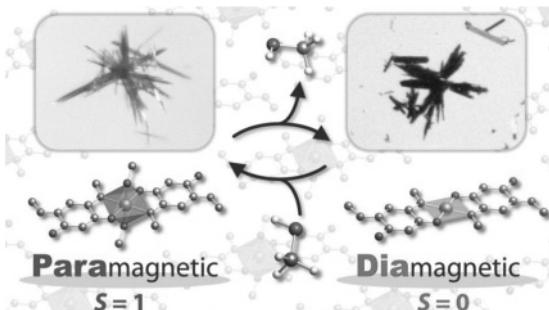


図 1. 蒸気曝露で色とスピニ状態を連動して変化させるベイボクロミック Ni(II)錯体

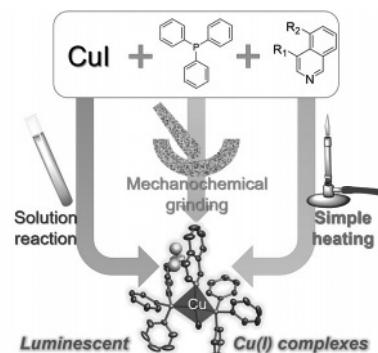


図 2. 固相反応で容易に合成可能な強発光性 Cu(I)錯体

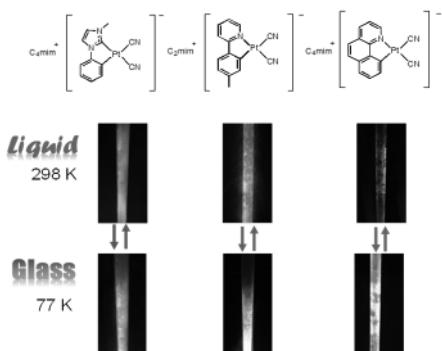


図 3. アニオニ性 Pt(II)錯体イオン液体のサーモクロミック発光

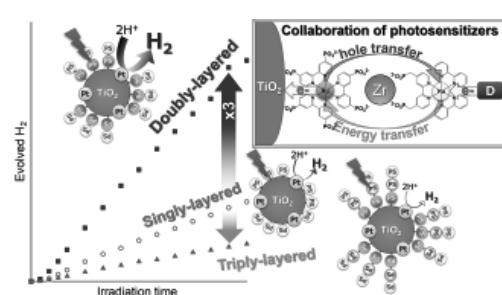


図 4. Ru(II)錯体増感剤を多層化したナノ光触媒による光水素発生

## A. 原著論文

1. A Coordination Network with Ligand-centered Redox Activity Based on *facial*-[Cr<sup>III</sup>(2-mercaptophenolato)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> Metalloligands  
M. Wakizaka, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, and H.-C. Chang  
*Chem. Eur. J.*, Vol. 23, 9919–9925 (2017).
2. ONIOM(QM:AMOEBA09) study on binding energies and binding preference of OH, HCO, and CH<sub>3</sub> radicals on hexagonal ice (I<sub>h</sub>)  
W. M. C. Sameera, B. Senevirathne, S. Andersson, F. Maseras, and G. Nyman  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, 15223–15232 (2017).
3. Copper-catalyzed Enantioselective Boron Conjugate Addition: DFT and AFIR Study on Different Selectivities of Cu(I) and Cu(II) Catalysts  
M. Isegawa, W. M. C. Sameera, A. K. Sharma, T. Kitanosono, M. Kato, S. Kobayashi, and K. Morokuma  
*ACS Catal.*, Vol. 7, 5370–5380 (2017).
4. Effects of Phosphonate Ester Groups Attached on a Heteroleptic Ir(III) Photosensitizer  
A. Kobayashi, S. Watanabe, M. Ebina, M. Yoshida, and M. Kato  
*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 347, 9–16 (2017).
5. Impact of Photosensitizing Multi-layered Structure on Ruthenium(II)-dye-sensitized TiO<sub>2</sub>-nanoparticle Photocatalysts  
S. Furugori, A. Kobayashi, A. Watanabe, M. Yoshida, and M. Kato  
*ACS Omega*, Vol. 2, 3902–3912 (2017).
6. Thermal and Mechanochemical Syntheses of Luminescent Mononuclear Copper(I) Complexes  
P. Liang, A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, and M. Kato  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, 5134–5142 (2017).
7. DFT and AFIR Study on the Mechanism and the Origin of Enantioselectivity in Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions  
A. K. Sharma, W. M. C. Sameera, M. Jin, L. Adak, C. Okuzono, T. Iwamoto, M. Kato, M. Nakamura, and K. Morokuma  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 16117–16125 (2017).
8. Immobilization of Luminescent Platinum(II) Complexes on Periodic Mesoporous Organosilica and their Water Reduction Photocatalysis  
M. Yoshida, K. Saito, H. Matsukawa, S. Yanagida, M. Ebina, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Kobayashi, and M. Kato  
*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 358, 334–344 (2018).
9. Antimicrobial silver(I) complexes derived from aryl-benzothiazoles as turn-on sensors: Syntheses, properties and density functional studies  
J. Stenger-Smith, I. Chakraborty, W. M. C. Sameera, and P. K. Mascharak  
*Inorg. Chim. Acta*, Vol. 471, 326–335 (2018).

10. Two-way Vapochromism of a Luminescent Platinum(II) Complex with Phosphonic-acid-functionalized Bipyridine Ligand  
A. Kobayashi, N. Yamamoto, Y. Shigeta, M. Yoshida, and M. Kato  
*Dalton Trans.*, Vol. 47, 1548–1556 (2018).
11. Luminescent Ionic Liquids Based on Cyclometalated Platinum(II) Complexes Exhibiting Thermochromic Behaviour in Different Colour Regions  
T. Ogawa, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, A. Kobayashi, and M. Kato  
*Dalton Trans.*, Vol. 47, 5589–5594 (2018). (Back cover)

### B. 総説・解説・その他

1. メタノール蒸気で色と磁性を変える錯体結晶－刺激応答材料開発における新たなアプローチ  
加藤 昌子  
*化学*, Vol. 72, No.6, 32–36 (2017).
2. Regulation of Metal–Metal Interactions and Chromic Phenomena of Multi-Decker Platinum Complexes Having  $\pi$ -Systems  
M. Yoshida, M. Kato  
*Coord. Chem. Rev.*, Vol. 355, 101–115 (2018).
3. 光増感多層膜を固定化したナノ粒子光触媒による水の酸化還元反応  
小林 厚志  
*ケミカルエンジニアリング*, Vol. 63, 46-49 (2018).
4. ベイポクロミズムの新展開-より知的な分子集合体の創出を目指して-  
小林厚志  
*化学と工業*, Vol. 71, 228-229 (2018).

### C. 著書

1. Predicting reaction pathways from reactants  
R. Ramozzi, W. M. C. Sameera, K. Morokuma  
*Applied Theoretical Organic Chemistry*, Ed., D. J. Tantillo, pp. 321–350, World scientific publishing, Singapore (2017).
2. Polysaccharides in solution: experimental and computational studies  
B. Jayawardena, D. Pandithavidana, W. M. C. Sameera  
*Solubility of Polysaccharides*, Ed., Z. Xu, pp. 51–62, InTech, Rijeka, (2017).

## D. 招待講演

1. Control of Luminescence Properties in Cu(I) Complexes  
M. Kato  
*Applications of Photoactive Coordination Compounds conference*, 2017.7.5-7, St Andrews, UK.
2. Platinum complexes exhibiting intense luminescence and chromic phenomena  
M. Kato  
*28th International Conference on Photochemistry*, 2017.7.16-21, Strasbourg, France.
3. Methanol-triggered vapochromism coupled with spin switching in a Ni(II)-quinonoid complex  
M. Kato  
*6th Asian Conference on Coordination Chemistry*, 2017.7.23-28, Melbourne, Australia.
4. 環境感応型発光性クロミック錯体の新展開  
加藤 昌子  
第29回配位化合物の光化学討論会, 2017.8.5-7, 宮崎.
5. Methanol-Triggered Vapochromism Coupled with Spin Switching in a Ni(II)-quinonoid Complex  
M. Kato  
*11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds*, 2017.10.7-10, Nagoya.
6. Methanol-Triggered Vapochromism Coupled with Spin Switching in a Ni(II)-quinonoid Complex  
M. Kato  
*The 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry*, 2017.11.27-30, Fukuoka/Miyazaki.
7. Vapor-Responsive Metal Complexes Exhibiting Chromic Phenomena  
M. Kato  
*The 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry*, 2017.12.10-12, Hong Kong, China.
8. Stimulus-responsive Metal Complexes Exhibiting Strong Luminescence and Chromic Phenomena  
M. Kato  
*NCTU Department Seminar, National Chiao Tung University*, 2017.12.15, Hsinchu, Taiwan.
9. 外部刺激を検出して色や物性を変化させる金属錯体群の創製  
吉田 将己  
化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会, 2018.1.16-17, 札幌.
10. 高効率光電荷分離を目指した光増感ナノ界面の創出  
小林 厚志  
分子研研究会「刺激と応答-金属錯体は何を結ぶか」, 2018.3.4-5, 岡崎.

## E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

加藤 昌子

新学術領域研究（代表）：

「ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能」

新学術領域研究（代表）

「発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化」

受託研究費（代表）：

「無機化学分野に関する学術研究動向-無機・有機複合系における革新的機能物性物質の創成に向けて-」

小林 厚志

公益財団法人 村田学術振興財団研究助成：

「正孔の迅速拡散に立脚した新しい太陽光水分解セルの開発」

吉田 将己

若手研究(B)（代表）：

「光応答性錯体の自己集積に基づく多重スイッチング材料の創製」

公益財団法人 村田学術振興財団研究助成：

「金属間結合の形成・開裂により駆動される超分子集積体の電子物性制御」

小川 知弘

特別研究員奨励費（代表）：

「遅延蛍光性亜鉛錯体を用いた強発光性イオン液体の創製」

重田 泰宏

特別研究員奨励費（代表）：

「蒸気誘起発光性物質の創製」

## F. 受賞関係

加藤 昌子

平成 29 年度北海道大学教育研究総長表彰（2018.3.15）

吉田 将己

2017 年度北海道分析化学奨励賞（2018.1.17）

若杉 宙泳

錯体化学若手の会夏の学校 2017 優秀ポスター賞（2017.8.2）

「ビフェニルジアニオンとその誘導体を配位子にもつ新規 Pt(II)錯体の合成法の開発と光物性」

松川 大輝

第7回CSJ化学フェスタ2017 優秀ポスター発表賞(2017.11.1)

「白金(II)錯体担持メソポーラス有機シリカの発光性ベイポクロミズム」

矢野 亮太

化学系学協会北海道支部2018年冬季研究発表会 優秀講演賞(ポスター部門)(2018.1.29)

「キノノイド配位子を用いたニッケル(II)錯体の合成と物性」

# 分析化学研究室

(現教員)

教授 喜多村 昇

准教授 三浦 篤志

助 教 藤井 翔

(旧教員)

助 教 石坂 昌司 (~2011.9, 現 広島大学大学院理学研究科化学専攻・教授)

准教授 坪井 泰之 (~2013.9, 現 大阪市立大学大学院理学研究科化学専攻・教授)

助 教 作田 絵里 (~2014.12, 現 長崎大学大学院工学研究科物質化学部門・准教授)

(研究概要)

分析化学研究室においては、『光』や『レーザー光』をキーワードにした研究を展開している。

光、特にレーザー光はレンズを通して微小空間に集光することが可能であるため、これを利用することにより『微小空間の化学』の研究を展開することが可能である。実際に、当研究室においてはマイクロメートルサイズの單一コロイド・エアロゾル微粒子のレーザー捕捉・顕微分光に関する研究を精力的に行い、多くのに成果をあげている。例えば、大気中のエアロゾル水滴はマイナス 60°C 近辺まで凍結せず過冷却水として存在する事を既に報告しているが、最近、ジメチルスルホキシドのような有機液体についても、エアロゾル化することにより 0°C 以下でも凍結しないことを見出し、空中に浮遊する液体は過冷却液体になり易いことを明らかにしている。また、集光レーザー光照射により溶液中に單一ピコリットル液滴／微粒子を形成させることにより、『單一分子レベルにおけるレーザー誘起液／液（固）抽出』が可能となることを見出している。さらに、溶液中における『タンパク質のレーザー誘起結晶化』やレーザー照射により発生させた『マイクロバブルを利用した異方性材料のパターンング』の研究にも成果をあげている。

さらに、当研究室においては『新規な発光性の分子系の創製とその光物性』に関する研究についても積極的に取り組んでいる。例えば、金属イオン毎に異なる蛍光色を示す蛍光性金属センサーを創製 (Fig. 1) に成功している。また、可視～近赤外領域に発光を示すユニークな遷移金属錯体である、一般式  $[\{M_6(\mu_3-E)_8\}L_6]^{z\pm}$  ( $M = \text{Re(III)}, \text{Mo(II)}, \text{W(II)}; E = \text{ハロゲン}(X), \text{S}, \text{Se, etc.}; L = X, \text{CN}, \text{RCOO, etc.}$ ) で表される正八面体型金属 6 核クラスターに関する研究も行っている。最近、Fig. 2 に示した Mo(II)6 核クラスターの発光特性が 3 ~ 300 K において大きな温度依存性を示すこと、また、これはクラスター錯体の発光状態である励起三重項状態のゼロ磁場分裂に起因することを実験的に明らかにしている。

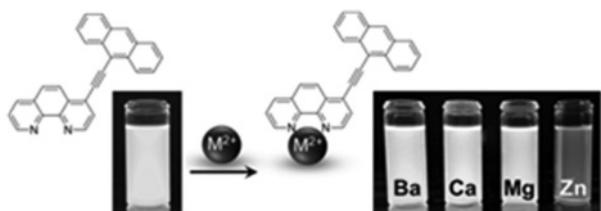


Fig. 1. マルチカラー蛍光性金属センサー

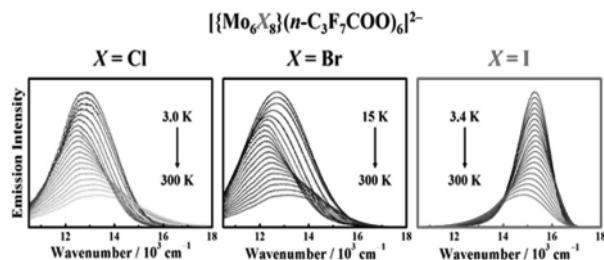


Fig. 2. Mo(II) 6 核クラスター発光の温度依存性

## A. 原著論文

1. Highly Sensitive Detection of Organic Molecules in a Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microassembly Formed by Plasmonic Optical Trapping.  
T. Shoji, D. Sugo, F. Nagasawa, K. Murakoshi, N. Kitamura, and Y. Tsuboi.  
*Anal. Chem.*, Vol. 89, 532 - 537 (2017).
2. Hexaaazide Octahedral Molybdenum Cluster Complexes: Synthesis, Properties and the Evidence of Hydrolysis.  
Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, I. N. Novozhilov, V. V. Yanshole, N. V. Kuratieva, K. A. Brylev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, and M. A. Shestopalov.  
*J. Mol. Struc.*, Vol. 1134, 237 - 243 (2017).
3. Water-Soluble Hybrid Materials Based on  $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Cluster Complexes and Sodium Polystyrene Sulfonate.  
E. V. Svezhentseva, A. O. Solovieva, Y. A. Vorotnikov, O. G. Kurskaya, K. A. Brylev, A. R. Tsygankova, M. V. Edeleva, S. N. Gyrylova, N. Kitamura, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, Y. V. Mironov, and A. M. Shestopalov.  
*New J. Chem.*, Vol. 41, 1670 - 1676 (2017).
4.  $\text{pK}_a(L)$  Dependences of Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters:  $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  or  $\text{I}$ ;  $\text{L} = \text{Carboxylate}$ ).  
S. Akagi, S. Fujii, T. Horiguchi, and N. Kitamura.  
*J. Clust. Sci.*, Vol. 28, 757 - 772 (2017).
5. Laser-Induced Single Microdroplet Formation and Simultaneous Water-to-Single Microdroplet Extraction/Detection in Aqueous 1-Butanol Solutions.  
N. Kitamura, K. Konno, and S. Ishizaka.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 90, 404 - 410 (2017).
6. Characteristic Spectroscopic and Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Multiple Arylborane Charge Transfer Units.  
Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda, and N. Kitamura.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 90, 574 - 585 (2017).
7. Simultaneous Formation and Spatial Patterning of ZnO on ITO Surfaces by Local Laser-Induced Generation of Microbubbles in Aqueous Solutions of  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .  
S. Fujii, R. Fukano, Y. Hayami, H. Ozawa, E. Muneyuki, N. Kitamura, and M. Haga.  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, 8413 - 8419 (2017).
8. Excited Triplet States of  $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4-}$ , and  $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$  Clusters.  
N. Kitamura, Y. Kuwahara, Y. Ueda, Y. Ito, S. Ishizaka, Y. Sasaki, K. Tsuge, and S. Akagi.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 90, 1174 - 1179 (2017).

9. Bright and Long-Lived Emission from a Starburst-Type Arylborane-Appended Ruthenium(II) Complex.  
A. Nakagawa, A. Ito, E. Sakuda, S. Fujii, and N. Kitamura.  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 2017, 3794 - 3798 (2017).
10. Emission Tuning in Re(I) Complexes: Expanding Heterocyclic Ligands and/or Introduction of Perfluorinated Ligands.  
P. A. Abramov, K. A. Brylev, A. Y. Vorobev, Y. V. Gatilov, G. I. Borodkin, N. Kitamura, and M. N. Sokolov.  
*Polyhedron*, Vol. 137, 231 - 237 (2017).
11. Complexes of  $\{W_6I_8\}^{4+}$  with Carboxylates: Preparation, Electrochemistry and Luminescence.  
M. N. Sokolov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, M. R. Gallyamov, I. N. Novozhilov, N. Kitamura, and M. A. Mikhailov.  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 2017, 4131 - 4137 (2017).
12. Zero-Magnetic-Filed Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Clusters:  $[\{Mo_6X_8\}(n-C_3F_7COO)_6]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ).  
S. Akagi, E. Sakuda, A. Ito, and N. Kitamura.  
*J. Phys. Chem. A*, Vol. 121, 7148 - 7156 (2017).
13. A Multimode Sensor Showing Cation-Dependent Fluorescence Colour.  
S. Fujii, R. Ishimura, A. Nakagawa, and N. Kitamura.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 19, 28943 - 28949 (2017).
14. Luminescent Coordination Polymers Based on  $Ca^{2+}$  and Octahedral Cluster Anions  $[\{M_6Cl^i_8\}Cl^a_6]^{2-}$  ( $M = Mo, W$ ): Synthesis and Thermal Stability Studies.  
D. V. Evtushok, N. A. Vorotnikova, V. A. Logvinenko, A. I. Smolentsev, K. A. Brylev, P. E. Plyusnin, D. P. Pishchur, N. Kitamura, Y. V. Mironov, A. O. Solovieva, O. A. Efremova, and M. A. Shestopalov.  
*New. J. Chem.*, Vol. 41, 14855 - 14861 (2017).
15. Characterization of Platinum Electrode Surfaces by Electrochemical Surface Forces Measurement.  
S. Fujii, M. Kasuya, and K. Kurihara.  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, 26406 - 26413 (2017).
16. Ferroelectricity and Piezoelectricity in Free-Standing Polycrystalline Films of Plastic Crystals.  
J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kitamura, and T. Inabe.  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 140, 346 - 354 (2018).
17. 23 Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complexes  $[Mo_6I_8Cl_6]^-$ .  
N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, I. N. Novozhilov, M. M. Syrokvashin, V. A. Nadolinny, N. V. Kuratieva, D. M. Benoit, Y. V. Mironov, R. I. Walton, G. J. Clarkson, N. Kitamura, A. J. Sutherland, M. A. Shestopalov, and O. A. Efremova.  
*Inorg. Chem.*, Vol. 57, 811 - 820 (2018).

18. A Study on the Redox, Spectroscopic, and Photophysical Characteristics of a Series of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters:  $[\{Mo_6X_8\}Y_6]^{2-}$  ( $X, Y = Cl, Br, I$ ).  
S. Akagi, S. Fujii, and N. Kitamura.  
*Dalton Trans.*, Vol. 47, 1131 - 1139 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. 単一ナノバブルの Laplace 圧  
藤井 翔.  
*化学*, Vol. 72, 59-60 (2017).

## D. 招待講演

1. Laser-Induced Single Microparticle Formation and Simultaneous Extraction/Detection in Polymer/Alcohol/Water Ternary System.  
A. Miura.  
ナノ構造・物性一ナノ機能・応用部会合同シンポジウム, 2017.11. 26-11.27, Yatsushiro, Japan.
2. Ultratrace Analysis by Laser-Induced Single Microparticle Formed in Thermoresponsive Polymer/Alcohol/Water Ternary System.  
A. Miura.  
*18th RIES-Hokudai International Symposium*, 2017.11.30-12.1, Sapporo, Japan.

## E. 外部資金の取得状況 (2017.4-2018.3)

喜多村 昇

挑戦的研究（萌芽）（代表）：

「単一エアロゾル油滴のレーザー捕捉・顕微分光：過冷却液相の化学」

研究助成（積水化学工業株式会社）：

「Mo 六核クラスター錯体に関する研究」

三浦 篤志

研究助成（光科学技術研究振興財団）：

「光分子配向制御によるタンパク質のレーザー誘起時空間制御結晶化」

研究助成（物質・デバイス領域共同研究拠点 展開共同研究 B）：

「吸収顕微鏡を用いた抗がん剤分子投与量の単一分子レベル定量測定」

藤井 翔

研究助成（日立北大ラボ）：

「微小気泡の三相界面における化学の探究とマイクロパターンングへの展開」

## F. 受賞関係

喜多村 昇, 金野 久美子, 石坂 昌司

BCSJ Award (2017.4.15)

「Laser-Induced Single Microdroplet Formation and Simultaneous Water-to-Single Microdroplet Extraction/Detection in Aqueous 1-Butanol Solutions」

大山 夏生

化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会優秀講演賞(ポスター部門) (2018.1.29)

「9-anthrylethynyl 基を有する新規蛍光性化合物の合成と光物性」

# 有機化学第一研究室

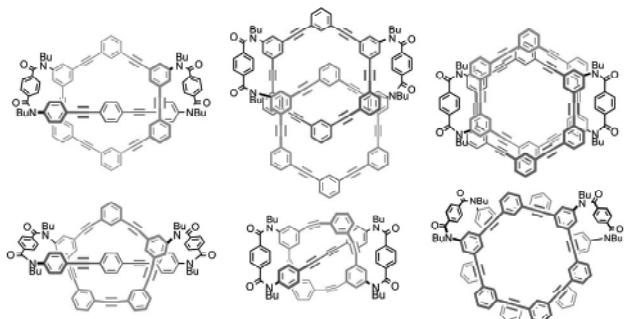
(現教員)

教授 鈴木 孝紀  
助教 上遠野 亮  
助教 石垣 侑祐

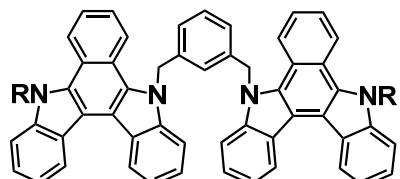
(研究概要)

構造有機化学は、近未来の機能性有機化合物創製を可能とする ThinkTank の役を担う、魅力ある研究分野です。有機化学第一研究室では、ポテンシャルの高いこの分野に於いて、新たな研究カテゴリーの提案や常識を覆す特性を示す化合物群の創製を行い、次世代材料化学の潮流を作り出すことを目標としています。

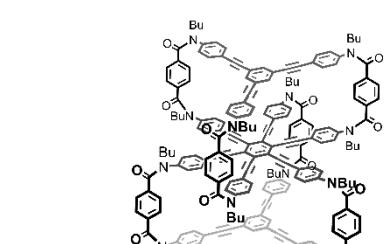
現在の主要な研究テーマとして、「世界一長い炭素-炭素結合」、「呼べば答える応答性分子：多重出入力による高機能化」、「安定な開殻種を与える新規な窒素複素環化合物」、「テレフタルアミドを基盤としたキラル化学」、「連続する動的キラリティを有する分子」などに取り組んでいます。



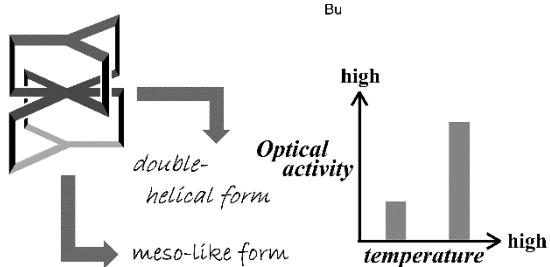
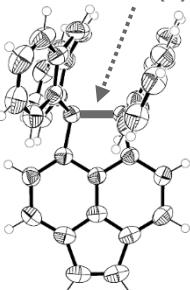
アキラルな構成要素を集合させて、キラルな分子を設計している。一例として、フェニルアセチレンを構成単位とする環状オリゴマー (PAMs) を輪成分とし、棒状成分、あるいはもう一分子の輪成分との集合によって、ヘリカルキラリティを創出した。キラリティの観点を別にしても、[6]～[4]PAM を輪成分とするロタキサン構造を初めて報告した。



UV-Vis-NIR 吸収と蛍光 ON/OFF スイッチングが可能なディスク状電子供与体を、適切なスペーサーを介して複数連結したダイマー/オリゴマーでは、電子授受をトリガーとして、unfolded/folded 構造変化が起こり、合わせてスペクトルも変調される。



1.806(2) Å



アキラルな平面を三層積層した分子では、層間の相対的なねじれにより二元的な動的キラリティを発現する。超分子的なキラリティ伝達によって誘起されたコットン効果は、高温で増大し、低温で減少した。この温度依存性は、通常の系と逆であり、きわめて稀少な一例を示すことができた。

分子内コアーシェル構造に基づいて設計したジヒドロピラシン誘導体において、標準結合長 (1.54 Å) より 17% も長い炭素-炭素単結合 [1.806(2) Å] が存在することを明らかにした。この化合物は溶液、あるいは 100°C 以上の高温下でも分解せず、驚くほどに安定である。これまでに 1.8 Å を超える結合長が報告されたことはなく、この共有結合の極限領域を『超結合』と呼ぶことを提唱した。

## A. 原著論文

1. Bis(diarylethenyl)-thiophenes, -bithiophenes, and -terthiophenes: a new series of electrochromic systems that exhibit a fluorescence response.  
Y. Ishigaki, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, H. Higuchi, H. Kikuchi, and T. Suzuki  
*Can. J. Chem.*, Vol. 95, 243-252 (2017).
2. Synthesis of the ABCDEF-ring of ciguatoxin 3C.  
T. Sato, K. Fujiwara, K. Nogoshi, A. Goto, D. Domon, N. Kawamura, Y. Nomura, D. Sato, H. Tanaka, A. Murai, Y. Kondo, U. Akiba, R. Katoono, H. Kawai, and T. Suzuki  
*Tetrahedron*, Vol. 73, 706-726 (2017).
3. Stereoselective Encapsulation for A Triarylmethylium o,o-Dimer by Natural  $\gamma$ -Cyclodextrin: Origin of Chiral Recognition for the Axially Chiral Dicationic Guest.  
T. Suzuki, J. P. Cerón-Carrasco, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, T. Fukushima, and H. Pérez-Sánchez  
*Heterocycles*, Vol. 94, 1123-1132 (2017)
4. Oxidative Desulfurization of Electron-Donating 5,5,7,7-Tetraaryl-5,7-dihydrodibenzo[c,e]thiepins and the Related Heterocycles: Generation of Dicationic Dyes upon Two-Electron Oxidation.  
T. Suzuki, T. Kuroda, H. Tamaoki, S. Higasa, T. Nehira, R. Katoono, Y. Ishigaki, K. Fujiwara, T. Fukushima, and H. Yamada  
*Heterocycles*, Vol. 95, 816-829 (2017).
5. Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipoate Units for Binding to Au(111).  
E. Ohta, H. Uehara, Y. Han, K. Wada, H. Noguchi, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ikeda, K. Uosaki, and T. Suzuki  
*ChemPlusChem*, Vol. 82, 1043-1047 (2017).
6. 9,10-Dihydrophenanthrene with Two Spiro(dibenzocycloheptatriene) Units: A Highly Strained Caged Hydrocarbon Exhibiting Reversible Electrochromic Behavior.  
Y. Ishigaki, Y. Hayashi, K. Sugawara, T. Shimajiri, W. Nojo, R. Katoono, and T. Suzuki  
*Molecules*, Vol. 22, 1900 (2017).
7. Dynamic or undynamic chirality generated by helical arrangement of a shape-persistent ring and rod doubly bridged in a molecule.  
R. Katoono, Y. Obara, K. Kusaka, and T. Suzuki  
*Chem. Commun.*, Vol. 54, 735-738 (2018).
8. Enhanced circular dichroism at elevated temperatures through complexation-induced transformation of a three-layer cyclophane with dualistic dynamic helicity.  
R. Katoono, Y. Obara, K. Fujiwara, and T. Suzuki  
*Chem. Sci.*, Vol. 9, 2222-2229 (2018).

9. Supramolecular chiroptical switching of helical-sense preferences through the two-way intramolecular transmission of a single chiral source.  
R. Katoono, K. Kusaka, Y. Tanaka, K. Fujiwara, and T. Suzuki  
*Org. Biomol. Chem.*, Vol. 16, 1167-1171 (2018).
10. An improved synthesis of the C42-C52 segment of ciguatoxin 3C.  
T. Saito, K. Fujiwara, Y. Sano, T. Sato, Y. Kondo, U. Akiba, Y. Ishigaki, R. Katoono, and T. Suzuki  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 59, 1372-1376 (2018).
11. Longest C–C Single Bond among Neutral Hydrocarbons with a Bond Length beyond 1.8 Å.  
Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, and T. Suzuki  
*Chem*, Vol. 4, 795-806 (2018).
12. Narrower HOMO-LUMO gap attained by conformational switching through peripheral polyarylation in 1,4,5,8-tetraaza-9,10-antraquinodimethanes.  
T. Suzuki, Y. Ishigaki, K. Sugawara, Y. Umezawa, R. Katoono, A. Shimoyama, Y. Manabe, K. Fukase, and T. Fukushima  
*Tetrahedron*, Vol. 74, 2239-2244 (2018).
13. Double bond formation based on nitroaldol reaction and radical elimination: a prototype segment connection method for the total synthesis of nigricanoside A dimethyl ester.  
T. Tsunoda, K. Fujiwara, S. Okamoto, Y. Kondo, U. Akiba, Y. Ishigaki, R. Katoono, and T. Suzuki  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 59, 1846-1850 (2018).
14. Trithiazolyl-1,3,5-triazines bearing decyloxybenzene moieties: synthesis, photophysical and electrochemical properties, and self-assembly behavior.  
S. Kato, S. Jin, T. Kimura, N. Yoshikawa, D. Nara, K. Imamura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, R. Katoono, T. Yamanobe, H. Uehara, and Y. Nakamura  
*Org. Biomol. Chem.*, Vol. 16, 3584-3595 (2018).

#### D. 招待講演

1. 単一分子メモリユニットとしての動的酸化還元系：発想とプロトタイプ構築  
鈴木孝紀  
第41回有機電子移動化学討論会, 2017.6.22, 札幌.
2. Dynamic redox system that can form an organic molecular layer : Toward the realization of molecular-based data storage devices  
Takanori Suzuki  
*17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-17)*, 2017.7.30, Stonybrook, USA

3. Toward the realization of molecular-based data storage Devices: An approach from the organic chemistry based on dynamic redox system  
Takanori Suzuki  
*The 18th RIES-Hokudai International Symposium*, 2017.11.30, 札幌.
4. ジベンゾシクロヘプタトリエン骨格を有する高歪み炭化水素の特異な性質  
石垣侑祐  
*2017 年度高分子・ハイブリッド材料研究センター (PHyM) 若手フォーラム*, 2017.12.11, 仙台.
5. 有機酸化還元系設計の愉しみ：世界一の構造から單一分子メモリまで  
鈴木孝紀  
*日本化学会第98春季年会特別企画*, 2018.3.20, 札幌.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

鈴木孝紀

基盤研究（B）（代表）：  
「單一有機分子 n ビットメモリ及び抵抗可変型分子ワイヤの提案とそのプロトタイプの創成」

挑戦的萌芽（代表）：

「安定な 1,4-ジイルジカチオンの発生/消失に伴うモノマー/ポリマースイッ칭」

新学術領域（公募）：

「マルチレドックスサイト型オリゴマー中分子による生物機能分子創出」

上遠野亮

若手研究（B）（代表）：  
「動的な 8 の字型らせん性とこれを単位構造とする縮環型オリゴマー」

石垣侑祐

研究活動スタート支援（代表）：  
「極度に長い C-C 単結合の伸長/切断を伴う高次応答系の実現」

#### F. 受賞関係

上遠野亮

日本化学会北海道支部奨励賞（2017.11.22.）  
「テレフタルアミドを基盤とする巨大分子の動的キラル化学」

島尻拓哉

*The 18th RIES-HOKUDAI International Symposium* 最優秀ポスター賞（2017.12.1.）  
「Highly strained aromatic hydrocarbons with a bond length of C-C single bond beyond 1.8 Å」

# 有機化学第二研究室

(現教員)

教授 谷野 圭持  
准教授 鈴木 孝洋  
助教 池内 和忠 (平成30年4月着任)

(旧教員)

助教 吉村 文彦 (平成29年4月転出・現 静岡県立大学 准教授)

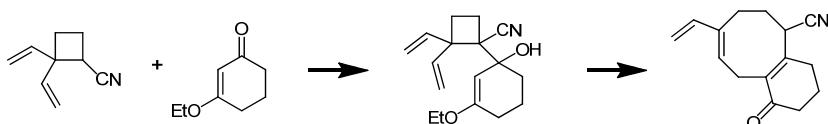
(研究概要)

自然界の微生物や動植物が産生する有機化合物(天然物)から、数多くの重要な医薬品やそのリード化合物が見出されてきた。古くは、キナの樹皮からマラリアの特効薬であるキニーネが、またカビの培養液から抗生物質のペニシリンが発見されている。放線菌から単離された天然物を元に開発されたイベルメクチンが、寄生虫の特効薬としてアフリカの人びとを救い、発見者である大村博士のノーベル賞受賞につながったことは、記憶に新しい。

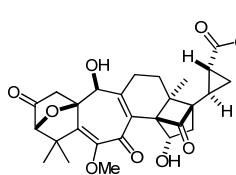
天然物を人工的に合成する研究は、限られた天然資源の保護に加え、分子構造を部分的に改変して優れた医薬品を開発するために不可欠である。市販の単純な構造を持つ原料から出発して、天然物の分子構造を組み立てるためには、様々な変換反応を連続的に適用する「多段階合成」が必要となる。複雑な構造を持つ天然物には、数十工程の多段階合成を要するものや、合成法さえ見出されていないものがあり、この理由から医薬としての実用化に至らない例も少なくない。これらの問題を解決するために、有機合成化学のさらなる進化・発展が求められている。また、その波及効果は医薬品に留まらず、農薬や香料から色素・液晶などの機能性分子、プラスチックなどの高分子まで広範囲に及ぶ。

有機化学第二研究室では、複雑な構造を持つ天然物の合成法を革新する有機合成方法論や分子変換法の開拓を目指してきた。様々な金属元素やヘテロ元素の特性を活かした高選択的変換反応や合成試薬を開発すると共に、それらを鍵とする合成スキームを設計し、生物活性天然物や生物毒、生体関連物質などの合成研究を行っている。現在の主な研究テーマとして、「有機ケイ素、有機ホウ素、および有機イオウ反応剤を用いる高立体選択的合成反応」、「ニトリル誘導体を利用する炭素-炭素結合形成法」、「転位反応に基づく炭素環構築法」、「連続的分子内環化反応による多環性骨格構築法」、「複雑なカゴ型多環性骨格を持つ天然物の全合成研究」などを手がけている。

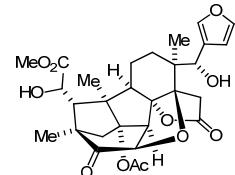
転位反応を用いる8員環骨格構築法



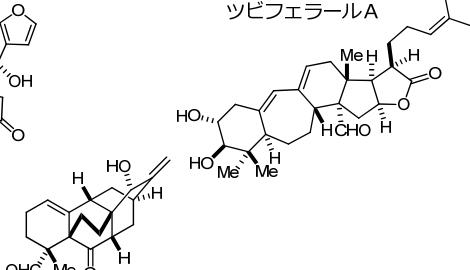
新世代の農薬として期待される  
ソラノエクレビンA



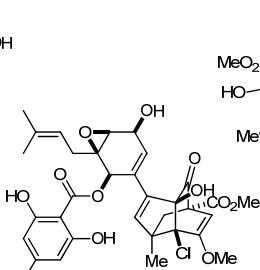
特異なボウル型骨格を持つ  
アイボレノイドA



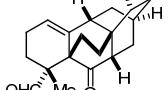
抗癌剤耐性のガン細胞に  
薬剤耐性克服作用を示す  
ツビフェラールA



HIV-1増殖抑制作用を示す  
クロロブプケアナニン



新規な炭化水素骨格を持つ  
アトロブルプラン



## A. 原著論文

1. Enantioselective Total Synthesis of (+)-Iso-A82775C, a Proposed Biosynthetic Precursor of Chloropupukeanin  
T. Suzuki, S. Watanabe, S. Kobayashi, and K. Tanino  
*Org Lett.*, Vol. 19, No. 4, 922-925 (2017).
2. Construction of Bicyclic Systems Containing an Oxygen Bridge by Isomerization of Cyclic Epoxy Alcohols  
M. Iwakura, H. Tokura, and K. Tanino  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 58, No. 12, 1223-1226 (2017).
3. Synthetic Studies on Psiguadial B: Construction of Bicyclo[4.3.1]decane Skeleton via Double Cyclization Reaction of Alkyne Dicobalt Complex  
M. Kinebuchi, R. Uematsu, and K. Tanino  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 58, No. 14, 1382-1386 (2017).
4. Nucleophilic Addition of Alkanenitriles to Aldehydes via *N*-Silyl Ketene Imines Generated in Situ  
F. Yoshimura, H. Saito, T. Abe, and K. Tanino  
*Synlett*, Vol. 28, No. 14, 1816-1820 (2017).
5. Non-reductive Decyanation Reactions of Disubstituted Malononitrile Derivatives Promoted by NaHMDS  
D. Domon, M. Iwakura, and K. Tanino  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 58, No. 20, 1957-1960 (2017).
6. Inhibition of Ser/Thr phosphatase PPM1D induces neutrophil differentiation in HL60 cells  
R. Kamada, F. Kudoh, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi  
*J. Biochem.*, Vol. 162, No. 4, 303-308 (2017).

## B. 総説・解説・その他

1. Total Synthesis of Palau'amine  
K. Namba, K. Takeuchi, Y. Kaihara, and K. Tanino  
*J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, Vol. 75, No. 11, 1094-1101 (2017).
2. Iso-A82775C の不斉全合成  
鈴木孝洋  
*有機合成化学協会誌*, Vol. 76, No. 5, 462-465 (2018).

## C. 著書

1. 縮環骨格構築法の開発とソラノエクレピンの全合成  
谷野圭持  
*天然有機化合物の全合成-独創的なものづくりの反応と戦略*, 日本化学会 編, pp. 94-102,  
化学同人, 京都 (2018).

## D. 招待講演

1. Enantioselective Total Synthesis of (+)-iso-A82775C  
T. Suzuki  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017*, 2017.6.8-10, Ho Chi Minh City,  
Vietnam.
2. シアノ基の特性を活用した炭素-炭素結合形成法の開発  
谷野圭持  
平成 29 年度前期 (春季) 有機合成化学講習会, 2017.6.14-15, 東京.
3. シアノ基の特性を活用した天然物合成  
谷野圭持  
第 52 回天然物化学談話会, 2017.7.5-7, 伊豆熱川.
4. 自然を学ぶ・まねる・超える~有機化学入門~  
鈴木孝洋  
福島県立会津学鳳高校 SSH 講演会, 2017.7.5, 会津若松.
5. 全合成研究から広がる有機合成化学  
鈴木孝洋  
早稲田大学 化学・生命化学専攻 OB 講演会, 2017.7.15, 東京.
6. シストセンチュウふ化促進物質の化学合成  
谷野圭持  
近畿化学協会合成部会フロー・マイクロ合成研究会 第 31 回公開講演会, 2017.7.28, 大阪.
7. 付加環化反応を基盤とした特異な環構造を有するテルペノイドの全合成研究  
鈴木孝洋  
第 61 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 2017.9.9-11, 石川.
8. ふ化促進物質の全合成とジャガイモシストセンチュウ類防除へ向けた実用化研究  
谷野圭持  
日本線虫学会第 25 回大会 (札幌大会), 2017.9.20-22, 札幌.
9. 有機合成の力で天然物を新世代の農薬にする  
谷野圭持  
第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017.10.17-19, 東京.

10. 多環性天然物ソラノエクレピンAの不斉全合成  
谷野圭持  
日本化学会第98 春季年会, 2018.3.20-23, 船橋.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

- 谷野 圭持  
基盤研究（B）（代表）：  
「炭素小員環化合物とヘテロ原子の複合利用による高次構造天然物の合成」
- 新学術領域（代表）：  
「超微量生物機能性天然中分子の高効率合成」
- 革新的技術開発・緊急展開事業（分担）：  
「ジャガイモシロシストセンチュウ等に対する革新的な新規作用機構の線虫剤開発」
- 小川香料（株）共同研究（代表）：  
「新規骨格を有する香料物質に関する研究開発」
- 鈴木 孝洋  
公益財団法人 秋山記念生命科学振興財団 研究助成〈奨励〉（代表）：  
「新規炭化水素ジバレランを基盤とする芳香環バイオイソスターへの展開」
- 公益財団法人 内藤記念科学振興財団 内藤記念科学奨励金・研究助成（代表）：  
「生合成を模倣したクロロブプケアナニンの全合成とその生合成過程への化学的アプローチ」

#### F. 受賞関係

- 鈴木 孝洋  
第14回日本化学会北海道支部奨励賞（2018.1.17）  
「特異な構造の天然物の全合成と拡散的研究展開」
- 土門 大祐  
第29回万有札幌シンポジウム Best Poster賞（2017.7.1）  
「シアノエポキシアルコールの形式的転位反応を基盤とするベルカロールの全合成研究」

# 有機金属化学研究室

(現教員)

教授 澤村 正也

講師 清水 洋平

助教 岩井 智弘

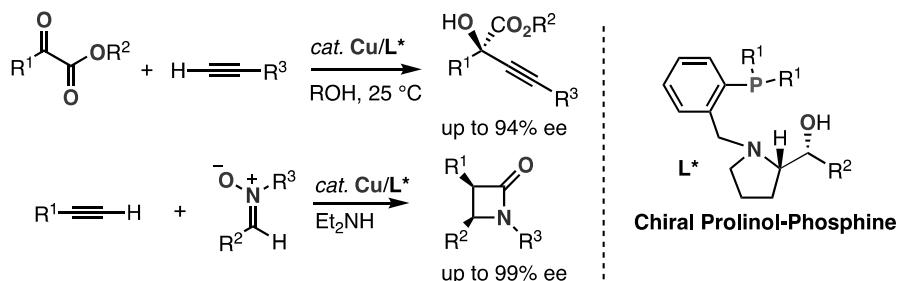
助教 Arteaga Arteaga Fernando (国際連携機構 ISP 助教)

(研究概要)

理想の化学反応を実現する有機合成触媒をエレガントに生み出したい。この夢を実現するため、化学修飾固体表面や分子集合体による多機能空間など、分子を超えたところにあるはずの、まだ誰も見たことのない新領域を求めて研究しています。

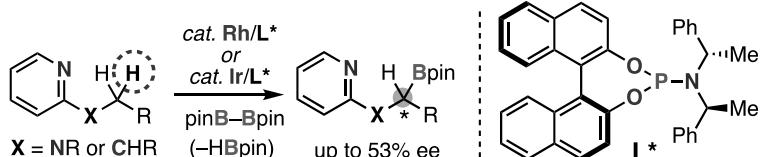
## 【キラルプロリノール-ホスフィン-銅触媒による高立体選択的反応：論文 1, 8】

独自に開発したキラルプロリノール-ホスフィンを配位子に用いることで、末端アルキンによるケトエステルの銅触媒不斉アルキニル化が高エナンチオ選択的に進行することを見出した。入手容易な原料から光学活性第3級アルコールを一段階で合成することができる。分散力補正したDFT計算により、非極性C(sp<sup>3</sup>)-H···O水素結合を含む2点水素結合だけでなく、基質-配位子間の分散引力に基づく立体制御が働くことを明らかにした。また、ニトロンと末端アルキンとの銅触媒反応からβ-ラクタムが生成する衣笠反応においても、キラルプロリノール-ホスフィン配位子が有効に働き、高いエナンチオ選択性を実現した。従来触媒では困難であったアルキルアセチレンの反応においても、高立体選択性が得られる。



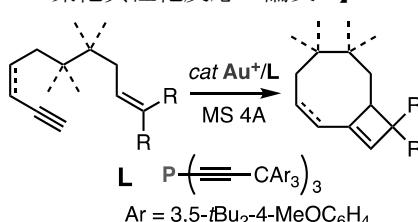
## 【キラルモノホスフィン配位子を用いた触媒的不斉C-Hホウ素化反応：論文 3】

ヘテロ原子を配向基とする2-アミノピリジンおよび2-アルキルピリジンの触媒的C(sp<sup>3</sup>)-Hホウ素化反応に対して、比較的シンプルなキラルモノホスホロアミダイト配位子を用いることで中程度のエナンチオ選択性が発現することを見出した。



## 【半中空トリエチニルホスフィン-金触媒による1,9-エンインの環化異性化反応：論文 4】

リン原子上部にナノ規制空間を有する半中空トリエチニルホスフィンを配位子に有するカチオン性金錯体触媒を用いることで、1,9-エンインの分子内[2+2]環化付加反応が進行し、シクロブテン縮環8員環カルボサイクルが得られることを見出した。配位子の効果は顕著であり、他の一般的な配位子では目的生成物は得られない。



## A. 原著論文

1. Asymmetric Synthesis of  $\beta$ -Lactams through Copper-Catalyzed Alkyne–Nitrone Coupling with Prolinol-Phosphine Chiral Ligand  
Y. Takayama, T. Ishii, H. Ohmiya, T. Iwai, M. C. Schwarzer, S. Mori, T. Taniguchi, K. Monde, and M. Sawamura  
*Chem. Eur. J.*, Vol. 23, 8400–8404 (2017).
2. Polystyrene-Cross-Linking *Ortho*-Substituted Triphenylphosphines: Synthesis, Coordination Properties, and Application to Pd-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Chlorides  
T. Iwai, K. Asano, T. Harada, and M. Sawamura  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 90, 943–949 (2017).
3. Enantioselective Rh- or Ir-Catalyzed Directed C(sp<sup>3</sup>)–H Borylation with Phosphoramidite Chiral Ligands  
R. L. Reyes, T. Harada, T. Taniguchi, K. Monde, T. Iwai, and M. Sawamura  
*Chem. Lett.*, Vol. 46, 1747–1750 (2017).
4. Synthesis of Cyclobutene-Fused Eight-Membered Carbocycles through Gold-Catalyzed Intramolecular Enyne [2+2] Cycloaddition  
T. Iwai, M. Ueno, H. Okochi, and M. Sawamura  
*Adv. Synth. Catal.*, Vol. 360, 670–675 (2018).
5. Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Fluorides with Primary Amines  
T. Harada, Y. Ueda, T. Iwai, and M. Sawamura  
*Chem. Commun.*, Vol. 54, 1718–1721 (2018).
6. Phosphine-Catalyzed Anti-Carboboration of Alkynoates with 9-BBN-Based 1,1-Diborylalkanes: Synthesis and Use of Multi-Substituted  $\gamma$ -Borylallylboranes  
A. Yamazaki, K. Nagao, T. Iwai, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 57, 3196–3199 (2018).
7. Copper-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Alkylboron Allylic Alkylation  
K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Chem. Lett.*, Vol. 47, 632–635 (2018).
8. Enantiocontrol by Assembled Attractive Interactions in Copper-catalyzed Asymmetric Direct Alkynylation of  $\alpha$ -Ketoesters with Terminal Alkynes: OH···O/sp<sup>3</sup>-CH···O Two-point Hydrogen-bonding Combined with Dispersive Attractions  
M. C. Schwarzer, A. Fujioka, T. Ishii, H. Ohmiya, S. Mori, and M. Sawamura  
*Chem. Sci.*, Vol. 9, 3484–3493 (2018).
9. Phosphine-Catalyzed Anti-Hydroboration of Internal Alkynes  
K. Nagao, A. Yamazaki, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Org. Lett.*, Vol. 20, 1861–1865 (2018).

## B. 総説・解説・その他

- 配位子つくって 30 年

澤村 正也

*OM News*, pp. 12–17 (2018).

## D. 招待講演

- 分子と固体でつくる高活性有機合成触媒

澤村 正也

北大－NIMS ジョイントシンポジウム, 2017.4.21, 札幌.

- Catalysis with Polystyrene-Cross-Link Phosphine Ligands

Masaya Sawamura

*2nd International Symposium on Precisely Designed Catalysts with Customized Scaffolding*, 2017.5.12–13, Osaka University, Osaka.

- Polystyrene-Cross-Linking Phosphine Ligands for Producing Highly Active Metal Catalysts

Tomohiro Iwai

*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.8–10, Ho Chi Minh City, Vietnam.

- 配位子つくって 30 年

澤村 正也

近畿化学協会有機金属部会 平成 29 年度第 2 回例会, 2017.6.23, 東京.

- Organometallic Catalysis with Polystyrene-Cross-Linking Phosphines

Masaya Sawamura

*The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS19)*, 2017.6.25–29, Jeju, Korea.

- 配位子設計が拓いた新しい有機合成

澤村 正也

第 34 回有機合成化学セミナー, 2017.9.12–14, 金沢.

- ポリスチレン架橋ホスフィン配位子による有機金属触媒反応場の構築

澤村 正也

第 66 回高分子討論会, 2017.9.20–22, 松山.

- 固定化ホスフィンによる触媒デザイン

澤村 正也

第 7 回 CSJ 化学フェスタ, JST 特別企画 : ACT-C プログラムが生み出す未来の化学技術, 2017.10.17–19, 東京.

9. 固相多点担持法による高活性金属錯体触媒の設計開発  
岩井 智弘  
*第1回産総研化学研究シンポジウム「夢見る30代化学者たちの挑戦」*, 2017.11.2, つくば.
10. Organometallic Catalysis with Polystyrene-Cross-Link Phosphines  
Masaya Sawamura  
*1st Singapore Japan Germany Trilateral Symposium on Precision Synthesis & Catalysis*, 2017.11.20-21, Nanyang, Singapore.
11. 固相担体の特性を活かした高活性金属錯体触媒の創製  
岩井 智弘  
*2017年度触媒学会北海道支部 札幌講演会*, 2017.12.5, 札幌.
12. Transition Metal Catalysis of Polystyrene-Cross-Linking Bisphosphines  
Masaya Sawamura  
*International Conference on Chemistry for Human Development (ICCHD-2018)*, 2018.1.8–10, Kolkata, India.
13. Ligand Design for Efficient Organic Synthesis  
Masaya Sawamura  
*Lecture at IIT Madras*, 2018.1.12, Chennai, India.
14. 反応場の特性を活かした高活性金属錯体触媒の設計  
岩井 智弘  
*平成29年度日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演*, 2018.1.17, 札幌.
15. High-performance Transition Metal Catalysts with Polystyrene-cross-linking Phosphine Ligands  
Masaya Sawamura  
*Pure and Applied Chemistry International Conference 2018*, 2018.2.7–9, Hat Yai, Thailand
16. New Concepts from Ligand Design  
Masaya Sawamura  
*Institute Seminar*, 2018.2.12, Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand.
17. 一価銅触媒の特性を活かした化学選択的反応の開発  
清水 洋平  
*日本化学会 第98春季年会(2018)*, 2018.3.20–23, 船橋.
18. Multipoint Solid-Supported Phosphine Ligands for Efficient Organometallic Catalysis  
Tomohio Iwai  
*日本化学会 第98春季年会(2018) アジア国際シンポジウム*, 2018.3.20–23, 船橋.

## E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

澤村 正也

新学術領域研究（代表）：

「固相担持法による高活性遷移金属錯体触媒の創製」

JST 先導的物質変換領域 ACT-C（代表）：

「量子シミュレーションに基づく不斉 C–H 活性化触媒の開発」

東ソー有機化学（株）共同研究（代表）：

「ポリマー型新規触媒を利用した研究」

清水 洋平

基盤研究（C）（代表）：

「保護基フリー合成を志向した炭素–炭素結合形成反応の開発」

アステラス病態代謝研究会 研究助成金（代表）：

「化学選択的カルボン酸  $\alpha$  位修飾反応の開発」

岩井 智弘

若手研究（A）（代表）：

「第一周期遷移金属の高度利用のための触媒設計と高難度分子変換反応の開発」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「飽和炭化水素類の高度分子変換反応を指向したナノ空間制御型触媒の開発」

北條 健太郎

特別研究員奨励費（代表）：

「アルケンの還元的カップリングによる第四級不斉炭素中心の構築」

安田 優人

特別研究員奨励費（代表）：

「第2級アルキルボランを用いた高選択的炭素–炭素結合形成反応の開発」

角田 圭

特別研究員奨励費（代表）：

「遷移金属錯体の電子状態自在変調を目的としたナノマテリアル担持触媒の開発」

## F. 受賞関係

澤村 正也

根岸賞 優秀賞（2018.3.5）

「量子シミュレーションに基づく不斉 C–H 活性化触媒の開発」

清水 洋平

日本化学会 第98春季年会 (2018) 若い世代の特別講演証 (2018.3.21)  
「一価銅触媒の特性を活かした化学選択的反応の開発」

岩井 智弘

平成29年度 日本化学会北海道支部奨励賞 (2018.1.17)  
「反応場の特性を活かした高活性金属錯体触媒の設計」

安田 優人

1st Singapore Japan Germany Trilateral Symposium on Precision Synthesis & Catalysis, Poster Award (2017.11.21)  
「Asymmetric Copper Catalysis with Phenol-NHC Chiral Ligands: A Case of Allyl-Allyl Coupling with Organoboron Reagents」

Ronald L. Reyes

第64回有機金属化学討論会ポスター賞 (2017.9.9)  
「キラルモノホスフィン配位子を用いた触媒的不斉 C(sp<sup>3</sup>)-H ホウ素化反応」

藤岡 茜

第111回有機合成シンポジウム2017年【春】ポスター発表優秀賞 (2017.6.9)  
「キラルプロリノール-ホスフィン-銅触媒と末端アルキンによる  $\alpha$ -ケトエステル誘導体の不斉アルキニル化」

# 有機反応論研究室

(現教員)

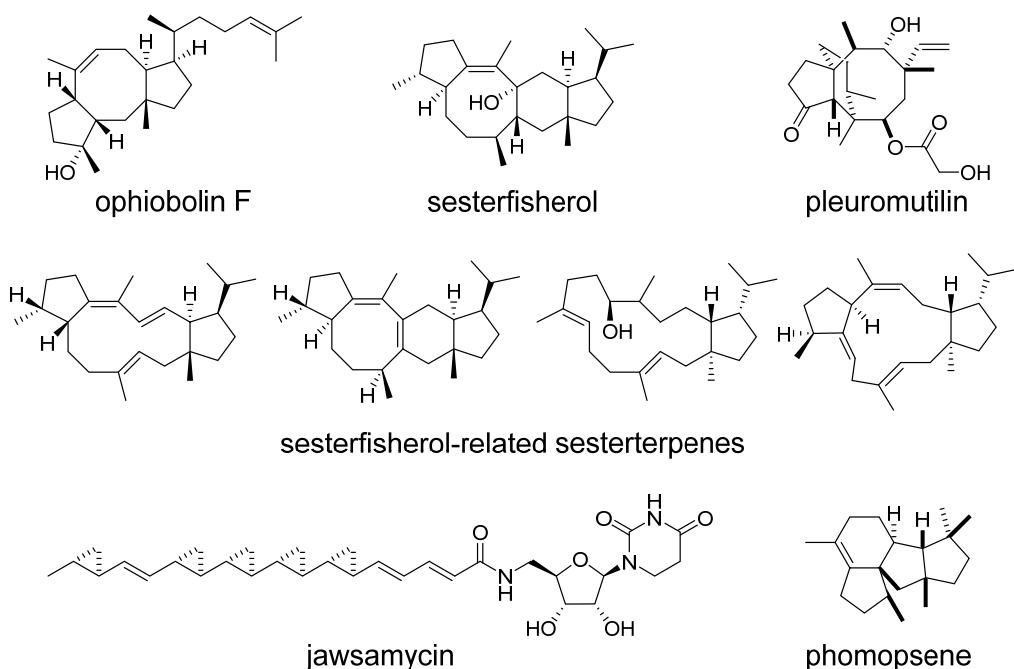
教授 及川 英秋  
准教授 南 篤志  
助 教 劉 成偉  
助 教 尾崎 太郎

(研究概要)

天然には多種多様な二次代謝産物が存在するが、その複雑な構造がいかにして合成されるか(生合成)を検討し、新規酵素反応を追い求めている。更に、これら生合成酵素の反応機構を解き明かし、有機合成に堪えるような触媒を作り出すことを目指している。

## 複雑な骨格を有する天然物の骨格構築機構の解明と酵素的全合成

有機反応論研究室では糸状菌の有する二機能性テルペソ合成酵素(BFTS: bifunctional terpene synthase)に着目し、世界初のセスタテルペソ合成酵素である ophiobolin F 合成酵素 AcOS や sesterfisherol 合成酵素 NfSS を見出し、機能解析してきた。2017 年には、分子進化系統樹上で NfSS の近縁に分類される BFTS を集中的に解析することで、類似の環構造であるにも関わらず、置換基の立体化学や幾何異性の異なる 4 種の新規セスタテルペソを同定した (*Org. Lett.* 2017)。これにより 100 種を超える C20/C25 テルペソ環化酵素の触媒機構の概要と生成物予測を提唱した。その他に植物病原性糸状菌からも関連酵素を見出し、修飾酵素遺伝子との共発現によって新規セスタテルペソの異種生産に成功した (*Tetrahedron Lett.* 2018)。さらに、DFT 計算、ドッキングシミュレーション及び変異酵素による生化学実験を組み合わせ、NfSS の反応経路を詳細に明らかにした (*Sci. Rep.* 2018)。また、特徴的な 5/6/8 縮環構造を有し、顕著な抗菌活性を示す pleuromutilin の生合成研究にも取り組み、その生合成経路の全容を解明した (*ChemBioChem*, 2017)。これにより子囊菌である麹菌の異種発現系が、担子菌由来天然物の生産に応用可能などを実証した。その他にも、phomopsene や jawsamycin の生合成について精密解析を行った (*J. Antibiot.* 2017, *Org. Biomol. Chem.* 2017)。



## A. 原著論文

1. Biosynthetic Machinery of Diterpene Pleuromutilin Isolated from Basidiomycete Fungi.  
M. Yamane, A. Minami, C. Liu, T. Ozaki, I. Takeuchi, T. Tsukagoshi, T. Tokiwano, K. Gomi, and H. Oikawa  
*ChemBioChem*, Vol. 18, 2317-2322 (2017).
2. Cyclization Mechanism of Phomopsene Synthase: Mass Spectrometry based Analysis of Various Site-Specifically Labeled Terpenes.  
S. S. Shinde, A. Minami, Z. Chen, T. Tokiwano, T. Toyomasu, N. Kato, T. Sassa, and H. Oikawa  
*J. Antibiot.*, Vol. 70, 632-638 (2017).
3. Dissection of Goadsporin Biosynthesis by In Vitro Reconstitution Leading to Designer Analogues Expressed In Vivo.  
T. Ozaki, K. Yamashita, Y. Goto, M. Shimomura, S. Hayashi, S. Asamizu, Y. Sugai, H. Ikeda, H. Suga, and H. Onaka  
*Nat. Commun.*, Vol. 8, 14207 (2017).
4. Stepwise Cyclopropanation on the Polycyclopropanated Polyketide Formation in Jawsamycin Biosynthesis.  
T. Hiratsuka, H. Suzuki, A. Minami, and H. Oikawa  
*Org. Biomol. Chem.*, Vol. 15, 1076-1079 (2017).
5. Structural Insights into the CotB2-Catalyzed Cyclization of Geranylgeranyl Diphosphate to the Diterpene Cyclooctat-9-en-7-ol  
T. Tomita, S.Y. Kim, K. Teramoto, A. Meguro, T. Ozaki, A. Yoshida, Y. Motoyoshi, N. Mori, K. Ishigami, H. Watanabe, M. Nishiyama, and T. Kuzuyama  
*ACS Chem. Biol.*, Vol. 12, 1621-1628 (2017).
6. Biosynthetic Origin of the Hydroxamic Acid Moiety of Trichostatin A: Identification of Unprecedented Enzymatic Machinery Involved in Hydroxylamine Transfer  
K. Kudo, T. Ozaki, K. Shin-ya, M. Nishiyama, and T. Kuzuyama  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 6799-6802 (2017).
7. Focused Genome Mining of Structurally Related Sesterterpenes: Enzymatic Formation of Enantiomeric and Diastereomeric Products.  
K. Narita, H. Sato, A. Minami, K. Kudo, L. Gao, C. Liu, T. Ozaki, M. Kodama, X. Lei, T. Taniguchi, K. Monde, M. Yamazaki, M. Uchiyama, and H. Oikawa  
*Org. Lett.* Vol. 19, 6696–6699 (2017).
8. Subcellular Localization of Aphidicolin Biosynthetic Enzymes Heterologously Expressed in *Aspergillus oryzae*.  
A. Ban, M. Tanaka, R. Fujii, A. Minami, H. Oikawa, T. Shintani, and K. Gomi  
*Biosci. Biotechnol. Biochem.*, Vol. 82, 139-147 (2018).

9. Identification of Novel Sesterterpenes by Genome Mining of Phytopathogenic Fungi *Phoma* and *Colletotrichum* sp.  
L. Gao, K. Narita, T. Ozaki, N. Kumakura, P. Gan, A. Minami, C. W. Liu, X. G. Lei, K. Shirasu, and H. Oikawa  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 59, 1136-1139 (2018).
10. Theoretical Study of Sesterfisherol Biosynthesis: Computational Prediction of Key Amino Acid Residue in Terpene Synthase.  
H. Sato, K. Narita, A. Minami, M. Yamazaki, C. Wang, H. Suemune, S. Nagano, T. Tomita, H. Oikawa, and M. Uchiyama  
*Sci. Rep.*, Vol.8, 2473 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. 転移 RNA のいろいろな機能  
尾崎 太郎  
*生物工学会誌*, Vol. 95, No. 4, 206 (2017).
2. 翻訳後修飾による D-アミノ酸の導入  
尾崎 太郎  
*化学*, Vol. 72, No. 9, 59-60 (2017).
3. リボソームが作るペプチド系天然物の生合成  
尾崎 太郎  
*化学と工業*, Vol. 70, No. 9, 882-883 (2017).
4. 天然ペプチド骨格の道徳的な設計手法の開発  
尾崎 太郎、菅裕明、尾仲宏康  
*酵素工学ニュース*, Vol. 78, 10-13 (2017).
5. 多様なリボソーム翻訳後修飾ペプチド (RiPPs) の試験管内生合成  
尾崎 太郎、後藤佑樹、尾仲宏康  
*バイオサイエンスとインダストリー*, Vol. 75, No. 6, 524-526 (2017).
6. 麦菌が切り拓く天然物化学 ～麦菌を利用した生物活性天然物の生産～  
南 篤志, 及川 英秋  
*日本醸造協会誌*, Vol. 112, No. 9, 592-597 (2017).
7. ゲノム情報を用いた C20/C25 テルペン環化構造遺伝子の網羅的発現による新規天然物の生産  
南 篤志, 尾崎 太郎, 劉 成偉, 及川 英秋  
*バイオサイエンスとインダストリー*, Vol. 76, No. 1, 20-25 (2018).

### C. 著書

1. “麹菌を宿主としたカビの二次代謝産物の生産”  
南 篤志, 劉 成偉, 尾崎 太郎, 及川 英秋  
*酵母菌・麹菌・乳酸菌の産業応用展開*, 監修 五味 勝也, 阿部 敬悦, pp.155-161, シーエムシー出版 (2018)

### D. 招待講演

2. ゲノム情報を用いた有用生物活性を持つ低分子化合物の汎用的酵素合成法の開発  
及川 英秋  
*北大-NIMS ジョイントシンポジウム*, 2017.4.21-4.22, 札幌.
3. ポリケタイド関連化合物の生合成系リデザインによる新規生体機能分子の創成  
南 篤志  
*新学術領域研究「生合成リデザイン」第2回公開シンポジウム*, 2017.8.6, 札幌.
4. 麹菌異種発現系を利用した糸状菌由来二次代謝産物の生合成研究  
南 篤志, 及川 英秋  
*第69回日本生物工学会大会 (2017)*, 2017.9.13, 東京.
5. 骨格構造が類似した天然物の集中的生合成法の開発  
及川 英秋  
*日本ケミカルバイオロジー学会第12回年会特別講演 “有機合成化学を起点とするものづくり戦略”*, 2017.6.9, 札幌.
6. Construction of Focused Library of Structurally Related Fungal Metabolites Using Genome Mining  
Hideaki Oikawa  
*1st China-Japan Joint Symposium on Natural Product Biosynthesis*, 2017.10.2-10.3, Shanghai, China.
7. 生合成マシナリー再構築による天然物合成の新展開  
及川 英秋  
*東京農工大学大学院特別講演* 2017.11.15, 小金井.
8. Construction of focused library of structurally related fungal metabolites using genome mining  
Hideaki Oikawa  
*The Second A3 Roundtable Meeting on Chemical Probe Research Hub*, 2017.11.23-11.26, Hangzhou, China.
9. Nature's strategy for synthesis of biologically active small molecule  
Hideaki Oikawa  
*Students Seminar of NIMS Joint Graduate Program*, 2018.1.16, つくば.

10. 糸状菌由来リボソームペプチド RiPPs の生合成機構  
及川 英秋、南 篤志、尾崎 太郎  
農芸化学会 2018 年度大会シンポジウム “多様なペプチド化合物を創出する微生物が備えた生合成戦略”, 2018.3.18, 名古屋.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

及川英秋

基盤研究 (A) (代表) :  
「糸状菌天然物生合成マシナリー再構築による汎用的物質生産」

南篤志

基盤研究 (B) (代表) :  
「テルペノ環化酵素の精密機能解析を基軸とする骨格多様化機構の解明」

新学術領域研究 (代表) :  
「ポリケタイド関連化合物の生合成系リデザインによる新規生体機能分子の創製」

挑戦的研究 (萌芽) (代表) :  
「アミノ酸配列に基づくポリケタイド系天然物の構造予測と物質生産」

劉成偉

若手研究 (B) (代表) :  
「インドールジテルペノ生合成における構造多様性創出機構の解明と制御」

尾崎太郎

新学術領域研究 (代表) :  
「麹菌異種発現系を用いた感染時特異的な糸状菌代謝産物の安定供給」

若手研究 (B) (代表) :  
「糸状菌リボソームペプチドの生合成に普遍的な新規環化酵素の機能解明」

鶴飼孝大

特別研究員奨励費 (代表) :  
「繰り返し型ポリケタイド合成酵素の機能解析とプログラミング制御の解明」

#### F. 受賞関係

及川 英秋

平成 29 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (2017.4.19)  
「設計図を活用した麹菌異種発現法による有用天然物の生産研究」

# 生物化学研究室

(現教員)

教授 坂口 和靖  
准教授 今川 敏明  
助教 鎌田 瑞泉

(研究概要)

生命科学における生物化学の最も重要なテーマのひとつは、『"化学反応"の集積がいかにして"生命"となりうるか』の解明にあり、この鍵となるものが『極めて多様なタンパク質の特異的な認識に基づく機能の厳密な制御』である。生物化学研究室では、これらを解明することを目指して、細胞周期制御因子として最も重要な癌抑制タンパク質 p53、p53 誘導性 Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D および PPM1 ファミリーホスファターゼをターゲットとして研究を推進している。また、ナノ構造体形成制御およびリボソーム関連生体物質についても研究を進めている。

## 【癌抑制タンパク質 p53】

癌抑制タンパク質 p53 は、放射線・紫外線・発癌物質によって引き起こされる DNA 損傷などの遺伝毒性ストレスによる細胞の周期停止およびアポトーシス誘導において中心的な役割を果たしている。p53 はホモ四量体を形成しており、この四量体形成は p53 癌抑制機能に必須である。

当研究室では、四量体形成ドメイン変異、特に Li-Fraumeni 症候群に見られる変異による p53 の不活性化機構、進化過程における四量体形成ドメインの安定性変化と転写活性の相関解析、翻訳後修飾による多量体形成制御機構の解明を実施している。また、飢餓ストレス応答における p53 の機能解明やシングルセル転写活性解析による細胞応答多様性について研究を進めている。さらには、p53 四量体形成ドメインペプチド等の多量体形成ペプチドを構造制御素子として用いた金属ナノ構造体形成制御について研究を実施している。

## 【PPM1 ホスファターゼファミリー】

タンパク質のリン酸化は、生体内シグナル伝達において中心的役割を果たしている。ストレス応答性 PPM1 ホスファターゼの異常は、癌を含む様々な疾患と関連することが報告されており、特に p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の異常が多くの癌で報告されている(図)。当研究室では、新規 PPM1D 阻害剤を開発している。この PPM1D 阻害剤は *in vitro* および *in vivo* で極めて有効に作用することから、PPM1D を標的とした抗癌剤のリード化合物および PPM1D の機能解析における強力な分子ツールとして有効である。我々は、PPM1D が好中球や脂肪細胞の細胞分化および分化後の細胞固有の機能を制御していることを明らかにしている。PPM1D 阻害剤が未分化血球細胞の好中球分化を誘導し、細胞増殖を停止させることから、PPM1D 阻害剤が白血病に対する新規治療薬として有効である可能性が示唆される。さらには、PPM1D が好中球の貪飢能や殺菌能制御についても機能を有することを見出している。また、PPM1D の結合タンパク質解析および核小体形成における PPM1D の新規機能の解析を進めている。さらに、PPM1D の特異的ループ領域の機能の解明、PPM1 ファミリーの基質認識機構の解明、ヒト PPM1 ファミリーにおける特異的な基質同定および機能調節因子の探索を実施している。

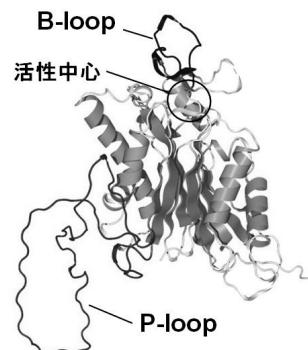


図 PPM1D 触媒ドメインのモデリング構造

## A. 原著論文

1. Inhibition of Ser/Thr phosphatase PPM1D induces neutrophil differentiation in HL-60 cells  
R. Kamada, F. Kudoh, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi  
*J. Biochem.*, Vol. 162, 303-308 (2017).
2. Oligomerization enhances the binding affinity of a silver biominerization peptide and catalyzes nanostructure formation  
T. Sakaguchi, J. I. B. Janairo, M. Lussier-Price, J. Wada, J.G. Omichinski, and K. Sakaguchi  
*Sci. Rep.*, Vol. 7, 1400 (2017).
3. On the role of H3.3 in retroviral silencing  
G. Wolf, R. Rebollo, M. Karimi, A. Ewing, R. Kamada, W. Wu, B. Wu, M. Bachu, K. Ozato, G. Faulkner, D. Mager, M. Lorincz, and T. Macfarlan  
*Nature*, Vol. 548: E1-3 (2017).
4. Quantitative Single Cell Analysis for Transcriptional Activity of p53 Hetero-tetramers between Wild-type Protein and Oligomerization Domain  
Y. Toguchi, R. Kamada, M. Kanno, T. Imagawa, and K. Sakaguchi  
*Chem. Lett.*, Vol. 47, 217-220 (2017).

## D. 招待講演

1. Tetramer Formation of Tumor Suppressor Protein p53: From the evolutionary and application point of view.  
Kazuyasu Sakaguchi  
*Université de Montréal, Faculté de médecine, Departement Seminar*, 2017.9.21, Montreal, Canada.
2. 細胞分化を制御する p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の機能解明  
鎌田瑠泉  
*第1回複合科学研究会～化学・生物学の融合を目指して～*, 2017.9.23-25, Kouchi, Japan.

## E. 外部資金の取得状況（2017.4-2018.3）

- 坂口 和靖  
平成 29 年度自然科学研究機構基礎生物学研究所  
統合ゲノミクス共同利用研究（代表）：  
「p53 誘導性プロテインホスファターゼ PPM1D およびそのファミリーの機能解析」
- 鎌田 瑠泉  
若手研究(B)（代表）：  
「p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D による好中球分化と免疫応答制御機構の解明」  
ノースティック財団 研究シーズ発掘（札幌タレント）補助金（代表）：  
「自然免疫細胞分化における Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D の機能解明」

小笠原 紗里

平成 29 年度特別研究員奨励費（代表）：

「癌抑制タンパク質 p53 誘導性 PPM1D ホスファターゼによる精子形成機構の解明」

塚原 七星

平成 29 年度特別研究員奨励費（代表）：

「PPM1 ホスファターゼ ILKAP による癌抑制機構の解明」

## F. 受賞関係

戸口 侑

第 5 回がんと代謝研究会 優秀ポスター発表賞(2017.7.4)

「リジン欠乏による飢餓ストレスが p53 応答に及ぼす効果」

中川 夏美

第 48 回若手ペプチド夏の勉強会 優秀講演賞(2017.8.7)

「癌抑制タンパク質の四量体形成 ～Peptide から Cell まで～」

工藤 風樹

第 54 回ペプチド討論会 ポスター賞(2017.11.21)

「Comprehensive Phylogeny-based Analysis for Molecular Evolution of p53 Family Proteins」

# 生物有機化学生研究室

(現教員)

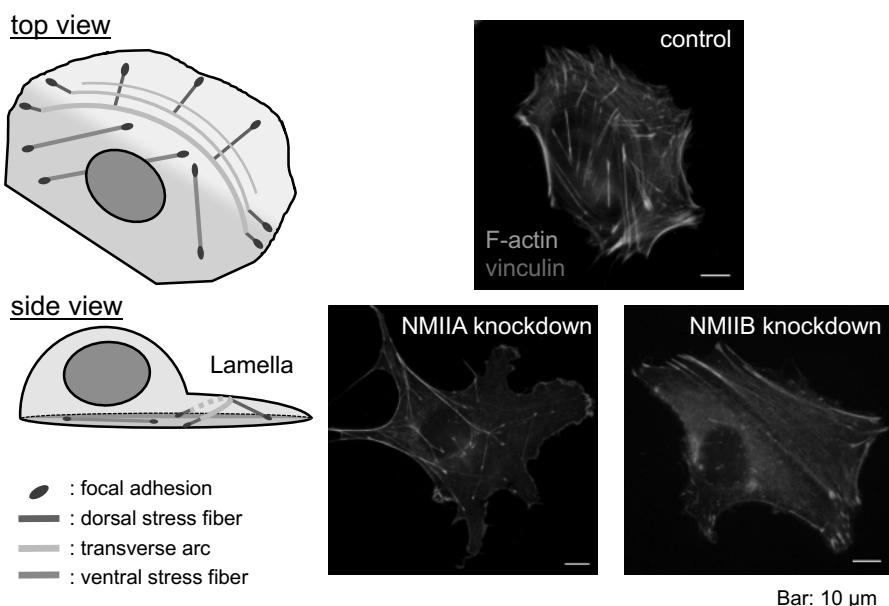
教授 村上 洋太  
准教授 高橋 正行  
助教 高畠 信也

(研究概要)

細胞内でおこる生命現象は核酸やタンパク質などの生体機能分子の複雑な相互作用ネットワークにより担われている。我々はその相互作用ネットワークを分子レベルで理解したいと考え、いくつかの生命現象に着目して解析を進めている。

【ヘテロクロマチンの形成と機能制御】ヘテロクロマチン構造は遺伝情報発現の抑制や染色体の維持を通して細胞分化や遺伝情報維持にかかわる重要な高次クロマチン構造である。一度形成されたヘテロクロマチンは自律的に維持され、周囲に拡張する性質がある。そのため、その異所的形成を防ぎ、誤って形成されたヘテロクロマチンを除去する必要がある。分裂酵母の Epe1 はヘテロクロマチン除去に機能することが知られていたが、我々は除去とは別に積極的に異所的ヘテロクロマチン形成を抑制する事を見出した。さらに、Epe1 の抑制・除去機能は完璧ではなく、異所的ヘテロクロマチン形成を低い確率ではあるが許容し、個々の細胞間のヘテロクロマチンのパターンのバリエーションを生み出すことを発見した。これはエピジェネティックな適応機構やがん細胞における抗がん剤耐性を生み出すエピジェネティックなバリエーションの理解につながる重要な発見である。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】ミオシン II はアクチン細胞骨格内でアクチンフィラメントと相互作用することにより、細胞形態の変化と維持に重要な役割を果たしている。我々は、ミオシン II のアイソフォームである NMIIA と NMIIB がそれぞれ異なるアクチン細胞骨格の transverse arc と ventral stress fiber の形成に必須であることを見出した(図)。また、細胞遊走時に前方に形成されるラメラ領域の平坦化には両アイソフォームが transverse arc 内に存在することが必須であることを明らかにした。さらに、ヒト正常線維芽細胞の方向持続的遊走において、NMIIA は遊走方向の舵取りに、NMIIB は前後方向の極性の維持に関与していることを見出した。これらは細胞遊走における各ミオシン II アイソフォームの機能を理解する上で重要な発見であると考えている。



## A. 原著論文

1. Ser7 of RNAPII-CTD facilitates heterochromatin formation by linking ncRNA to RNAi  
T. Kajitani, H. Kato, Y. Chikashige, C. Tsutsumi, Y. Hiraoka, H. Kimura, Y. Ohkawa, C. Obuse, D. Hermand, and Y. Murakami  
*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 114, E11208-E11217 (2017).
2. Semi-retentive cytoskeletal fractionation (SERCYF): A novel method for the biochemical analysis of the organization of microtubule and actin cytoskeleton networks  
Y. Sato, Y. Murakami, and M. Takahashi  
*Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 488, 614-620 (2017).
3. Driving and photo-regulation of myosin-actin motors at molecular and macroscopic levels by photo-responsive high energy molecules  
H. M. Menezes, Md. J. Islam, M. Takahashi, and N. Tamaoki  
*Org. Biomol. Chem.*, Vol. 15, 8894-8903 (2017).
4. Nonmuscle myosin IIA and IIB differentially contribute to intrinsic and directed migration of human embryonic lung fibroblasts  
M. Kuragano, Y. Murakami, and M. Takahashi  
*Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 498, 25-31 (2018).
5. Different contributions of nonmuscle myosin IIA and IIB to the organization of stress fiber subtypes in fibroblasts  
M. Kuragano, T. Q. P. Uyeda, K. Kamijo, Y. Murakami, and M. Takahashi  
*Mol. Biol. Cell*, Vol. 29, 911-922 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. H3K36 methylation state and associated silencing mechanisms  
S. Suzuki, Y. Murakami, and S. Takahata  
*Transcription*, Vol. 8, 26-31 (2017).

## D. 招待講演

1. Multiple roles of JmjC-protein, Epe1, in epigenome regulation in fission yeast  
Yota Murakami  
*The 9<sup>th</sup> International Fission Yeast Meeting*, 2017.5.19, Banff, Canada.
2. 分裂酵母 jmjC ドメインタンパク質はエピゲノムを多面的に制御する  
村上洋太  
*第11回エピジェネティクス研究会年会*, 2017.5.23, 東京.

3. ミオシンIIアイソフォームによるアクチン細胞骨格制御  
高橋正行  
第6回螢光イメージングミニシンポジウム, 2017.7.27, 札幌.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

村上 洋太  
挑戦的萌芽研究（代表）：  
「転写・クロマチン制御に関与する non-coding RNA の網羅的探索」

高畠 信也  
基盤研究(C)（代表）：  
「ヘテロクロマチンタンパク質 HP1 のヒストン H3K9me 非依存的機能の解明」

#### F. 受賞関係

梶谷 卓也  
第54回日本生化学会北海道支部例会 優秀講演賞(2017.7.7)  
「RNA polymerase II CTD Ser7 は転写を減速させて Argonaute の RNA への targeting を促進する」

# 触媒科学研究所 物質変換研究部門

(現教員)

教授 福岡 淳  
准教授 中島 清隆  
助 教 小林 広和  
助 教 シュロトリ アビジット

(研究概要)

我々は、固体触媒の分子設計と再生可能エネルギー・資源のための触媒反応開発に取り組んでいる。2017年度の主な成果を下記に示す。

## 【木質系バイオマスから基幹化学品の原料を創生する研究】

弱酸性の含酸素官能基を豊富に持つ炭素が、木質バイオマスを単糖へと加水分解する固体触媒となること、その炭素触媒が木材から合成できることを我々はすでに報告している。例えば、ユーカリ粉末を空気中 300 °C で酸化すると、弱酸性の官能基を多く持つ活性の高い炭素触媒が得られる。炭素触媒とセルロース粉末をボールミルによって混合し、それを新しく開発した流通反応装置に導入して水中で加熱処理すると、セルロース加水分解が進行して水溶性 β-1,4-グルカンが得られた(図 1)。

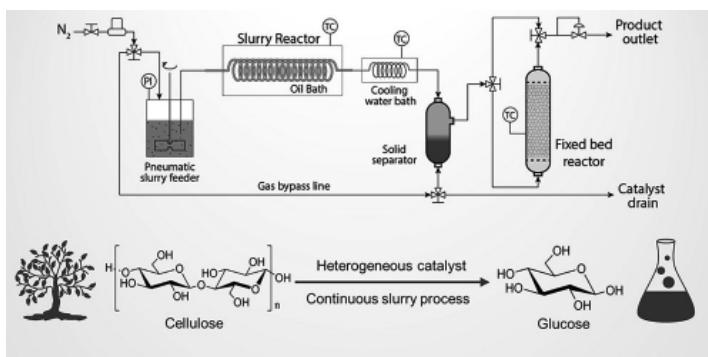


図1 スラリー流通反応装置を利用したカーボン触媒によるグルコースの連続生産システム

このオリゴ糖水溶液は触媒を含む固体残渣の分離後に酸触媒(スルホン化ポリスチレン樹脂)が充填されている固定床反応装置に導入され、そこでオリゴ糖は更なる加水分解によってグルコースへと変換される。このような2つの反応装置の組み合わせにより、セルロースからグルコースを連続生産する一貫プロセスが提案できる。また、反応溶液として希薄なリン酸を利用するとき、カーボン触媒によって生成した β-1,4-グルカンをスラリー流通反応装置内で更に加水分解してグルコースへと変換できるため、後段の固定床流通反応装置が不要となる。シンプルなデザインの反応器を利用して短い対流時間でグルコースを効率よく得ることができるこのシステムは、木質系バイオマスから単糖類を生産する反応器のモデルケースになると期待している。

## 【メソポーラスシリカ担持白金触媒の酸化性能を利用した冷蔵庫触媒の開発】

冷蔵庫や大型の食品貯蔵庫内で放出されるエチレンは、野菜、果物など青果物の熟成を進める作用をもつたため、定常的かつ効率的な除去が求められている。我々は、メソポーラスシリカ上に担持した数 nm の白金微粒子が、低温におけるエチレンの酸化除去において優れた能力を有することを見出した(図 2)。この触媒は 50 ppm の低濃度エチレンを 0 °C でも完全に除去することができ、さらに魚肉類から発生する悪臭物質の分解にも有効である。この担持白金触媒は更に改良が進められ、現在では日立アプライアンス株式会社から発売される家庭用冷蔵庫の野菜室およびチルド室にルテニウムを配合したバイメタリック触媒が搭載されている。

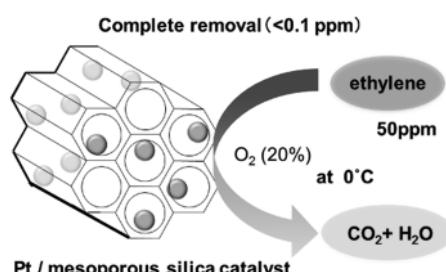


図2 メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温酸化除去

## A. 原著論文

1. Selective Dehydration of Mannitol to Isomannide over H-Beta Zeolite  
H. Yokoyama, H. Kobayashi, J. Hasegawa, and A. Fukuoka  
*ACS Catal.*, Vol. 7, 4828-4834 (2017).
2. Selective Metal-Organic Framework Catalysis of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Phosphate-Modified NU-1000  
M. Yabushita, P. Li, T. Islamoglu, H. Kobayashi, A. Fukuoka, O. K. Farha, and A. Katz  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 56, 7141-7148 (2017).
3. Hydrolytic hydrogenation of chitin to amino sugar alcohol  
H. Kobayashi, K. Techikawara, and A. Fukuoka  
*Green Chem.*, Vol. 19, 3350-3356 (2017).
4. Hexagonal Boron Nitride for Adsorption of Saccharides  
H. Kobayashi and A. Fukuoka  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, 17332-17338 (2017).
5. Facile formation of gold nanoparticles on periodic mesoporous bipyridine-silica  
N. Ishito, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, and A. Fukuoka  
*Catal. Today*, Vol. 298, 258-262 (2017).
6. Zeolite-supported rhodium sub-nano cluster catalyst for low-temperature selective oxidation of methane to syngas  
Y. Hou, S. Ogasawara, A. Fukuoka, and H. Kobayashi  
*Catal. Sci. Technol.*, Vol. 7, 6132-6139 (2017).
7. Cellulose hydrolysis using oxidized carbon catalyst in a plug flow slurry process  
A. Shrotri, H. Kobayashu, H. Kaiki, M. Yabushita, and A. Fukuoka  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 56, 14471-14478 (2017).
8. Synthesis of Rare Earth Niobate and Tantalate Powders via a Peroxo Complex Route  
H. Kato, K. Shimizu, K. Nakajima, M. Kobayashi, and M. Kakihana  
*Chem. Lett.*, Vol. 46, 1515-1517 (2017).
9. Hydrothermal synthesis of a layered-type W-Ti-O mixed metal oxide and its solid acid activity  
T. Murayama, K. Nakajima, J. Hirata, K. Omata, E. M. J. Hensen, and W. Ueda  
*Catal. Sci. Technol.*, Vol. 7, 243-250 (2017).
10. Concerted Catalysis in Tight Spaces: Palladium-Catalyzed Allylation Reactions Accelerated by Accumulated Active Sites in Mesoporous Silica  
K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, and S. Tanaka  
*ChemCatChem*, Vol. 9, 2924-2929 (2017).

11. Development of Solid Catalyst-Solid Substrate Reactions for Efficient Utilization of Biomass  
H. Kobayashi and A. Fukuoka  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 91, 29-43 (2018).
12. Facile Formation of Lactic Acid from a Triose Sugar in Water over Niobium Oxide with a Deformed Orthorhombic Phase  
K. Nakajima, J. Hirata, M. Kim, N. K. Gupta, T. Murayama, A. Yoshida, N. Hiyoshi, A. Fukuoka, and W. Ueda  
*ACS Catal.*, Vol. 8, 283-290 (2018).
13. Electrical Matching at Metal/Molecule Contacts for Efficient Heterogeneous Charge Transfer  
S. Sato, S. Iwase, K. Namba, T. Ono, K. Hara, A. Fukuoka, K. Uosaki, and K. Ikeda  
*ACS Nano*, Vol. 12, 1228-1235 (2018).
14. Metal-Free and Selective Oxidation of Furfural to Furoic Acid with an N-Heterocyclic Carbene Catalyst  
N. K. Gupta, A. Fukuoka, and K. Nakajima  
*ACS Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 6, 3434-3442 (2018).
15. Cellulose Depolymerization over Heterogeneous Catalysts  
A. Shrotri, H. Kobayashi, and A. Fukuoka  
*Acc. Chem. Res.*, Vol. 51, 761-768 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. 機械的処理によるセルロース・キチンから基盤化学品への触媒分解  
小林 広和, 福岡 淳  
*硫酸と工業*, Vol. 70, pp. 11-18 (2017).
2. 金属触媒を用いたセルロースからの糖アルコール生成  
小林 広和, 福岡 淳  
*化学工学*, Vol. 81, pp. 187-189 (2017).
3. 固体触媒による青果物の鮮度保持  
中島 清隆, 福岡 淳  
*化学と工業*, Vol. 70, pp. 1003-1005 (2017).
4. Recent developments in the use of porous carbon materials for cellulose conversion  
A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka  
*Nanoporous Catalysts for Biomass Conversion (Wiley-VCH)*, Chapter 4, pp. 71-97 (2017).
5. 固体触媒が先導する非可食バイオマスの利活用  
中島 清隆, 福岡 淳  
*化学と教育*, Vol. 66, 72-75 (2017).

### C. 著書

1. Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals  
A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka  
*Advances in Catalysis (Elsevier)*, Vol. 60, Chapter 2, pp. 59-123 (2017).

### D. 招待講演

1. 固体ルイス酸による糖類からの有用フラン類合成  
中島 清隆  
公益社団法人 新化学技術推進協会, 先端材料・材料技術部会, 高選択性反応分科会講演会, 2017.4.20, 東京.
2. 触媒によるエチレン酸化と野菜・果物の鮮度保持への応用  
福岡 淳  
*ICT 利活用セミナー—2017～IoT/AI 活用による地方創成に向けて*, 2017.5.17, 岩見沢.
3. Ethylene Oxidation by Silica-Supported Platinum and Application for Freshness Keeping  
A. Fukuoka  
*The Second BIC-ICAT Workshop at Boreskov Institute of Catalysis*, 2017.5.29, Novosibirsk, Russia.
4. 触媒で不可能を可能にする  
福岡 淳  
平成 29 年度北海道大学公開講座, 2017.7.13, 札幌.
5. 触媒が先導する新しいバイオプラスチックの世界  
中島 清隆  
エコマテリアル研究会講演会（主催：高分子学会）, 2017.7.21, 東京.
6. Depolymerization of cellulosic biomass by carbon catalysts  
A. Fukuoka  
*Chemeca 2017*, 2017.7.25, Melbourne, Australia.
7. Depolymerization of cellulose by carbon catalysts  
A. Fukuoka  
*254<sup>th</sup> ACS National Meeting*, 2017.8.20, Washington, USA.
8. 固体触媒を用いたセルロース・キチンからの有用化学品合成  
小林 広和  
第2回東日本キャタリシスセミナー, 2017.9.30, 胎内.
9. Conversion of cellulosic biomass by heterogeneous catalysts  
A. Fukuoka  
*TU/e-ICAT Joint International Symposium on Catalysis for Sustainable Society*, 2017.11.3, Eindhoven, The Netherlands.

10. Lewis acid-base catalysis for sugar conversion  
K. Nakajima  
*TU/e -ICAT Joint International Symposium on Catalysis for Sustainable Society*, 2017.11.3,  
Eindhoven, The Netherlands.
11. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to soluble sugars  
A. Fukuoka  
*4<sup>th</sup> International Congress on Catalysis for Biorefineries*, 2017.12.13, Lyon, France.
12. 再生可能化学資源の活用：固体触媒によるバイオマスからの必須化学品原料の創生  
中島 清隆  
*東京工業大学化学生命科学研究所講演会*, 2018.1.23, 横浜.
13. Catalytic Conversion of Biomass to Renewable Chemicals  
A. Fukuoka  
*16<sup>th</sup> Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis*, 2018.1.29, Kyoto.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

福岡 淳

科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発(ALCA), 革新的省・創エネルギー化学プロセス技術領域（代表）：

「新規高性能触媒の開発と流通式反応の適用およびグリニンの回収・利用」

中島 清隆

科学研究費補助金・若手研究 A（代表）：

「水中機能固体触媒を用いた植物由来炭化水素からのワンポット乳酸合成反応の構築」

科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発（ALCA），特別重点技術領域「ホワイトバイオテクノロジーによる次世代化成品創出」（代表）：

「非可食バイオマスからカルボン酸およびアルコール類の高効率合成」

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 受託研究（分担）：

「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」

小林 広和

科学研究費補助金・若手研究（A）：

「固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー」

## 触媒科学研究所 高分子機能科学研究室

(現教員)

教授 中野 環  
助教 王 ヤン

(研究概要)

当研究室では、構造制御された高分子および超分子を合成し、先端材料として応用することを目指しています。重合触媒およびモノマー構造の設計により、らせん高分子、 $\pi$ -スタック型高分子、ハイパー・ランチ型高分子などの分子構造および高次構造を制御しています。加えて、液晶などの分子間構造制御法も開発しています。これらにより、光機能、電子機能、キラル機能、触媒機能等の高度な機能を発現する新物質・材料の創成を目指します。

最近当研究室で初めて $\pi$ スタック型構造をビニルポリマーに対して制御することに成功しています。図1に $\pi$ スタック型構造を有するポリジベンゾフルベンの構造を示します。この特異な立体構造に基づいて、このポリマーは興味深い光・電子物性を示すことを見出しました。光電子物性は主鎖共役系高分子にのみ特異的なものと考えられていましたが、本研究によってビニルポリマーの構造制御によってより優れた材料が開発できることを明らかとしました。

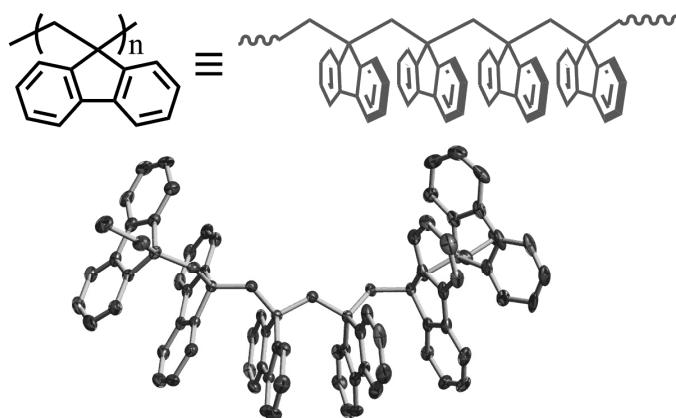


Figure 1. Structure of poly(dibenzofulvene),  
the first  $\pi$ -stacked vinyl polymer.

## A. 原著論文

1. Recyclable and efficient polyurethane-Ir catalysts for direct borylation of aromatic compounds.  
A. Kimura, H. Hayama, J.-y. Hasegawa, H. Nageh, Y. Wang, N. Naga, M. Nishida and T. Nakano  
*Polym. Chem.*, Vol. 8, 7406-7415 (2017).
2. Isolation and phototransformation of enantiomerically pure iridium (III) bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato-N, C 2] picolinate.  
Y. Wang, T. Harada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Wang, S. Wang, X. Ye, M. Ogasawara and T. Nakano  
*RSC Adv.*, Vol. 7, 29550-29553 (2017).
3. Photo-induced beta-elimination of 9-fluorenylmethanol leading to dibenzofulvene.  
H. Nageh, H. Zhao, A. Nakayama, J.-y. Hasegawa, Y. Wang and T. Nakano  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 8431-8434 (2017).

## D. 招待講演

1. Chirality Induction to Polymers and Molecules Using Circularly Polarized Light  
Tamaki Nakano  
*Special Lecture, University of Algarve*, 2017.5.10, University of Algarve, Faro, Portugal.
2. Structural Transformation of Polymers and Molecules in Excited States  
Tamaki Nakano  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.9, Hotel Continental Saigon, Ho Chi Minh City, Vietnam.
3. Circularly Polarized Light Creates Molecular Chirality of Polymers  
Tamaki Nakano  
*9<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2017)*, 2017.6.20, Suntec Singapore, Singapore.
4. 円偏光発光する高分子の開発  
中野 環  
17-4 ポリマーフロンティア 21, 2017.10.24, 東工大蔵前会館, 東京
5. Synthesis and Properties of a  $\pi$ -Stacked Antioxidant Polymer  
*International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018*, 2018.3.10, Sokhalay Angkor Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia

## E. 外部資金の取得状況 (2017.4~2018.3)

中野 環

三菱財団研究助成 (代表) :

「円偏光を利用した光学活性高分子および低分子合成法の開発」

# 触媒科学研究所 触媒理論研究室

(現教員)

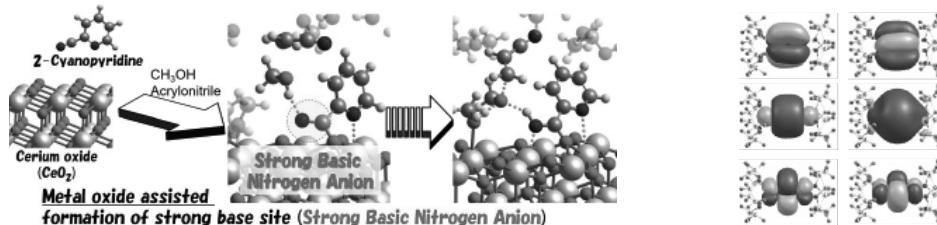
教授 長谷川 淳也  
准教授 中山 哲

(研究概要)

電子状態、分子構造、動力学など多元的な複雑性に由来する触媒原理を明らかにするために、複雑な電子構造を高い精度で記述する電子理論、複雑な構造を持つ分子系を計算するためのQM/MM法、化学反応の動態を明らかにするAIMD法、熱的分子構造揺らぎを考慮する統計力学的解析手法などの開発と触媒反応への応用に取り組んでいる。2017年度の主な成果は以下のとおりである。

## 【酸化セリウム／2-シアノピリジン触媒の特異的吸着構造と強塩基点発現機構の解明】

東北大学の富重グループにより、酸化セリウムに2-シアノピリジンが吸着することで強塩基点が発現することが報告されており、本研究では第一原理計算を用いて、2-シアノピリジンの吸着構造と塩基点の役割を解析した。酸化セリウムの表面酸素と2-シアノピリジンのCN基のC原子とが結合する特異な吸着構造を見出し、CN基のN原子が負電荷を帯びることで、強塩基点が発現することを理論的に予測した。また、第一原理分子動力学シミュレーションにより、この塩基触媒を用いたアクリルニトリルのメタノール付加反応の反応機構を解明し、活性化自由エネルギー障壁を求めた。得られた活性化自由エネルギー障壁は実験結果と良い一致を示し、強塩基点の発現機構に対しての理論的予測が妥当であることを示した。



## 【再構成ミオグロビンによるシクロプロパン化反応：系間交差を経由する反応経路】

大阪大学・林グループが開発した再構成ミオグロビンは、シクロプロパン化反応において、天然ミオグロビンを格段に上回る活性を示している。我々は、この反応における重要な活性種である鉄カルベン中間体の生成過程に着目し、エネルギープロファイルを計算し、再構成系が示す反応活性の原因について研究を行った。

## 【六重結合を持つ可能性のある複核遷移金属錯体の提案】

金属間五重結合を持つ化合物は知られているが、六重結合については、低温下、不活性ガス中におけるMo<sub>2</sub>が報告されているのみであった。本研究では、クラウンエーテルを用いた複核遷移金属錯体が合成できれば、複核遷移金属イオンを十分安定化しつつ、結合-反結合性軌道の電子占有の入れ替えを防ぎ、六重結合が形成できることを理論計算によって示した。

## 【新しい量子モンテカルロ法の開発】

複雑電子系を記述するための量子モンテカルロ法を開発し、特に電子配置の取捨選択の効率を改善する摂動選択法を導入し、電子エネルギー計算の収束性を格段に向上させた。

## 【四級アンモニウム塩によるエステル交換反応のエネルギープロファイルに関する研究】

産総研の田中らによって開発されたエステル交換反応は、グリシドールの三員環を保つことができる特徴があり、この反応についてのエネルギープロファイルをDFT法により計算し、反応機構の解析を行った。エステル交換に活性なアルコキシドが生成し、アンモニウム塩によって安定化されることが分かった。また、エステル交換が他の素過程よりエネルギー的に有利であることが見出された。

## A. 原著論文

1. Thermally activated delayed fluorescence OLEDs with fully solution processed organic layers exhibiting nearly 10% external quantum efficiency  
K. Albrecht, K. Matsuoka, D. Yokoyama, Y. Sakai, A. Nakayama, K. Fujita, and K. Yamamoto  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 2439–2442 (2017).
2. Density matrix renormalization group (DMRG) method as a common tool for large active-space CASSCF/CASPT2 calculations  
N. Nakatani and S. Guo  
*J. Chem. Phys.*, Vol. 146, 094102 (2017).
3. A Coordination Strategy to Realize a Sextuply Bonded Complex  
Y. Chen, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, and S. Sakaki  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 19, 14947–14954 (2017).
4. Hidden radical reactivity of the  $[FeO]^{2+}$  group in the H-abstraction from methane: DFT and CASPT2 supported mechanism by the example of model iron (hydro) oxide species  
V. Kovalskii, A. Shubin, Y. Chen, D. Ovchinnikov, S. Ruzankin, J. Hasegawa, I. Zilberberg, and V. N. Parmon  
*Chem. Phys. Lett.*, Vol. 679, 193–199 (2017).
5. Selective Dehydration of Mannitol to Isomannide over H-Beta Zeolite  
H. Yokoyama, H. Kobayashi, J. Hasegawa, and A. Fukuoka  
*ACS Catal.*, Vol. 7, 4828–4834 (2017).
6. Selected configuration interaction method using sampled first-order corrections to wave functions  
Y. Ohtsuka and J. Hasegawa  
*J. Chem. Phys.*, Vol. 147, 034102 (2017).
7. Photo-induced  $\beta$ -Elimination of 9-Fluorenylmethanol Leading to Dibenzofulvene  
H. Nageh, L. Zhao, A. Nakayama, J. Hasegawa, Y. Wang, and T. Nakano  
*Chem. Commun.*, Vol. 53, 8431–8434 (2017).
8. Formation of a New Strong Basic Nitrogen Anion by Metal Oxide Modification  
M. Tamura, R. Kishi, A. Nakayama, Y. Nakagawa, J. Hasegawa, and K. Tomishige  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 11857–11867 (2017).
9. Recyclable and Efficient Polyurethane-Ir Catalysts for Direct Borylation of Aromatic Compounds  
A. Kimura, H. Hayama, J. Hasegawa, H. Nageh, Y. Wang, N. Naga, M. Nishida, and T. Nakano  
*Polym. Chem.*, Vol. 8, 7406–7415 (2017).

10. Catalytic Cyclopropanation by Myoglobin Reconstituted with Iron Porphycene: Acceleration of Catalysis due to Rapid Formation of the Carbene Species  
K. Oohora, H. Meichin, L. Zhao, M. Wolf, A. Nakayama, J. Hasegawa, N. Lehnert, and T. Hayashi  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 17265–17268 (2017).
11. Quaternary Alkyl Ammonium Salt-Catalyzed Transformation of Glycidol to Glycidyl Esters by Transesterification of Methyl Esters  
S. Tanaka, T. Nakashima, T. Maeda, M. Ratanasak, J. Hasegawa, Y. Kon, M. Tamura, and K. Sato  
*ACS Catal.*, Vol. 8, 1097–1103 (2018).
12. Adsorption Energies of Carbon, Nitrogen, and Oxygen Atoms on the Low-temperature Amorphous Water Ice: A Systematic Estimation from Quantum Chemistry Calculations  
T. Shimonishi, N. Nakatani, K. Furuya, and T. Hama  
*Astrophys. J.*, Vol. 855, 27 (2018).
13. Lithiation Products of a Silicon Anode Based on Soft X-Ray Emission Spectroscopy: A Theoretical Study  
A. Lyalin, V.G. Kuznetsov, A. Nakayama, I. V. Abarenkov, I.I. Tupitsyn, I.E. Gabis, K. Uosaki, and T. Taketsugu  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, 11096–11108 (2018).
14. CuCl/TMEDA/nor-AZADO-Catalyzed Aerobic Oxidative Acylation of Amides with Alcohols to Produce Imides  
K. Kataoka, K. Wachi, X. Jin, K. Suzuki, Y. Sasano, Y. Iwabuchi, J. Hasegawa, N. Mizuno, and K. Yamaguchi  
*Chem. Sci.*, Vol. 9, 4756–4768 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. 触媒計算科学概観：理論計算はいかに活用できるか  
長谷川 淳也  
*触媒*, Vol. 59, 176 (2017).

## C. 著書

1. Transition States of Spin-State Crossing Reactions from Organometallics to Biomolecular Excited States  
N. Nakatani, A. Nakayama, and J. Hasegawa  
*in "Frontiers of Quantum Chemistry"*, Wójcik, M. J., Nakatsuji, H., Kirtman, B., Ozaki, Y. (Eds.), pp. 289–314, Springer, Singapore (2018).

## D. 招待講演

1. Excited-State Molecular Interactions: A First-Order Interacting Space Approach  
J. Hasegawa, K. Yanai, K. Ishimura  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.8-9, Ho Chi Minh City, Vietnam.
2. First-principles simulations of catalytic reactions at the liquid/CeO<sub>2</sub> interface: role of the acid-base sites  
A. Nakayama  
*International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017*, 2017.6.8-9, Ho Chi Minh City, Vietnam.
3. Constraint Structure Optimization for a Particular Energy Minimum  
J. Hasegawa  
*2017 Summer Symposium of KCS-Physical Chemistry Division and 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium*, 2017.6.10-12, Busan, Korea.
4. Catalytic Reactions at the Liquid/Metal-Oxide Interface: Role of the Acid-Base Sites  
A. Nakayama  
*The 21th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE 21)*, 2017.8.3-4, Pathum Thani, Thailand.
5. Theoretical Study on Enantioselective Hydrosilylation of Styrene Catalyzed by Palladium with Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Chiral Phosphine Ligand  
M. Ratanasak, M. Suginome, and J. Hasegawa  
*The 21th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE 21)*, 2017.8.3-4, Pathum Thani, Thailand.
6. Theoretical Study of Frustrated Lewis Pair for Activation of Stable Chemical Bonds  
J. Hasegawa, M. Ohbo, Y. Hoshimoto, and S. Ogoshi  
*The 21th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE 21)*, 2017.8.3-4, Pathum Thani, Thailand.
7. Theoretical Study on Enantioselective Hydrosilylation of Styrene Catalyzed by Palladium with Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Chiral Phosphine Ligand  
M. Ratanasak, M. Suginome, and J. Hasegawa  
*The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-9)*, 2017.8.8-11, Kuala Lumpur, Malaysia.
8. First-Principles Simulations of Catalytic Reactions at the Liquid/Ceria Interface  
A. Nakayama  
*The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-9)*, 2017.8.8-11, Kuala Lumpur, Malaysia.

9. 第一原理計算による酸化セリウム触媒の機能解析  
中山哲  
*第120回触媒討論会*, 2017.9.12-14, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛県松山市.
10. 系間交差を含む触媒反応経路に関する理論的研究  
長谷川淳也  
*触媒・電池元素戦略研究拠点 第11回公開シンポジウム*, 2017.10.4, 京都大学, 京都市.
11. Constraint Structure Optimization for Minimum Energy Intersystem Crossing Point  
J. Hasegawa  
*The XXII-th Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology (QSCP)*, 2017.10.16-21, Changsha, China.
12. Constraint Structure Optimization for Minimum Energy Intersystem Crossing Point  
J. Hasegawa  
*Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory*, 2017.12.8-9, Tokyo, Japan.
13. Constraint Structure Optimization for Minimum Energy Intersystem Crossing Point  
J. Hasegawa  
*The 8th Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemists (APCTCC8)*, 2017.12.15-17, Mumbai, India.
14. Selected Configuration Interaction method using sampled correction vectors: Theory and Algorithm  
Y. Ohtsuka  
*International Workshop on Massively Parallel Programming for Quantum Chemistry and Physics 2018*, 2018.1.15-17, Kobe, Japan.
15. Catalytic Reactions at the Liquid/CeO<sub>2</sub> Interface: Role of the Acid-Base and Redox Sites  
J. Nakayama  
*Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON 2018)*, 2018.2.7-9, Hat Yai, Thailand.
16. Theoretical Study on Reaction Mechanisms Involving Intersystem Crossing  
J. Hasegawa  
*Pure and Applied Chemistry International Conference 2018 (PACCON 2018)*, 2018.2.7-9, Hat Yai, Thailand.
17. Theoretical Study on Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons by Liquid-Metal Indium  
Y. Ohtsuka, Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, J. Hasegawa  
*International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018*, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia.

18. Role of the Acid-Base and Redox Sites on Catalytic Reactions at the Liquid/CeO<sub>2</sub> Interface  
A. Nakayama  
*International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018*, 2018.3.7-10, Siem Reap, Cambodia.
19. Selected Configuration Interaction Method Using Sampled First-Order Corrections to Wave Functions  
Y. Ohtsuka  
*4th Computational Chemistry Symposium of ICCMSE 2018*, 2018.3.14-18, Thessaloniki, Greece.
20. 第一原理反応ダイナミクス計算による光機能性材料と不均一系触媒の理論的設計  
中山哲  
日本化学会第98春季年会 中長期テーマシンポジウム「複雑系のための分子科学－分子機能はどこまで予言できるか」, 2018.3.20, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 千葉県船橋市.
21. 固体酸化物／液相界面における触媒反応  
中山哲  
研究会「化学反応のポテンシャル曲面とダイナミクス」, 2018.3.30-31, 群馬大学セミナーハウス, 群馬県吾妻郡.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

長谷川 淳也

新学術領域研究（研究領域提案型）（計画研究、代表）：  
「生体触媒反応場の精密制御に資する理論計算手法の開発と応用」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST（主たる共同研究者）：  
「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST（主たる共同研究者）：  
「計算化学と迅速評価法によるメタン活性化触媒物質インフォマティックス構築」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 ALCA（先端的低炭素化技術開発）  
(主たる共同研究者)：  
「理論化学計算による反応機構解明と触媒設計指針の確立」

中山 哲

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）：  
「ナノスリット構造とハイブリッド化による *in silico* 触媒設計」

基盤研究 C（代表）：  
「不均一系触媒反応における熱搖らぎと溶媒効果の検討」

新学術領域研究（代表）：  
「不揮発性抵抗変化メモリの動作機構解明と集積化への展開」

## F. 受賞関係

杉山 利行

第 120 回触媒討論会・学生ポスター発表賞 (2017.9.14)

「酸化セリウム触媒を用いた二酸化炭素とメタノールからのジメチルカーボネート合成に関する理論的研究」

# 電子科学研究所 生体分子デバイス研究分野

(現教員)

教授 居城 邦治  
准教授 三友 秀之

(旧教員)

准教授 松尾 保孝 (平成 30 年 4 月より電子科学研究所光電子ナノ材料研究分野 教授)

(研究概要)

物質をナノメートルサイズまで小さくすると本来の物性とは異なる性質が表れる。特に金属ナノ粒子は電子、光学、バイオ応答の点で特有な機能が発現することが知られており、近年はナノ粒子の集合体が誘起する機能増強あるいは機能創発、および異方的な形状をしたナノ粒子の光学機能やバイオ応用が注目されている。当研究室では、生物に見られる生体分子の高度な分子認識と自己組織化に着目し、金属ナノ粒子の表面を種々の分子で被覆することで金属ナノ粒子の集合体形成の制御を行い、新奇な物理現象の発見、ならびにそれらの現象を利用した機能性材料や薬物送達キャリアーの開発につなげることを目指している。

本年度は、「単一の温度応答性リガンド分子のシンプルな表面修飾によるロッド状金ナノ粒子の二段階の集合化」と「大きさ・形状が異なる金ナノ粒子を基材としたインフルエンザワクチン開発」の 2 つの研究でそれぞれ以下に示す成果を得た。①金ナノ粒子の自己組織化を制御し、階層構造を形成させることができれば、新しい機能性材料への応用が期待される。しかしながら、金ナノ粒子の表面を異方的に修飾することは難しく、多段階の自己組織化による階層構造の形成は報告されていない。本研究では、金ナノロッドが 2 つの曲率の異なる部位を有する点に着目し、当研究室で発見した曲率に応じて脱水和温度が変化する表面リガンド分子を一様に修飾するだけで、温度変化に依存した 2 段階の脱水和を誘起し、2 段階で集合化させることに成功した(図中(A)と(B))。②細胞が異物を認識する際、その物質の大きさや形状に影響を受けることが明らかとなってきている。そこで我々は、インフルエンザワクチンに最適な形状や大きさを明らかにすることで、副作用の少ない効果的なワクチンが開発できるのではないかという研究に取り組んできた。

球状およびロッド状の金ナノ粒子に RNA アジュバントを吸着させ、ワクチン活性の形状および大きさ依存性を調べた結果、ロッド状のナノ粒子が効果的であることが明らかになった(図中(C)と(D))。

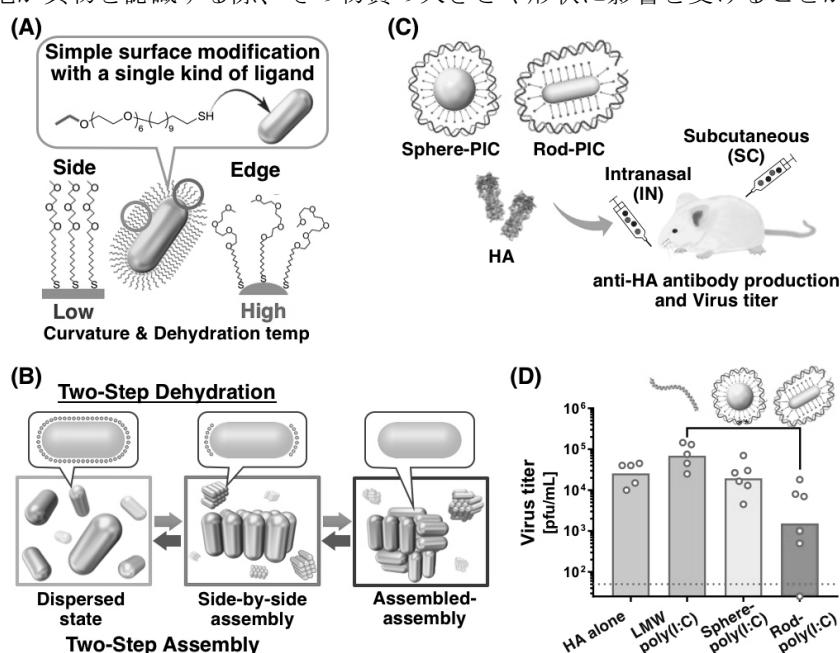


図. (A) 金ナノロッドの 2 つの曲率と表面修飾、(B) 金ナノロッドの 2 段階の温度応答脱水と 2 段階の集合化、(C) RNA アジュバントを吸着させた金ナノ粒子と HA のマウスへの投与、(D) ワクチン活性の評価 (ウィルス力値)

## A. 原著論文

1. DNA Brush-Directed Vertical Alignment of Extensive Gold Nanorod Arrays with Controlled Density  
S. Nakamura, H. Mitomo, M. Aizawa, T. Tani, Y. Mastuo, K. Niikura, A. Pike, M. Naya, A. Shishido, and K. Ijiro  
*ACS Omega*, Vol. 2(5), 2208-2213 (2017).
2. pH-Responsive Co-assembly of Oligo(ethylene glycol)-Coated Gold Nanoparticles with External Anionic Polymers via Hydrogen Bonding  
Y. Torii, N. Sugimura, H. Mitomo, K. Niikura, and K. Ijiro  
*Langmuir*, Vol. 33(22), 5537–5544 (2017).
3. Formation of Plasmonic Vesicles through the Self-assembly of Sugar-terminated Fluorinated Oligo(ethylene glycol) Ligand-tethered Gold Nanoparticles  
J. Wei, K. Niikura, H. Mitomo, Y. Mastuo, and K. Ijiro  
*J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 17(12), 9149-9156 (2017).
4. Preparation and characterization of double-stranded DNA brushes via surface-initiated enzymatic polymerization  
H. Mitomo, S. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijiro  
*J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 17(12), 8995-9001 (2017).
5. Two-step Assembly of Thermoresponsive Gold Nanorods Coated with a Single Kind of Ligand  
R. Iida, H. Mitomo, K. Niikura, Y. Matsuo, and K. Ijiro  
*Small*, Vol. 14(14), 1704230 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. Metal nanoarchitecture fabrication using DNA as a biotemplate  
K. Ijiro and H. Mitomo  
*Polymer Journal*, Vol. 49, 815–824 (2017)

## D. 招待講演

1. Polymer-Supported Self-assembly of Gold Nanoparticles  
H. Mitomo, S. Nakamura, Y. Matsuo, K. Niikura, K. Ijiro  
*IC ME&D 2017*, 2017.5.18-5.19, Sogang University, Korea.
2. DNA brush-assisted vertical alignment of gold nanorods and those chiral plasmonics  
H. Mitomo, S. Nakamura, A. Pike, Y. Matsuo, K. Ijiro  
*SPIE optics + Photonics*, 2017.8.6-8.10, San Diego, California, USA.

3. 金ナノ粒子の形状および集合構造の制御とその応用  
三友秀之  
*PCXSS Workshop*, 2017.9.13, 札幌.
4. 高分子を利用した金ナノ構造体の制御  
三友秀之  
*第5回ナノバイオ融合領域セミナー*, 2017.9.29, 埼玉県宮代町.
5. Reversible pH or temperature stimulus-response self-assembly of nanoparticles  
K. Ijiro  
*2017 RIES-CIS Symposium*, 2017.10.27-10.28, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.
6. Structure control of self-assembled gold nanoparticle arrays  
H. Mitomo  
*2017 RIES-CIS Symposium*, 2017.10.27-10.28, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.
7. Active gap SERS with plasmonic nanostructures on hydrogels for the sensitive detection of biomacromolecules  
K. Ijiro  
*8th International Conference and Exhibition on Lasers, Optics & Photonics*, 2017.11.15-11.17, Las Vegas, U.S.A.
8. DNA Brush-Directed Alignment of Extensive Gold Nanorod Arrays as Plasmonic Nanomaterials  
K. Ijiro  
*The 15th Pacific Polymer Conference (PPC-15)*, 2017.12.10-12.14, Xiamen, China.
9. 刺激応答性金ナノ構造集積体の創製と応用  
居城邦治  
*日本化学会第98 春季年会(2018)*, 2018.3.20-3.23, 船橋.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4-2018.3)

居城 邦治

共同研究 (富士フィルム株式会社) (代表) :  
「金属微細構造による光制御に関する基礎検討」

三友 秀之

若手研究(B) (代表) :  
「可変ナノギャップを利用した表面増強ラマン散乱による生体高分子の高感度検出法の開発」

基盤研究(B) (分担) :  
「B 細胞表層での分子認識制御によるユニバーサルナノワクチンの創製」

研究助成 (住友財団基礎科学的研究助成) (代表) :  
「新奇金ナノ構造体修飾方法の開発とナノスケール場の制御による機能創発」

研究助成（寿原記念財団研究助成）（代表）：  
「ウィルスを高感度検出するサイズふるい効果を有するバイオセンサーの開発」

国際交流助成（徳山科学技術振興財団）

## F. 受賞関係

居城 邦治

日本化学会第 35 回学術賞 (2018.3.21)  
「刺激応答性金ナノ構造集積体の創製と応用」

飯田 良

APNF011 (The 11th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics), Student Poster Award  
(2017.7.13)  
" Thermoresponsive side-by-side assembly of gold nanorods coated with oligo(ethylene glycol) derivatives"

中村 聰

ナノ学会第 15 回大会, ポスター賞 (2017.5.12)  
「DNA ブラシを用いたロッド状金ナノ粒子の配向制御」

田崎 太悠

第 66 回高分子討論会, 優秀ポスター賞 (2017.9.23)  
「インフルエンザウイルスの交叉防御に向けたナノ粒子ワクチンの作製」

濱島 真

第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 優秀ポスター発表賞 (2017.10.19)  
「ハイドロゲル表面に配置した金ナノ構造体のギャップ距離変化の評価」

# 電子科学研究所 光電子ナノ材料研究分野

(現教員)

教授 西井 準治  
教授 松尾 保孝 (平成 30 年 4 月着任)  
准教授 海住 英生  
助教 藤岡 正弥

(研究概要)

当研究室では、イオン伝導、スピントル、超伝導などの輸送現象に着目し、無機材料や金属材料を舞台に新機能発現や材料特性の向上、及び新規無機材料の開発における基盤研究に取り組んでいます。

最近、私たちは、鉄と酸化鉄磁性膜の間に酸化アルミニウム薄膜を挟んだ磁気トンネル接合 (Fig.1(a))において、新たな現象である逆トンネル磁気キャパシタンス(iTMC)効果を発見しました (Fig.1(b))。iTMC 効果とは両磁性膜の磁化が平行であるときにキャパシタンス(=電気容量)が小さくなり、磁化が反平行であるときにキャパシタンスが大きくなる現象です。このメカニズムを理論的に検討した結果、デバイ・フレーリッヒ模型を用いた計算により解明することもできました (Fig.1(c))。また、この理論計算によると、室温にて 300% を超える iTMC 比も期待できることもわかりました (Fig.1(d))。このような研究成果は、静的なスピントル蓄積と動的なスピントルダイナミクスに関する新たな学術的知見を与えるとともに、次世代革新的超高性能・低消費電力メモリ素子や超高感度磁気センサーの創製に向けた新たな設計指針を導くと期待できます。

さらに、私たちのグループでは、新規物質を創出するための合成手法を開発しており、最近 Fig.2(a) に示すプロトン駆動法を開発しました。この手法は固体電解質に高電圧を印加し、電気的にイオンを動かすことでのホスト物質に導入する手法です。これにより物質中の Na イオンをイオン半径のより大きな K イオンに交換すること (Fig.2(b)) や層状物質の層間にイオンを挿入すること (Fig.2(c)) ができます。Fig.2(d) に示すように、実際に層状物質 TaS<sub>2</sub> に Cu<sup>+</sup> イオンを挿入した物質を合成できます。このように、高電界を利用して合成される物質は従来の熱を利用した固相反応で形成される物質と異なり、熱力学的に準安定な相を形成する場合があります。私たちの研究室ではこの手法を使うことで、従来の技術では形成できない新物質の合成を推進しています。

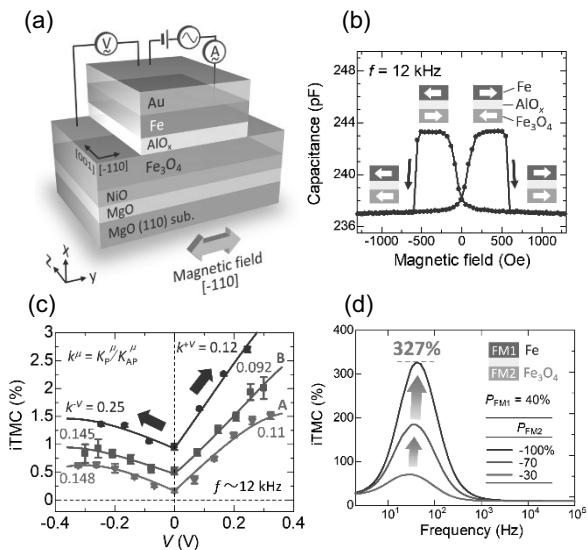


Fig. 1 (a)Fe/Al-oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁気トンネル接合。  
(b)iTMC 効果。(c)理論と実験の比較。(d)巨大な iTMC 比の理論予測。

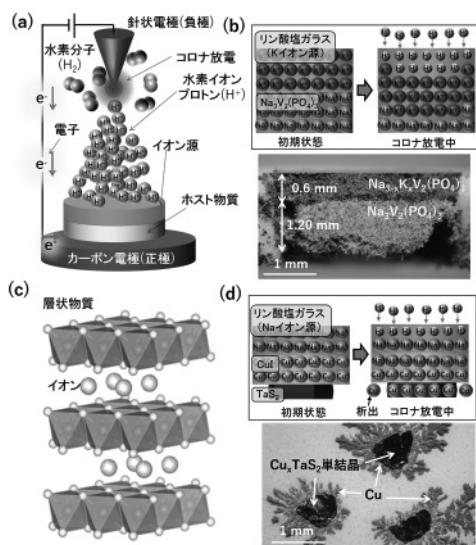


Fig. 2 (a)プロトン駆動法の概略。(b)Na-K イオン交換。(c)層状物質へのイオン導入。(d)Cu<sup>+</sup>導入された TaS<sub>2</sub>。

## A. 原著論文

1. Nano-imprinting of surface relief gratings on soda-aluminosilicate and soda-lime silicate glasses  
N. Kubo, N. Ikutame, M. Takei, W. Bian, S. Ikeda, K. Yamamoto, K. Uraji, T. Misawa, M. Fujioka, H. Kaiju, G. Zhao, and J. Nishii  
*Opt. Mater. Express*, Vol. 7, 1438–1445 (2017).
2. Effect of alkaline-earth species in phosphate glasses on mobility of proton carriers  
T. Yamaguchi, Y. Saito, Y. Kuwahara, H. Yamashita, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, and T. Omata  
*J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, 12385–12392 (2017).
3. Inverse Tunnel Magnetocapacitance in Fe/Al-oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
H. Kaiju, T. Nagahama, S. Sasaki, T. Shimada, O. Kitakami, T. Misawa, M. Fujioka, J. Nishii, and G. Xiao  
*Sci. Rep.*, Vol. 7, 2682-1–12 (2017).
4. Effect of F/Ba ratio of precursor solution on the properties of solution-processed YBCO superconducting films  
W. Bian, Y. Chen, W. Huang, G. Zhao, J. Nishii, H. Kaiju, M. Fujioka, L. Li, N. Li, and F. Yan  
*Ceram. Int.*, Vol. 43, 8433–8439 (2017).
5. Quantum oscillations in the SmFeAsO parent compound and superconducting SmFeAs(O,F)  
F. Caglieris, A. Leveratto, I. Pallecchi, F. Bernardini, M. Fujioka, Y. Takano, L. Repetto, A. Jost, U. Zeitler, and M. Putti  
*Phys. Rev. B.*, Vol. 96, 104508-1–5 (2017).
6. Mobility of Proton Carriers in Phosphate Glasses Depends on Polymerization of Phosphate Framework  
T. Yamaguchi, T. Kataoka, S. Tsukuda, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, and T. Omata  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 19, 29669–29675 (2017).
7. Proton-Driven Intercalation and Ion Substitution Utilizing Solid-State Electrochemical Reaction  
M. Fujioka, C. Wu, N. Kubo, G. Zhao, A. Inoishi, S. Okada, S. Demura, H. Sakata, M. Ishimaru, H. Kaiju, and J. Nishii  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, 17987–17993 (2017).
8. Formation of Amorphous H<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> by Electrochemical Substitution of Sodium Ions in Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> with Protons  
S. Tsukuda, K. Miyake, T. Yamaguchi, M. Kita, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, and T. Omata  
*Inorg. Chem.*, Vol. 56, 13949–13954 (2017).

9. Dense proton injection into phosphate glasses using corona discharge treatment  
T. Kinoshita, A. Miyazaki, K. Kawaguchi, D. Sakai, T. Yamaguchi, T. Omata, T. Ishiyama, M. Fujioka, H. Kaiju, and J. Nishii  
*Appl. Surf. Sci.*, Vol. 428, 718–722 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. 100 年にわたる超伝導物質探索の営み—高圧合成の可能性  
藤岡 正弥, 海住 英生, 西井 準治  
*化学*, Vol. 72, 64–65 (2017).

## D. 招待講演

1. 計算機科学に基づいた磁気キャパシタンス効果の発見  
海住 英生, 長浜 太郎, 北上 修, 西井 準治, Xiao Gang  
平成 29 年度日本材料科学会学術講演会, 2017.6.26, 関東学院大学
2. 高電界イオン導入法を用いた新規材料の合成  
藤岡 正弥  
第五回アライアンス若手研究交流会, 2017.8.22, 東京工業大学
3. 強磁性トンネル接合における磁気キャパシタンス効果  
海住 英生, 長浜 太郎, 北上 修, 西井 準治, Xiao Gang  
第 34 回光機能磁性デバイス・材料専門研究会, 2017.9.1, 東京工業大学
4. 磁気トンネル接合における逆磁気キャパシタンス効果  
海住 英生, 長浜 太郎, 北上 修, 西井 準治, Xiao Gang  
第 22 回半導体スピニン工学の基礎と応用 PASPS-22, 2017.12.5, 大阪大学
5. 薄膜エッジを利用したナノスケール分子接合デバイス  
海住 英生, 西井 準治  
東工大化生研講演会, 2017.12.13, 東京工業大学
6. プロトン駆動イオン導入法を用いたインターラーチューションの新展開  
藤岡 正弥  
物質・デバイス領域共同研究拠点 展開共同研究 B 研究会, 2017.12.22, 北海道大学
7. スピンドバイスにおける磁気誘電効果の理論とその実証  
海住 英生, 長浜 太郎, 北上 修, 西井 準治, Xiao Gang  
第 2 回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会, 2018.3.16, 中央大学

## E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

西井 準治

基盤研究(B) (代表) :

「希土類元素含有ガラス中のプロトンキャリアの超安定化；中温域燃料電池の新展開」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「コロナ放電を用いた革新的イオン導入法の開拓と新物質合成」

海住 英生

基盤研究(B) (代表) :

「強磁性ナノ接合を用いた巨大磁気キャパシタンス効果素子の創製」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「ペロブスカイト磁気ナノグラニュラーにおける光誘起型巨大磁気誘電効果の発現」

スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク拠点共同研究プロジェクト (代表) :

「室温巨大磁気キャパシタンス効果の発現とメカニズム解明」

旭硝子共同研究 (代表) :

「電気的作用によるガラス表層のイオンマイグレーションメカニズムの解明」

藤岡 正弥

若手研究(B) (代表) :

「電界効果型ダイヤモンドアンビルセルの開発による未知領域の物性探索」

Nanotech Career-up Alliance (代表) :

「超高圧を利用した新規機能性物質の創出」

池谷科学技術振興財団研究助成金 (代表) :

「高電界イオン導入法を用いたプロトン伝導体の探索的研究」

## F. 受賞関係

藤岡 正弥

Journal of the Physical Society of Japan, Highly Cited Articles in 2016 (2017.5.1)

「Coexistence of Bulk Superconductivity and Magnetism in CeO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub>」

佐々木 悠馬

第53回応用物理学会北海道支部/第14回日本光学会北海道支部合同学術講演会発表奨励賞(2018.1.10)

「薄膜エッジを利用した Ni<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub>/Alq<sub>3</sub>/Ni<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub> ナノ接合の作製とその構造・電気伝導特性」

# 電子科学研究所 データ数理研究分野

(現教員)

教授 小松崎 民樹  
助教 伊藤 創祐  
特任助教 James N. Taylor  
特任助教 田畠 公次

(研究概要)

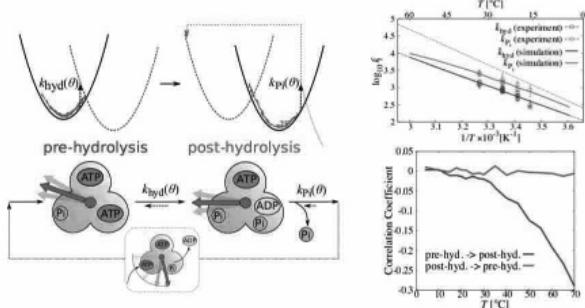
データ数理研究室では今年度は以下のことを行った。

F1-ATPase は ATP 加水分解に駆動されて回転する分子モーターであり、分子構造変化と複数の中間反応を巧妙に組み合わせることで、効率よく化学エネルギーを回転の力学エネルギーに変換することができる。我々は、温度変化がサブユニットの回転角度揺らぎ、およびリン酸解離、ATP の加水分解過程の反応キネティックスにもたらされる影響をランジュバン方程式+マルコフ遷移モデルにより解析した。温度上昇に伴い

回転角度揺らぎが局所熱平衡分布から外れ非平衡性が大きくなり、角度揺らぎの記憶が消失することなく次の反応待ち過程へ移行すること等を新規に明らかにした。従来、加水分解とリン酸解離の 2 つのステップは独立なポアソン過程として考えられてきたが、平衡から外れた状況ではこの仮定が成立せず正しく反応速度定数を見積もることができない可能性を示唆することに成功した。計測誤差、有限サンプルに由来する誤差に加えて、色素分子の退色キネティックスを考慮に入れて、1 分子蛍光共鳴エネ

ルギー移動 (FRET) 時系列データから反応ネットワークおよびエネルギー地形を再構成する新しい解析手法を開発した。具体的には、情報理論における速度歪み理論に依拠する時系列解析手法 (Taylor ら Sci. Rep. 2015) を改良し、尤度関数を予め仮定しない累積和に基づく変化点解析、およびドナー・アクセプター色素分子の退色を表すノードを新たに導入し、色素分子の退色に依拠する見かけ上の構造遷移とそれ以外の実際の構造遷移を分類した。色素分子の退色の時間スケールが有意に異なる、アデニレートキナーゼの折り畳みの一分子 FRET 時系列データに適用し、状態数および状態間のネットワーク、エネルギー地形が変性剤および時間スケールとともにどう変化するかを明らかにすることに成功した。また、タンパク質の構造に依存して退色の時間スケールが異なることによる非平衡性を論じ、詳細釣合の破れを定量する解析手法も開発した。化学反応に分子の電子状態の変化が伴う場合には、非断熱遷移の影響も考慮する必要がある。応用特異点論の方法を援用することにより、非断熱交差近傍の分岐の一般論を構築した。非断熱交差近傍を 2 行 2 列のハミルトニア行列表現で表し、(交差がどれくらい一般的に生じ得るかの指標に相当する) 余次元が従来知られていた 0 の交差パターンからこれまで知られていなかった 7 までの全交差パターンを応用特異点論により分類することなどに成功した。これら新しく見つかった交差パターンは、例えば、微小な外場により構成することが原理的に可能である。トポロジカル絶縁体の物性予測と制御、新規光化学制御に繋がるものと期待される。

このほか、非リボゾームペプチド還元酵素の巨大分子機械に対する構造変化の FRET 観察、および植物器官に点在する毛細胞の周りの引張応力への微小管応答が全体の器官サイズに与える影響を明らかにした。



左図：ランジュバン方程式+マルコフ遷移モデル

右上図：リン酸解離反応においてアレニウス関係から外れる

右下図：ATP 加水分解 (pre-hyd.) の待ち時間と継続して生起するリン酸解離(post-hyd.)の待ち時間のあいだに負の相関が見られている。

## A. 原著論文

1. Classification of Hamiltonians in neighborhoods of band crossings in terms of the theory of singularities.  
H. Teramoto, K. Kondo, S. Izumiya, M. Toda, and T. Komatsuzaki  
*J. Math. Phys.*, Vol. 58, 073502-1-39 (2017).
2. FRET monitoring of a nonribosomal peptide synthetase.  
J. Alfermann, X. Sun, F. Mayerthaler, T. E. Morrell, E. Dehling, G. Volkmann, T. Komatsuzaki, H. Yang, and H. D. Mootz  
*Nat. Chem. Biol.*, Vol. 13, 1009-1015 (2017).
3. Mechanical Shielding of Rapidly Growing Cells Buffers Growth Heterogeneity and Contributes to Organ Shape Reproducibility.  
N. Hervieux, S. Tsugawa, A. Fruleux, M. Dumond, A. L. Routier-Kierzkowska, T. Komatsuzaki, A. Boudaoud, J. C. Larkin, R. S. Smith, C. B. Li, and O. Hamant  
*Curr. Biol.*, Vol. 3, 1872-1880 (2017). (ハイライトに選出)
4. Effects of non-equilibrium angle fluctuation on F1-ATPase kinetics induced by temperature increase.  
Y. Tamiya, R. Watanabe, H. Noji, C. B. Li, and T. Komatsuzaki  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 27, 3468-3479 (2017).
5. Deciphering hierarchical features in the energy landscape of adenylate kinase folding/unfolding.  
J. N. Taylor, M. Pirchi, G. Haran, and T. Komatsuzaki  
*J. Chem. Phys. Special Issue Single Mol. Biol.*, Vol. 148, 123325-1-14 (2018). (招待論文)  
(Editor's Pick に選出)

## B. 総説・解説・その他

1. ネットワーク上の情報熱力学とその生体情報処理への応用  
伊藤 創祐, 沙川 貴大  
*日本物理学会誌*, Vol. 72, pp. 658 (2017).
2. 特集：少数性生物学ってなんだ？：「少数と個性—分子の数と生命らしさ」  
富樫 祐一、新海 創也、小松崎 民樹  
*実験医学*, Vol. 35, pp. 3190-3196 (2017).

## C. 著書

1. Single Molecule Data Analysis: An Introduction,  
M. Tavakoli, J. N. Taylor, C. B. Li, T. Komatsuzaki, S. Pressé  
*Advances in Chemical Physics*, Ed. S. A. Rice and A. R. Dinner, Chapter 4, pp.205-306, Wiley, New Jersey, USA (2017)

## D. 招待講演

1. 一細胞ラマン計測と情報科学の融合による細胞診断  
小松崎 民樹  
*2017 年度人工知能学会全国大会*, 2017.5.23-26, 名古屋.
2. Data-driven mathematics in single cell Raman imaging  
Tamiki Komatsuzaki  
*Telluride Workshop on The Complexity of Dynamics and Kinetics from Single Molecules to Cells*, 2017.6.20-24, Telluride, USA.
3. Global Transition States in Reaction Network  
Tamiki Komatsuzaki  
*Telluride Workshop on Chemistry & Dynamics in Complex Environments*, 2017.6.26-30, Telluride, USA.
4. ネットワーク上の情報熱力学と生体シグナル伝達への応用  
伊藤 創祐  
*第62回物性若手夏の学校*, 2017.7.25-29, 岐阜.
5. 生体適応センサーの情報熱力学  
伊藤 創祐  
*日本神経回路学会 時限研究会 2017*, 2017.8.25, 京都.
6. Thermodynamics of information on biochemical signaling networks  
Sosuke Ito  
*Deciphering complex energy landscape and kinetic network from single molecules to cells: a new challenge to make theories meet experiments*, 2017.9.3-8, Dijon, France.
7. Energy landscapes learned from single molecule FRET time series: Role of Photobleaching  
Tamiki Komatsuzaki  
*Deciphering complex energy landscape and kinetic network from single molecules to cells: a new challenge to make theories meet experiments*, 2017.9.3-8, Dijon, France.
8. Information thermodynamic study of biochemical clock  
伊藤 創祐, ten Wolde Pieter rein  
*第55回日本生物物理学会年会*, 2017.9.19-21, 熊本.
9. How can one quantify singularity in cells from Single Cell Raman Imaging?  
Tamiki Komatsuzaki  
*第55回日本生物物理学会年会*, 2017.9.19-21, 熊本.
10. Langevin 系における熱力学, 情報熱力学  
伊藤 創祐  
*Perspectives of Nonlinear Phenomena in Random and Non-autonomous Dynamics*, 2017.9.28-29, 京都.

11. How one can extract energy landscape from single molecule time series under the existence of noise?  
Tamiki Komatsuzaki  
*The 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Single-Molecule Biophysics*, 2017.11.8-10, Seoul, Korea.
12. 北大と日立基礎研センタ連携による新概念コンピューティングの理論と応用  
小松崎 民樹  
*AIMaP 異分野連携のノウハウの共有と水平展開を目指すワークショップ*, 2017.12.26, 東京.
13. Stochastic thermodynamics of information  
Sosuke Ito  
*Frontiers of complex systems science: soft matter, biophysics, and statistical physics*, 2018.1.22-23, Taipei, Taiwan.
14. Stochastic Thermodynamic Interpretation of Information Geometry  
伊藤 創祐  
若手研究会「統計物理学とその周辺」, 2018.3.1-2, 東京.
15. 1 細胞ラマン分光イメージングと情報科学の interdependent な融合を目指して  
小松崎 民樹  
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.3.17-20, 東京.
16. 一細胞ラマン計測と情報科学の高度融合による情報計測技術  
小松崎 民樹  
2017 年度第 2 回バイオ单分子研究会, 2018.3.29, 東京.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

小松崎 民樹

基盤研究(B)特設分野研究（代表）：

「少数系から複雑反応ネットワークを含む遷移状態概念の深化と制御」

新学術領域研究（代表）：

「多階層システム生物学におけるデータ駆動科学の展開」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「細胞の集団と少数性のシステム生物学」

基盤研究(B)（代表）：

「生命動態システムに対する分子データ科学の構築」

共同研究（日立・産業創出部門）（代表）：

「数理モデルとハードウェアアルゴリズムに基づく社会応用」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」（代表）：  
「一細胞ラマン計測と情報科学の融合による細胞診断の迅速解析技術の開発」

伊藤 創祐  
若手研究(B)（代表）：  
「シグナル伝達系の情報熱力学」

## 遺伝子病制御研究所 分子生体防御分野

(現教員)

教授 高岡 晃教  
講師 佐藤 精一 (平成30年4月昇任)  
助教 山田 大翔

(旧教員)

助教 亀山 武志 (平成30年3月転出、現 神戸大学大学院医学研究科 特命助教)

(研究概要)

分子生体防御分野は理学部および総合化学院の協力講座となっており、基礎医学とくに免疫学と化学との橋渡し的な役割の実現を目指しています。さらに医学部からの大学院生も積極的に受け入れており、研究所をはじめ、多種にわたる部門と連携を図りながら研究と教育両面において世界に発信できる、かつ社会貢献につながるサイエンスを追究しています。

人類の歴史は、様々な微生物との格闘の歴史であったといつても過言ではないほど、このような小さな生き物は大きな影響を我々の生命や生活に与えてきました。顕微鏡の発見とともに、感染症が病原微生物によって引き起こされるものであることが明らかになったのも、つい100年ほど前のことです。現在においても、人と微生物との攻防戦は未だに収束を迎えておりません。実際、近年にみられる麻疹/インフルエンザの流行や、SARSなどの新興ウイルスの出現が報告されているなど、病原微生物をコントロールするには至っていません。そのため感染症制御の問題は、社会的に必要性の高い重要な研究課題であると認識しております。当研究室では、このような問題に対して分子レベルでアプローチすることを進めております。

最近の研究から我々生体は、病原微生物を排除する巧妙な防御システムを備えていることが明らかとなっていました。病原体の感染が様々な疾患の病態増悪因子であることはいうまでもありません。また、もう一つの大きな問題としてがんの克服があります。がん細胞の出現に対しても類似の生体防御システムが関与していることが示されております。

当研究室では、生体の恒常性を乱す外因的あるいは内因的なストレス、具体的には、感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システムの細胞応答について分子レベルでの解析を行っています。我々はこの生体防御の最も初めのプロセスと考えられる『認識機構』に着目し、新たな認識受容体の探索を行い、その下流のシグナル伝達経路の解析を進めることで、感染症や自己免疫疾患、癌といった難治性疾患の分子病態の解明、さらには治療への分子基盤の発見を目指したいと考えております。

### 感染とがん ⇔ 生体防御系

感染やがんに対する生体防御システムにおいて  
とくに「自然免疫系シグナルネットワーク」の解析



自然免疫系シグナルネットワーク

がんや感染症、炎症性疾患、自己免疫疾患  
といった難治性疾患の分子病態の解明を目指す

治療の新たなターゲット分子の同定及び  
新たなコンセプトによる治療法の開発

## A. 原著論文

1. TRIM25 Enhances the Antiviral Action of Zinc-Finger Antiviral Protein (ZAP).  
M.M.Li, Z. Lau, P. Cheung, E.G. Aguilar, W.M. Schneider, L. Bozzacco, H. Molina, E. Buehler, A. Takaoka, C.M. Rice, D.P. Felsenfeld, and M.R. MacDonald  
*PLoS Pathog.*, Vol. 13, e1006145, (2017).
2. Aureobasidium pullulans produced  $\beta$ -glucan is effective to enhance Kurosengoku soybean extract induced Thrombospondin-1 expression.  
D. Muramatsu, M. Okabe, A. Takaoka, H. Kida, and A. Iwai  
*Sci Rep.*, Vol. 7, 2831, (2017).
3. Essential role of HCMV deubiquitinase in promoting oncogenesis by targeting anti-viral innate immune signaling pathways.  
P. Kumari, I. Saha, A. Narayanan, S. Narayanan, A. Takaoka, N.S. Kumar, P. Tailor, and H. Kumar  
*Cell Death Dis.*, Vol. 8, e3078, (2017).
4. Involvement of Zizimin2/3 in the age-related defect of peritoneal B-1a cells as a source of anti-bacterial IgM.  
A. Sakamoto, T. Matsuda, K. Kawaguchi, A. Takaoka, and M. Maruyama  
*Int Immunol.*, Vol. 29, 431-438 (2017).

## B. 総説・解説・その他

1. Cancer cells deliver a suppressive cargo.  
A. Takaoka  
*Nat. Immunol.*, Vol. 19, 207-208 (2018).

## D. 招待講演

1. 生体防御におけるサイトカイン  
高岡 晃教  
炎症・免疫研究の明日を語る, 2018.3.9, 東京.
2. 微生物感染に対する自然免疫応答の分子基盤の解明  
高岡 晃教  
第46回日本免疫学会学術集会, 2017.12.12, 仙台.
3. センサー分子によるウイルス感染の認識と免疫活性化のメカニズム  
高岡 晃教  
第12回マテリアルサイエンス系セミナー 特別公演, 2017.12.5, 石川.

4. Regulatory Mechanisms of Virus-Activated Nucleic Acid Sensor Signaling  
高岡 晃教  
*Symposium 4: Infection and Innate Immunity, KAI International Meeting 2017*, 特別公演, 2017.11.8-10, 韓国.
5. Innate sensor-mediated signaling for interferon induction during viral infection  
高岡 晃教  
*Cytokine2017 金沢 特別公演*, 2017.10.28-11.2, 金沢.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

- 高岡 晃教
- 基盤研究(A) (代表) :  
「抗ウイルス状態の誘導を増強する新たな転写後制御メカニズム」
- 挑戦的研究 (開拓) (代表) :  
「自然免疫シグナルの新経路を介したがん細胞選択的な細胞死誘導の分子機構の解明」
- 平成 29 年度 創薬支援推進事業 創薬総合支援事業 (厚生労働省、AMED) (代表) :  
「自然免疫応答の脱抑制による新規 B 型肝炎治療薬の探索」
- 肝炎等克服実用化研究事業 B 型肝炎創薬実用化等研究事業 (厚生労働省、AMED) (分担) :  
「B 型肝炎ウイルス感染の持続感染を再現する効率的な培養細胞評価系の開発に関する研究」
- 佐藤 精一
- 公益財団法人第 46 回 かなえ医薬振興財団 研究助成金(代表) :  
「新規細胞内自然免疫活性化シグナルによるがん細胞の細胞死誘導の分子機構」
- 公益財団法人神澤医学研究振興財団研究助成金 (平成 29 年度) (代表) :  
「トリプルネガティブ乳がんに対する新規核酸による直接的な作用と免疫系を介する間接的な作用によるデュアルな腫瘍抑制」
- 公益信託 小野がん研究助成基金 研究助成金 (平成 29 年度) (代表) :  
「がん細胞特異的細胞死誘導を制御する新規細胞内自然免疫活性化シグナリングの解明」
- 山田 大翔
- 若手研究 (B) (代表) :  
「ヒトサイトメガロウイルス感染により活性化される新規自然免疫応答活性化機構の解析」
- 公益財団法人秋山記念生命科学振興財団 研究助成<奨励>(代表) :  
「ヒトサイトメガロウイルス感染症制御に向けた自然免疫応答制御機構の解明」

公益財団法人上原記念生命科学財団 研究奨励金：  
「抗ウイルス応答における新規自然免疫モジュールの同定」

亀山 武志

公益財団法人 北海道科学技術総合振興センター 平成 29 年度 研究開発助成事業 若手研究人材育成事業 若手研究人材・ネットワーク育成補助金(代表)：  
「局所自然免疫誘導型の核酸アジュバント開発のための基礎研究」

#### F. 受賞関係

高岡 晃教

第 20 回（平成 29 年）日本免疫学会賞  
「微生物感染に対する自然免疫応答の分子基盤の解明」

## 遺伝子病制御研究所 分子腫瘍分野

(現教員)

教授 藤田 恭之  
講師 田守 洋一郎 (平成30年6月1日 着任)

(旧教員)

講師 昆 俊亮 (平成30年3月転出、現 東京理科大学 生命医科学研究所 講師)  
助教 丸山 剛 (平成30年3月転出、現 早稲田大学 高等研究所 講師)

(研究概要)

1980年頃に最初の癌遺伝子 Src が発見されて以来、数多くの癌遺伝子あるいは癌抑制遺伝子が同定されてきた。そして、それらの変異がどのように細胞のシグナル伝達や性状に影響を与えるかについて明らかにされてきた。現在の癌治療の潮流は、それらの知識をもとに癌細胞と正常細胞の差異をターゲットにして癌細胞を特異的にたたくというものである。しかし、それらの研究において、癌は正常な細胞から起こり、正常な細胞に囲まれながら増えていくという事実はあまり顧みられることはなかった。癌細胞と周りの正常細胞はお互いの存在を認識できるのか？また、両者は何か作用を及ぼし合うのであろうか？

分子腫瘍分野では、新たに確立した培養細胞系を用いて、正常上皮細胞と様々なタイプの変異細胞との境界で起こる現象を解析している。非常に面白いことに、癌遺伝子 Src や Ras 変異細胞が正常細胞に囲まれると、変異細胞内の様々なシグナル伝達が活性化され、その結果、変異細胞が正常上皮細胞層からはじき出されるように管腔側（体の外側）へと排出されることが観察された（Hogan et al., 2009, Nature Cell Biology; Kajita et al., 2010, Journal of Cell Science）。またある種の癌抑制遺伝子変異細胞は正常細胞に囲まれるとアポトーシスを起こし正常上皮細胞層から失われていくことも明らかとなった（Tamori et al., 2011 PLoS Biology; Norman et al., Journal of Cell Science）。これらの現象は変異細胞のみを培養した時には見られないことから、周囲の正常細胞の存在が、変異細胞のシグナル伝達や性状に大きな影響を与えることを示している。これらの研究は非常に新奇なものであり、現在多くの研究者たちの注目を集めつつある（Nature, Research Highlight, 2010, vol 463 など）。

次の大きなクエスチョンは、どのような分子メカニズムで正常細胞と癌細胞がお互いを認識しそれぞれのシグナル伝達を制御するのかである。今後はそれらに関わる重要な分子の特定に全力で立ち向かっていきたいと考えている。正常細胞と癌細胞の境界で特異的に機能している分子が特定されれば、それらはドラッグターゲットあるいは診断のマーカーとなる。正常細胞が癌細胞を排除するメカニズムを活性化する、あるいは癌細胞が正常細胞からの排除を免れるメカニズムを不活性化する、すなわち、『周辺の正常細胞に癌細胞を攻撃させる』という、従来の癌治療の観点とは全く異なった新奇の癌治療へつなげていきたいと考えている。また、正常細胞と癌細胞間の境界分子の同定は、これまで技術的に検出の難しかった形態変化を伴わない初期癌（field cancerization）の新たな検出方法の開発につながっていくものと期待される。

## A. 原著論文

1. Cell competition with normal epithelial cells promotes apical extrusion of transformed cells through metabolic changes.  
Kon, S., Ishibashi, K., Katoh, H., Kitamoto, S., Shirai, T., Tanaka, S., Kajita, M., Ishikawa, S., Yamauchi, H., Yako, Y., Kamasaki, T., Matsumoto, T., Watanabe, H., Egami, R., Sasaki, A., Nishikawa, A., Kameda, I., Maruyama, T., Narumi, R., Morita, T., Sasaki, Y., Enoki, R., Honma, S., Imamura, H., Oshima, M., Soga, T., Miyazaki, J., Duchen, M. R., Nam, J.-M., Onodera, Y., Yoshioka, S., Kikuta, J., Ishii, M., Imajo, M., Nishida, E., Fujioka, Y., Ohba, Y., Sato, T., and Fujita, Y.  
*Nat. Cell Biol.*, Vol. 19(5), 530-541 (2017).
2. Cell competition in mammals; novel homeostatic machinery for embryonic development and cancer prevention.  
Maruyama, T., and Fujita, Y.  
*Curr. Opin. Cell Biol.*, Vol. 48, 106-112 (2017).
3. Local cellular neighbourhood controls proliferation in cell competition.  
Bove, A., Gradeci, D., Fujita, Y., Banerjee, S., Charras, G. and Lowe, A.R.  
*Mol. Biol. Cell*, Vol. 28(23), 3215-3228 (2017).
4. The paxillin-plectin-EPLIN complex promotes apical elimination of RasV12-transformed cells by modulating HDAC6-regulated tubulin acetylation.  
Kasai, N., Kadeer, A., Kajita, M., Saitoh, S., Ishikawa, S., Maruyama, T. and Fujita, Y.  
*Sci. Rep.*, Vol. 8(1), 2097 (2017).

## D. 招待講演

1. Cell competition between normal and transformed epithelial cells  
藤田 恭之  
*The 15th Stem Cell Research Symposium*, 2017.5.26-27, 東京.
2. 細胞競合を利用した新規がん予防的治療薬の開発  
藤田 恭之  
日本ケミカルバイオロジー学会第12回年会, 2017.6.7-9, 札幌.
3. 正常上皮細胞はワールブルグ効果様代謝変化をがん変異細胞に引き起こし、組織より排除する  
昆 俊亮  
第69回日本細胞生物学会大会, 2017.6.13-15, 仙台.
4. Cell competition between Normal and Transformed Epithelial Cells  
藤田 恭之  
*24th Asia Pacific Cancer Conference (APCC2017)*, 2017.6.22-24, ソウル, 韓国.

5. 正常細胞ががん細胞を駆逐する！-世界初のがん予防薬開発を目指して-  
藤田 恭之  
「非常識」が照らし出す私たちの未来, 2017.7.17, 札幌.
6. 細胞競合とワールブルグ効果  
藤田 恭之  
第42回 日本医用マススペクトル学会年会, 2017.9.14-15, 東京.
7. Cell competition: Cancer-host network in carcinogenesis 細胞競合：発がんにおけるがん一宿主ネットワーク  
藤田 恭之  
第76回日本癌学会学術総会, 2017.9.28-12.2, 横浜.
8. Cell competition between normal and transformed epithelial cells in mammals  
藤田 恭之  
*CHAMPALIMAUD RESEARCH SYMPOSIUM 2017*, 2017.10.9-11, スペイン.
9. Cell Competition between normal and transformed epithelial cells  
藤田 恭之  
*12th International Symposium of the Institute Network*, 2017.11.28-29, 東京.
10. Cell Competition between normal and transformed epithelial cells  
藤田 恭之  
*33rd International Symposium of Radiation Biology Center, Kyoto University*, 2017.12.4-5, 京都.
11. 細胞競合の分子機構と生理的意義：どこまでわかって何がわからないのか  
藤田 恭之  
2017年度 生命科学系学会合同年次大会, 2017.12.6-9, 神戸.
12. 細胞の個性獲得と器官形成・維持の秩序原理  
昆 俊亮  
2017年度 生命科学系学会合同年次大会, 2017.12.6-9, 神戸.

#### E. 外部資金の取得状況（2017.4-2018.3）

藤田 恭之

新学術領域研究（領域代表）：

「細胞競合：細胞社会を支える適者生存システム」

新学術領域研究（領域代表）：

「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の分子メカニズムの解明」

新学術領域研究（領域代表）：

「次世代の細胞競合研究者養成のための「細胞競合国際ネットワーク」構築」

基盤研究（A）（代表）：  
「正常上皮細胞が保持する抗腫瘍メカニズムの解明」

国際共同研究事業（スイス）（代表）：  
「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の統合的研究—新規癌予防薬開発を目指して」

革新的がん医療実用化研究事業（代表）：  
「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の統合的研究—新規癌予防薬開発を目指して」

株式会社カン研究所（平成29年度）（代表）：  
「正常上皮細胞変異細胞間の細胞競合を利用した新規がん予防・治療薬の開発」

大塚製薬株式会社（平成29年度）共同研究助成金（代表）：  
「癌細胞と正常上皮細胞間あるいは悪性度の異なる癌細胞間の相互作用の制御に関する創薬」

丸山 剛  
JSTさきがけ（代表）：  
「癌細胞から正常細胞への細胞外プッシュミーアウトシグナル関連分子の同定」

釜崎 とも子  
若手研究（B）（代表）：  
「正常上皮細胞と変異細胞の境界で特異的に機能する細胞膜タンパク質の探索」

大庭 賢二  
若手研究（B）（代表）：  
「細胞競合を介した新たな癌ウイルス排除機構の解析」

掛布 真愛  
若手研究（B）（代表）：  
「正常上皮細胞と変異細胞間の細胞競合を利用した新規がん予防・治療法の開発」

竹内 康人  
特別研究員奨励費：  
「Myosin oscillationによる新しい細胞間コミュニケーションの解明」

若手研究（B）（代表）：  
「上皮細胞層の細胞間認識機構を担うカルシウムの新しい役割の解明」

森田 智子  
若手研究（B）（代表）：  
「細胞競合を標的とした新規がん治療薬・診断マーカーの開発」

佐々木 彩名

特別研究員奨励費 :

「発がんにおける「細胞競合」の意義の解明」

石橋 公二朗

特別研究員奨励費 :

「代謝経路解析による細胞競合の分子メカニズムの解明」

#### F. 受賞関係

石橋 公二朗

優秀ポスター賞 (2017.9.9)

「新学術領域研究『学術支援基盤形成』先端モデル動物支援「若手支援技術講習会」

# 物質・材料研究機構 界面エネルギー変換材料化学研究室

(現教員)

客員教授 野口 秀典 (平成 29 年 4 月昇任)

客員准教授 岡本 章玄 (平成 29 年 4 月着任)

(研究概要)

界面エネルギー変換材料化学研究室では、電子移動が主役を演じる固体/溶液/生体界面で化学反応を主な対象として、電極触媒、二次電池関連電極反応、および生体機能に着目した触媒材料の開発、ならびに電気細菌そのものを電極触媒とした固液界面エネルギー変換反応に関する基礎的研究を行っています。このような不均一反応や生体反応は、気相や溶液中でのいわゆる均一反応に比べると、理解はまだまだ不十分です。その大きな原因是、不均一反応の舞台である固体表面、生体表面（特に溶液中）の構造や電子状態を制御・観察する手段が限られていることがあります。

具体的には、電子移動が主役を演じる固体/溶液/生体界面での化学反応を主な対象として、表面構造を原子・分子レベルで制御した新規エネルギー変換材料の構築、およびこれら表面の構造・電子状態の高分解能（原子・分子レベル）測定法の開発、反応の高時間分解能（ナノ秒～フェムト秒）追跡などの研究を通して、得られた成果を基盤とする固体表面の分子 nm スケールでの構造制御と機能発現を目的に研究を行っています。さらに、細胞外電子移動、生細胞代謝制御、有価物質の微生物による生産、生細胞の環境予測機構などの解明を行い、電気化学のみならず分子生物学、微生物学を基礎とする微生物を利用した高効率なエネルギー変換システム開発に関する研究を並行して展開しています。

最近の成果として以下の 2 つがあげられます。リチウムイオン電池の研究に関連して、Si 電極への Li の挿入過程をウインドウレス EDS を用いて深さ方向のプロファイルの決定を行った。（図 1）。また、細胞外電子移動を媒介する外膜シトクロム酵素の電子移動反応の律速過程が共役するプロトン移動であることを同位体速度論効果によって明らかにした。（図 2）。

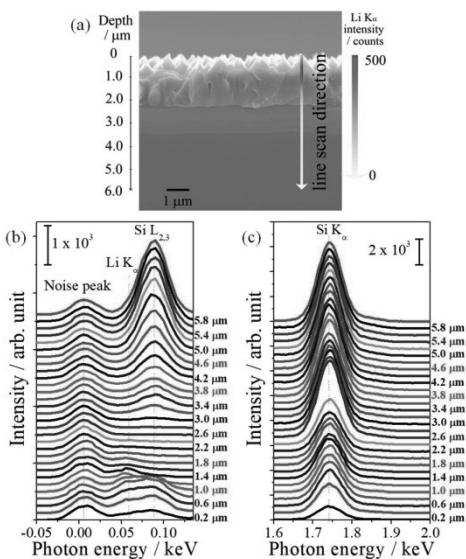


図 1 Li イオンの挿入過程時の Si および Li の組成プロファイル。

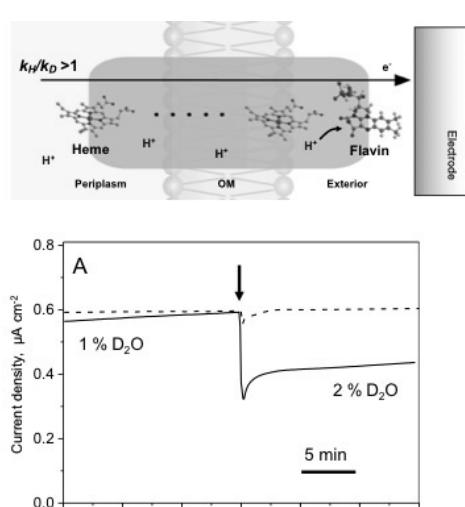


図 2 発電細菌による外膜シトクロムを介した電流生成中に重水添加を行った際の同位体測度論効果。

## A. 原著論文

1. Broader energy distribution of CO adsorbed at polycrystalline Pt electrode in comparison with that at Pt(111) electrode in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution confirmed by potential dependent IR/visible double resonance sum frequency generation spectroscopy”  
S. Yang, H. Noguchi, and K. Uosaki  
*Electrochim. Acta*, Vol. 235, 280-286 (2017).
2. *In situ* electrochemical enrichment and isolation of a magnetite-reducing bacterium from a high pH serpentizing spring  
A. R. Rowe, M. Yoshimura, D E. LaRowe,, L. J. Bird, J. P. Amend, K, Hashimoto, K. H. Nealson, and A. Okamoto  
*Environ. Microbiol.* Vol. 19, 2272-2285 (2017)
3. Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipoate Units for Binding to Au(111)  
E. Ohta, H. Uehara, Y. Han, K. Wada, H. Noguchi, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ikeda, K. Uosaki, and T.i Suzuki  
*ChemPlusChem* Vol. 82, 1043-1047 (2017).
4. An approach to the research on ion and water properties in the interphase between the plasma membrane and bulk extracellular solution”  
H. Hibino, M. Takai, H. Noguchi, S. Sawamura, Y. Takahashi, H. Sakai, and H. Shiku  
*J. Physiol. Sci.*, Vol. 45 439-445 (2017).
5. Proton Transport in the Outer-Membrane Flavocytochrome Complex Limits the Rate of Extracellular Electron Transport  
A. Okamoto, Y. Tokunou, S. Kalathil, and K. Hashimoto  
*Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 56, 9082-9086 (2017).
6. Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of Individual Bacterial Cells Reveals Feedback from Extracellular Electron Transport to Upstream Reactions  
J. Saito, K. Hashimoto, and A. Okamoto  
*Electrochemistry*, Vol. 85, 444-446 (2017).
7. Colloidal synthesis of air-stable alloyed CsSn<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>I<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for use in solar Cells  
F. Liu, C. Ding, Y. Zhang, T. S. Ripples, T. Kamisaka, T. Toyoda, S. Hayase, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Dai, M. Yanagida, H. Noguchi, and Q. Shen  
*J. Am. Chem. Soc.* , Vol.139 ,16708-16719 (2017).
8. Multi-heme cytochromes provide a pathway for survival in energy-limited environments  
X. Deng, N. Dohmae, K. H. Nealson, K. Hashimoto, and A. Okamoto  
*Sci. Adv.*, Vol. 4, eaao5682 (2018).

9. Application of windowless energy dispersive spectroscopy to determine Li distribution in Li-Si alloys  
H. Lin, H. Noguchi, and U. Kohei,  
*Appl. Phys. Lett.*, Vol.112, 073903 (2018).
10. Tracking Electron Uptake from a Cathode into *Shewanella* Cells: Implications for Energy Acquisition from Solid-Substrate Electron Donors  
A. R. Rowe, P. Rajeev, A. Jain, S. Pirbadian, A. Okamoto, J. A. Gralnick, M. Y. El-Naggar, and K. H. Nealson  
*mBio*, Vol. 9, e02203-17 (2018).
11. Electrochemical Detection of Deuterium Kinetic Isotope Effect on Extracellular Electron Transport in *Shewanella oneidensis* MR-1  
Y. Tokunou, K. Hashimoto, and A. Okamoto,  
*J. Vis. Exp.*, 134, e57584 (2018).

### C. 著書

1. Interfacial Molecular Structure and Dynamics at Solid Surface Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy,  
H. Noguchi and K. Uosaki  
Nanolayer Research: Methodology and Technology for Green Chemistry  
Ed. T. Imae, Chapter 6, p203.-p242, Elsevier, Netherland (2017).

### D. 招待講演

1. Application of Potential Dependent Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy to Characterize the Electronic and Molecular Structure at Electrochemical Interface  
H. Noguchi and K. Uosaki  
The 13th Jiaxing-Nanjing-Hokkaido University-NIMS joint symposium、2017.10.27, Jiaxing, China.
2. How do small molecules govern the rate of microbial electrogenic respiration?  
A. Okamoto  
IGER International Symposium on Cell Surface Structures and Functions, 2017. 11.30, 名古屋.

### E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

野口秀典

科学技術振興機構・未来社会創造事業 (分担) :  
「アニオン電池の社会実装を志向した要素技術の開発」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業  
普及拡大化基盤技術開発（PEFC 解析技術開発）（分担）：  
「触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」

共同研究（花王株式会社）（分担）：  
「界面における機能性分子の吸着構造およびダイナミクスの追跡」

共同研究（新日鐵住金株式会社）（分担）：  
「Pt/Pd コアシェルモデル触媒及び実触媒の電気学特性評価及び活性機構の解明」

日本学術振興会 科研費 挑戦的研究（萌芽）（代表）：  
「糖鎖の特異的な分子間相互作用と細胞のガン転移機構の分子論的解明」

岡本章玄

革新的先端研究開発支援事業（AMED-PRIME）「微生物叢と宿主の相互作用・共生の理解と、それに基づく疾患発症のメカニズム解明」（代表）：  
「発現マッピング法による細菌叢電気相互作用の追跡と制御基盤の構築」

日本学術振興会 科研費 若手研究（A）（代表）：  
「発酵代謝を加速する電極触媒細菌のハイブリッド呼吸の分子機構解明と制御」

# 物質・材料研究機構 超伝導材料化学研究室

(現教員)

客員教授 山浦 一成

客員准教授 辻本 吉廣

(研究概要)

量子力学に基づく機能性が顕著な物質（量子物質）を社会実装することを目標に、NIMS の卓越した研究環境を利用して新物質創製研究に取り組んでいます。量子物質とは、広義には固体のバンド構造区分（金属、半導体、絶縁体）を超える機能性を持つ物質を指し、おそらく高温超伝導体や強相関物質を含むと思われますが、より一般的にはトポロジカル物質やフラストレート磁性体を指す場合が多いようです。

現在、トポロジカル物質の基礎基盤研究の拡充に合わせて、新物質創製研究の推進が強く求められています。学術的な理解の進展だけでなく、それぞれの用途に適したトポロジカル物質を我が国で開発することが重要です。そのための当研究室の達成目標の一つがトポロジカル物質を複合機能化する新物質の合成です。この研究は最近提案された“強誘電性”と“トポロジカル性”が共存する理論モデル「強誘電ワイル半金属」を基礎にしています。

新物質の合成を効率的に試みる具体的なアプローチとして、化学反応時間が短くてすむ高温高圧合成法を用いました。この方法は、当研究室で超伝導体や強相関物質の合成手段として繰り返し用いてきた手法です。

現在の「強誘電ワイル半金属」の最有力候補は鉛酸水銀 ( $\text{HgPbO}_3$ ) です。この物質は 1970 年代に始めて合成されましたが、当時はほとんど注目されませんでした。当研究室では高温高圧法で純度の高い焼結体と微小単結晶を合成し、結晶の微細構造を明らかにしました。さらに磁気的、電気的、熱力学的特性の測定結果と合わせて総合的に考察した結果、鉛酸水銀は理論モデル「強誘電ワイル半金属」と完全に一致しないが、極めて稀な半金属酸化物であること、さらに顕著な非調和フォノン振動を示すことが明らかになりました。これらの知見を基に「強誘電ワイル半金属」の合成を目指しています。

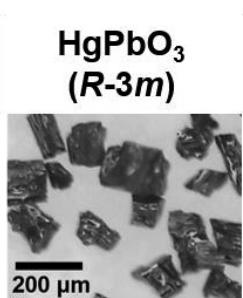


図 1 高圧フラックス法で育成した  $\text{HgPbO}_3$  の結晶写真（左）と  $\text{Hg}$  の特異な配位状態の模式図（右）。

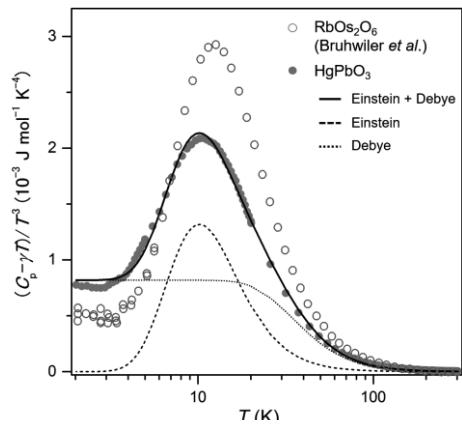


図 2  $\text{HgPbO}_3$  の格子比熱の温度変化。非調和フォノン振動の発達を示唆する特徴的なピークが観測された。

## A. 原著論文

1. High-Pressure Synthesis, Structures, and Properties of Trivalent A-Site-Ordered Quadruple Perovskites  $RMn_7O_{12}$  ( $R = Sm, Eu, Gd$ , and  $Tb$ )  
L. Zhang, N. Terada, R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Matsushita, K. Yamaura, and A. A. Belik  
*Inorg. Chem.*, Vol. 57, 5987-5998 (2018).
2. Charge and orbital orders and structural instability in high-pressure quadruple perovskite  $CeCuMn_6O_{12}$   
L. Zhang, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, K. Yamaura, and A. A. Belik  
*J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 30, 074003-1-10 (2018).
3. Mn Self-Doping of Orthorhombic  $RMnO_3$  Perovskites:  $(R_{0.667}Mn_{0.333})MnO_3$  with  $R = Er-Lu$   
L. Zhang, D. Gerlach, A. Donni, T. Chikyow, Y. Katsuya, M. Tanaka, S. Ueda, K. Yamaura, and A. A. Belik  
*Inorg. Chem.*, Vol. 57, 2773-2781 (2018).
4. Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of Layered Perovskite Scandium Oxychlorides:  $Sr_2ScO_3Cl$ ,  $Sr_3Sc_2O_5Cl_2$ , and  $Ba_3Sc_2O_5Cl_2$   
Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Fujii, M. Tatsuta, K. Oka, M. Yashima, H. Ogino, and K. Yamaura  
*Inorg. Chem.*, Vol. 57, 5615-5623 (2018).
5. Investigation of the spin-lattice coupling in  $Mn_3Ga_{1-x}Sn_xN$  antiperovskites  
K. Shi, Y. Sun, C. V. Colin, L. Wang, J. Yan, S. Deng, H. Lu, W. Zhao, Y. Kazunari, P. Bordet, and C. Wang  
*Phys. Rev. B*, Vol. 97, 054110-1-9 (2018).
6. Growth of Black Phosphorus Nanobelts and Microbelts  
J. Li, Z. Gao, X. Ke, Y. Lv, H. Zhang, W. Chen, W. Tian, H. Sun, S. Jiang, X. Zhou, T. Zuo, L. Xiao, M. Sui, S. Tong, D. Tang, B. Da, K. Yamaura, X. Tu, Y. Li, Y. Shi, J. Chen, B. Jin, L. Kang, W. Xu, H. Wang, and P. Wu  
*Small*, Vol. 14, 1702501-1-5 (2018).
7. Large negative magnetoresistance of a nearly Dirac material: Layered antimonide  $EuMnSb_2$   
C. Yi, S. Yang, M. Yang, L. Wang, Y. Matsushita, S. Miao, Y. Jiao, J. Cheng, Y. Li, K. Yamaura, Y. Shi, and J. Luo  
*Phys. Rev. B*, Vol. 96, 205103-1-8 (2017).
8. Heavy fermion behavior in the quasi-one-dimensional Kondo lattice  $CeCo_2Ga_8$   
L. Wang, Z. Fu, J. Sun, M. Liu, W. Yi, C. Yi, Y. Luo, Y. Dai, G. Liu, Y. Matsushita, K. Yamaura, L. Lu, J.-G. Cheng, Y.-f. Yang, Y. Shi, and J. Luo  
*npj Quantum Materials*, Vol. 2, 36-1-6 (2017).
9. Spin-Orbit Coupling Controlled  $J = 3/2$  Electronic Ground State in  $5d^3$  Oxides  
A. E. Taylor, S. Calder, R. Morrow, H. L. Feng, M. H. Upton, M. D. Lumsden, K. Yamaura, P. M. Woodward, and A. D. Christianson  
*Phys. Rev. Lett.*, Vol. 118, 207202-1-6 (2017).

10. Electrically insulating properties of the 5d double perovskite  $\text{Sr}_2\text{YO}_3\text{O}_6$   
 J. Li, X. Wang, H. Wang, Y. Matsushita, B. A. Alexei, T. Kolodiaznyi, G. Xu, Y. Shi, Y. Guo, K. Yamaura, and Y. Chen  
*J. Appl. Phys.*, Vol. 122, 103905-1-8 (2017).
11. Nematic superconducting state in iron pnictide superconductors  
 J. Li, P. J. Pereira, J. Yuan, Y.-Y. Lv, M.-P. Jiang, D. Lu, Z.-Q. Lin, Y.-J. Liu, J.-F. Wang, L. Li, X. Ke, G. Van Tendeloo, M.-Y. Li, H.-L. Feng, T. Hatano, H.-B. Wang, P.-H. Wu, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, J. Vanacken, L. F. Chibotaru, and V. V. Moshchalkov  
*Nat. Commun.*, Vol. 8, 1880-1-8 (2017).
12. Magnetic and Structural Studies of Sc Containing Ruthenate Double Perovskites  $A_2\text{ScRuO}_6$  ( $A = \text{Ba, Sr}$ )  
 P. Kayser, S. Injac, B. Ranjbar, B. J. Kennedy, M. Avdeev, and K. Yamaura  
*Inorg. Chem.*, Vol. 56, 9009-9018 (2017).
13. Interplay of spin-orbit coupling and hybridization in  $\text{Ca}_3\text{LiOsO}_6$  and  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$   
 S. Calder, D. J. Singh, V. O. Garlea, M. D. Lumsden, Y. G. Shi, K. Yamaura, and A. D. Christianson  
*Phys. Rev. B*, Vol. 96, 184426-1-6 (2017).
14. Complex Structural Behavior of  $\text{BiMn}_7\text{O}_{12}$  Quadruple Perovskite  
 A. A. Belik, Y. Matsushita, Y. Kumagai, Y. Katsuya, M. Tanaka, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, F. Oba, and K. Yamaura  
*Inorg. Chem.*, Vol. 56, 12272-12281 (2017).

## B. 総説・解説・その他

1. 層状ペロブスカイト構造をもつ新しい酸フッ化物・酸塩化物の結晶化学  
 辻本 吉廣  
*日本結晶学会誌* Vol. 59, 223-229 (2017).

## D. 招待講演

1. Large negative magnetoresistance of a nearly Dirac material  $\text{EuMnSb}_2$   
 K. Yamaura  
*2018 Conference on Electronic and Advanced Materials*, 2018.1.17-19, Orlando, USA
2. 5配位をもつコバルト酸塩化物におけるスピントランジットの可能性  
 辻本 吉廣  
*第27回日本MRS年次大会*, 2017.12.5-7, 横浜.
3. 磁気秩序を生じない正方格子磁性体の探索  
 辻本 吉廣  
*第60回化合物新磁性材料専門研究会*, 2017.7.6, 東京.

4. 2重ペロブスカイト型酸化物  $Ba_2NiOsO_6$  の強磁性絶縁状態  
山浦 一成  
第2回固体化学フォーラム研究会, 2017.6.13-14, 仙台.

#### E. 外部資金の取得状況 (2017.4-2018.3)

- 山浦 一成  
基盤研究(B) (代表) :  
「600K以上の転移温度を持つ酸化物ハーフメタルの新規開拓と機構解明」
- 挑戦的萌芽研究 (代表) :  
「革新的な5d電子機能性材料のシーズ開発」
- 日本学術振興会・二国間交流事業オープンパートナーシップ共同研究 (代表) :  
「強いスピinn軌道相互作用による室温磁気抵抗材料の改良」
- 辻本 吉廣  
若手研究(B) (代表) :  
「配位構造変換を伴う異常スピinn転移の機構解明と新奇物性の開拓」
- 新学術領域研究(研究領域提案型) (公募研究) (代表) :  
「異常磁気相を示す複合アニオン二次元正方格子磁性体の探索と物性評価」
- 基盤研究(B) (分担) :  
「600K以上の転移温度を持つ酸化物ハーフメタルの新規開拓と機構解明」

# 物質・材料研究機構 光機能材料化学研究室

(現教員)

客員教授 葉 金花  
客員准教授 白幡 直人

(研究概要)

当光機能材料化学研究室では太陽光利用技術の高度化を図るために、光触媒などの「光誘起機能性材料」の研究開発を行っている。組成や形態を制御したナノ金属、有機/無機半導体材料の創製およびヘテロ集積・複合化を行うことにより、太陽光の高度吸収利用および化学エネルギーへの効率的な変換を目指す。また、反応場の制御や理論計算とその場計測の連携による光子・電子・分子間の相互作用や反応活性種・反応パス等メカニズム究明を進めることで、新材料の開発に重要な設計指針を提供すると共に、新原理・新機能の発掘も推進している。これらの研究を通じ、VOC(揮発性有機化合物)など種々有害有機物を効率的に分解・除去できる環境浄化材料技術、および太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換・貯蔵する「人工光合成」技術への応用を目指している。

また、H29年4月より白幡准教授が着任したこと、資源的に豊富で、環境や人体に毒性を示さない半導体をナノクリスタル化することで発現する「電子の量子性」と「構造」の相関を明らかにしつつ、それらの制御・応用・活用を通じてフォトニクスデバイスへ応用する研究も進めている。

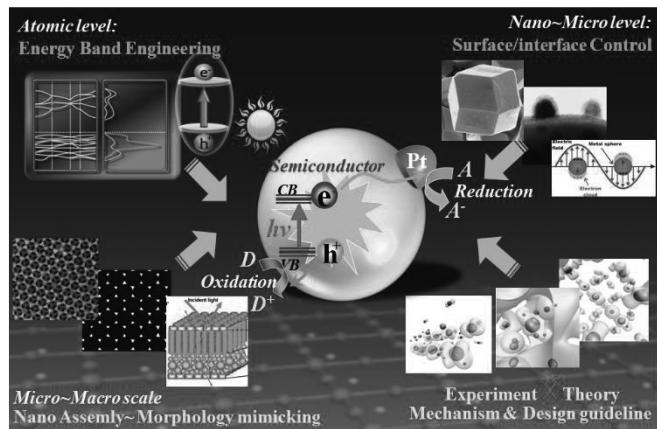


図1 研究内容のイメージ図

H29年は高活性単原子金属触媒 Co/Ni の創製および半導体光吸收体への固定手法の開発に成功し、Pt を凌ぐ太陽光水素製造活性を達成した (*Adv. Mater.* 29, 1703258, 2017)。また、Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br ナノチューブの創製に成功したと共に、光照射によって表面の酸素欠損が制御可能なことを見出し、その酸素欠損の制御によって N<sub>2</sub>ガスの活性化およびアンモニアへの高効率変換(図2)に成功した (*Adv. Mater.* 29, 1701774, 2017)。

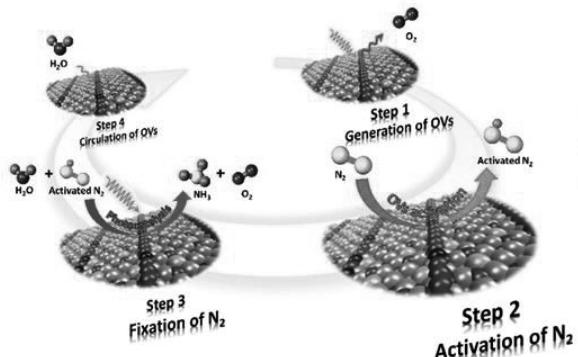


図2 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br ナノチューブの光励起酸素欠損の発生およびそれによる N<sub>2</sub>固定(模式図)

またシリコンナノクリスタルへ遷移金属イオンを不純物ドーピングする合成法を開発、SiをCoと置換することで3準位系のエネルギー準位形成を示唆する成果を得た (*Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 6157-6160, 2017)。さらに、間接遷移型バンドギャップを有するために本来は蛍光量子収率が低いシリコンに対して、無輻射失活のチャンネル形成を抑制するナノ構造を明らかにし、近赤外波長範囲で強発光するシリコン合成に成功した (*J. Phys. Chem. C* 122, 6422-6430, 2018)。

## A. 原著論文

1. In-situ Carbon Homogeneous Doping on Ultrathin Bismuth Molybdate: A Dual Purpose Strategy for Efficient Molecular Oxygen Activation  
S. Wang, X. Ding, X. Zhang, H. Pang, X. Hai, G. Zhan, W. Zhou, H. Song, L. Zhang, H. Chen, and J. Ye  
*Adv. Func. Mater.*, Vol. 27, 1703923 (2017).
2. Synergistic Activity of Co and Fe in Amorphous Cox-Fe-B Catalyst for Efficient Oxygen Evolution Reaction  
H. Chen, S. Ouyang, M. Zhao, Y. Li, and J. Ye  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9 (46), 40333–40343 (2017).
3. Metal-EDTA complex: promising precursor for molecularly dispersed transition metal catalysts anchored on sulfide semiconductor for superior photocatalytic H<sub>2</sub> production  
G. Zhao, Y. Sun, W. Zhou, X. Wang, K. Chang, G. Liu, H. Liu, T. Kako, and J. Ye  
*Adv. Mater.*, Vol. 29, 1703258 (2017).
4. Efficient hydrogen evolution over Sb doped SnO<sub>2</sub> photocatalyst sensitized by Eosin Y under visible light irradiation  
L. Yang, J. Huang, L. Shi, L. Cao, W. Zhou, K. Chang, X. Meng, G. Liu, Y. Jie, and J. Ye  
*Nano Energy*, Vol. 36, 331-340 (2017).
5. Doping Ba into strontium titanate for enhanced photocatalytic oxygen evolution over its supported Au-based catalysts  
H. Liu, G. Zhao, X. Meng, and J. Ye  
*Cata. Commun.*, Vol. 99, 127-130 (2017).
6. Rational design of freestanding MoS<sub>2</sub> monolayers for hydrogen evolution Reaction  
X. Hai, W. Zhou, S. Wang, H. Pang, K. Chang, F. Ichihara, and J. Ye  
*Nano Energy*, Vol. 39, 409–417 (2017).
7. Light-Switchable Oxygen Vacancies in Ultrafine Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br Nanotubes for Boosting Solar-Driven Nitrogen Fixation in Pure Water  
S. Wang, X. Hai, X. Ding, K. Chang, Y. Xiang, X. Meng, Z. Yang, H. Chen, and J. Ye  
*Adv. Mater.*, Vol. 29, 1701774 (2017).
8. Light Assisted CO<sub>2</sub> Reduction with Methane over SiO<sub>2</sub> Encapsulated Ni Nanocatalysts for Boosted Activity and Stability  
H. Liu, X. Meng, T. D. Dao, L. Liu, P. Li, G. Zhao, T. Nagao, L. Yang, and J. Ye  
*J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, 10567-10573 (2017).
9. Engineering Crystallinity of MoS<sub>2</sub> Monolayers for Highly Efficient Solar Hydrogen Production  
X. Hai, W. Zhou, K. Chang, H. Pang, H. Liu, L. Shi, F. Ichihara, and J. Ye  
*J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, 8591 – 8598(2017).

10. Elemental Boron for Efficient Carbon Dioxide Reduction under Light Irradiation  
G. Liu, X. Meng, H. Zhang, G. Zhao, H. Pang, T. Wang, P. Li, T. Kako, and J. Ye  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 56(20), 5570-5574 (2017).
11. Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction in All-inorganic Aqueous Environment: Cooperation between Reaction Medium and Cd(II) Modified Colloidal ZnS  
X. Meng, Q. Yu, G. Liu, L. Shi, G. Zhao, H. Liu, P. Li, K. Chang, T. Kako, and J. Ye  
*Nano Energy*, Vol. 34, 524–532 (2017).
12. Light assisted CO<sub>2</sub> reduction with methane over group VIII metals: Universality of metal localized surface plasmon resonance in reactant activation  
H. Liu, T. D. Dao, L. Liu, X. Meng, T. Nagao, and J. Ye  
*Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 209, 183-189 (2017).
13. A surface modification resultant thermally oxidized porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic hydrogen production  
L. Yang, J. Huang, L. Shi, L. Cao, Q. Yu, Y. Jie, J. Fei, H. Ouyang, and J. Ye  
*Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 204, 335–345 (2017).
14. Co-porphyrin/Carbon nitride hybrids for improved photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under visible light  
G. Zhao, H. Pang, G. Liu, P. Li, H. Liu, H. Zhang, L. Shi, and J. Ye  
*Appl. Catal. B: Environ.*, 200, 141–149 (2017).
15. A one-pot synthesis of water soluble highly fluorescent silica nanoparticles  
S. Chandra, G. Beaune, N. Shirahata, and F. M. Winnik  
*J. Mater. Chem. B*, Vol. 5, 1363-1370 (2017).
16. Transition metal doped NIR emitting silicon nanocrystals  
S. Chandra, Y. Masuda, N. Shirahata, and F. M. Winnik  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 56, 6157-6160 (2017).
17. Impact of anchoring monolayers on the enhancement of radiative recombination in light-emitting diodes based on silicon nanocrystals  
B. Ghosh, T. Hamaoka, Y. Nemoto, M. Takeguchi, and N. Shirahata  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, 6422-6430 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. ナノ金属の表面プラズモン共鳴を利用した二酸化炭素の燃料化  
葉 金花  
*表面科学*, Vol. 37, No. 6, 280-285 (2017).
2. 『生体の窓』を利用する高輝度シリコンバイオマーカーの開発  
白幡直人  
*J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, Vol. 25, No. 393, 92-99 (2018).

## D. 招待講演

1. Photodriven CO<sub>2</sub> Reduction Assisted by Surface Plasmon Resonance of Nanometals  
J. Ye  
*Connaught Global Challenge Symposium on CO<sub>2</sub> Solutions to Climate Change (EPPM2)*,  
2017.05.09-10, Toronto, Canada.
2. Design and Construction of Nano-structured Photocatalytic Materials for Solar Fuel Production  
J. Ye  
*UCL Materials Hub workshop 4: Renewable fuel production*, London, UK.
3. Targeted Synthesis of Two-Dimensional Transition Metal Disulfide Monolayers for Efficient Solar-Hydrogen Production  
J. Ye  
*Chinese Materials Conference*, 2017.07.08-12, Yinchuan, China.
4. Design and Construction of Nano-structured Photocatalytic Materials for Solar Fuel Production  
J. Ye, L. Liu  
*The 7th International Conference on Nanoscience and Technology*, 2017.08.29-31, Beijing, China.
5. Rational Design and Engineering of Active Sites for Efficient Photocatalysis  
J. Ye  
*Joint Symposium of The 2nd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis & The 23rd China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (Photocatalysis 2 & SIEMME'23)*,  
2017.12.01-03, Tokyo, Japan.
6. Rational Design and Engineering of Active Sites for Efficient Solar Fuel Production  
J. Ye  
*International Symposium on Nanostructured Materials for Energy Conversions*, 2018.02.08-10,  
Seoul, Korea.
7. Chemical design of nanosilicon towards the high performance light emitter  
N. Shirahata  
*Annual seminar at Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR)*, Rennes University,  
2017.10.26, Rennes, France.
8. シリコンナノ粒子における発光増強とその応用  
白幡直人  
第 31 回応用物理学会シリサイド系半導体研究会, 2018.03.20, 筑波大学東京キャンパス,  
東京.

## E. 外部資金の取得状況（2017.4–2018.3）

葉 金花

特別研究員奨励費（受入研究者）：

「g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/半導体複合材料の構築と表界面制御による二酸化炭素光還元の高機能化」

特別研究員奨励費（受入研究者）：

「太陽光水素製造用貴金属フリー助触媒の設計および合成」

白幡 直人

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP

産業ニーズ対応タイプ（分担）

「ナノブロック高次秩序化による配向性ナノ構造体の開発と表面ドーピングによる高機能化」

住友財団 基礎科学研究助成（代表）

「環境半導体ナノクラスターが示す新奇な光物性の起源解明と応用」

## F. 受賞関係

白幡 直人

平成 29 年度粉体粉末冶金協会研究進歩賞（2018.5.16）

「蛍光シリコン粉末の機能増強を導く表面制御に関する研究」

# 物質・材料研究機構 ナノ組織化材料化学研究室

(現教員)

教授 吉尾 正史 (平成 29 年 10 月着任)

准教授 増田 卓也

(研究概要)

ナノ組織化材料化学研究室では、有機高分子化学、電気化学、表面計測科学を基盤として、自己組織化能を有するイオン・電子・光機能性の有機分子や無機ナノ粒子の合成、それらの構造解析と機能物性評価に関する研究を進めています。研究の柱の一つとして、洗練された分子デザインに基づく液晶を用いた機能性材料の開発があります。液晶は、結晶のような秩序構造を形成しながらも液体のような流動性を示します。この液晶のユニークな特性を活かして、エネルギー・情報伝達や環境の分野で役立つ物質・材料を創出することを目標としています。具体的には、電池固体電解質、水処理膜、オプトエレクトロニクスデバイスなどへの応用を目指して、イオン伝導性や電子伝導性を有する超分子液晶(図 1)や重合性液晶の光架橋によるナノ構造高分子フィルムなどを開発しています。また、力学的な刺激やイオン刺激によって発光色が変わる液晶や自己修復性を示す高分子ゲルなどの新奇なソフトマテリアルの構築も行なっています。もう一つの柱として、走査型プローブ顕微鏡およびシンクロトロン放射光を利用して、多様な固液界面現象をその場観察するための基盤技術の開発と、燃料電池や二次電池といったエネルギー変換デバイスに資する実材料への応用も推進しています。原子間力顕微鏡(AFM)、X 線吸収微細構造法(XAFS)および表面 X 線散乱法(SXS)に加えて、従来、真空中での測定が不可欠だった X 線光電子分光法(XPS)を固液界面に応用し(図 2)、電気化学反応時における表面構造・酸化状態変化を観察し、反応機構の理解に基づいた材料設計指針の創出も行っています。

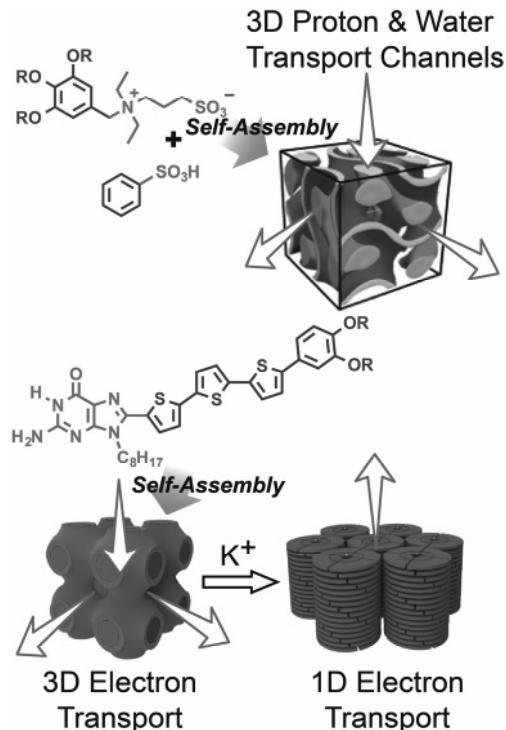


図 1. イオンや電子を伝導する超分子液晶

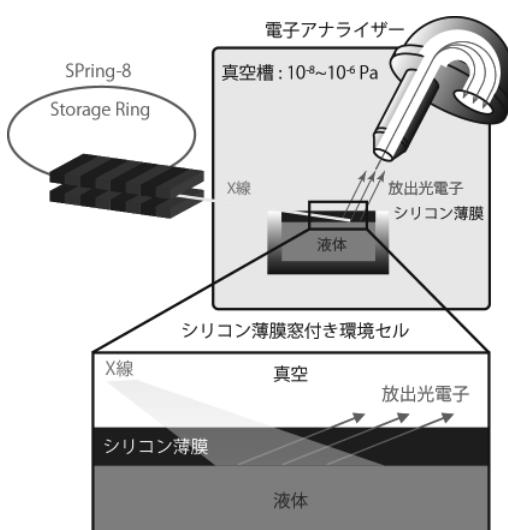


図 2. 固液界面その場 XPS 測定の模式図

## A. 原著論文

1. Self-Assembly of Giant Spherical Liquid-Crystalline Complexes and Formation of Nanostructured Dynamic Gels Exhibiting Self-Healing Properties.  
J. Uchida, M. Yoshio, S. Sato, H. Yokoyama, M. Fujita, and T. Kato  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 56(45), 14085-14089 (2017).
2. Development of Nanostructured Water Treatment Membranes Based on Thermotropic Liquid Crystals: Molecular Design of Sub-Nanoporous Materials.  
T. Sakamoto, T. Ogawa, H. Nada, K. Nakatsuji, M. Mitani, B. Soberats, K. Kawata, M. Yoshio, H. Tomioka, T. Sasaki, M. Kimura, M. Henmi, and T. Kato  
*Adv. Sci.*, Vol. 4(12), 1700405-1 (2017).
3. Tuning of Luminescence Color of  $\pi$ -Conjugated Liquid Crystals through Co-Assembly with Ionic Liquids.  
M. Mitani, M. Yoshio, and T. Kato  
*J. Mater. Chem. C*, Vol. 5(38), 9972-9978 (2017).
4. Self-Assembled Liquid-Crystalline Ion Conductors in Dye-Sensitized Solar Cells: Effects of Molecular Sensitizers on Their Performance.  
D. Höglberg, S. Bartolome, M. Yoshio, Y. Mizumura, S. Uchida, L. Kloo, H. Segawa, and T. Kato  
*ChemPlusChem*, Vol. 82(6), 834-840 (2017).
5. One-Dimensional Supramolecular Hybrids: Self-Assembled Nanofibrous Materials Based on a Sugar Gelator and Calcite Developed along an Unusual Axis.  
H. Sukegawa, T. Nishimura, M. Yoshio, S. Kajiyama, and T. Kato  
*CrystEngComm.*, Vol. 19 (12), 1580-1584 (2017).
6. In situ determination of electronic structure at solid/liquid interfaces.  
T. Masuda and K. Uosaki  
*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 221, 88-98 (2017).
7. Fast Structure Determination of Electrode Surfaces for Investigating Electrochemical Dynamics Using Wavelength-Dispersive X-ray Crystal Truncation Rod Measurements.  
T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki, and T. Matsushita  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 121(44), 24726-24732 (2017).
8. Highly-conducting molecular circuits based on antiaromaticity.  
S. Fujii, S. Marques-Gonzalez, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vazquez, and M. Kiguchi  
*Nat. Commun.*, Vol. 8, 15984 (2017).

9. Enhancement in efficiency and optoelectronic quality of perovskite thin films annealed in  $\text{MgCl}_2$  vapor.  
D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, T. Masuda, K. Miyano  
*Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 1(4), 755-766 (2017).
10. Noncovalent Approach to Liquid-Crystalline Ion Conductors: High-Rate Performances and Room-Temperature Operation for Li-Ion Batteries.  
T. Onuma, E. Hosono, M. Takenouchi, J. Sakuda, S. Kajiyama, M. Yoshio, and T. Kato  
*ACS Omega*, Vol. 3(1), 159-166 (2018).
11. Design of Dication-Type Amino Acid Ionic Liquids and Their Application to Self-Assembly Media of Amphiphiles.  
S. Fujiwara, H. Ohno, M. Yoshio, T. Kato, and T. Ichikawa  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 91(1), 1-5 (2018).
12. Guanine-Oligothiophene Conjugates: Liquid-Crystalline Properties, Photoconductivities and Ion-Responsive Emission of Their Nanoscale Assemblies.  
K. P. Gan, M. Yoshio, Y. Sugihara, and T. Kato  
*Chem. Sci.*, Vol. 9(3), 576-585 (2018).
13. Semiconductor-Based Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide: Stepping Towards Artificial Photosynthesis.  
H. Pang, T. Masuda, and J. Ye  
*Chem. Asian J.*, Vol. 13(2), 127-142 (2018).

## B. 総説・解説・その他

1. Transport of Ions and Electrons in Nanostructured Liquid Crystals.  
T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, and M. Funahashi  
*Nat. Rev. Mater.*, Vol. 2, 17001 (2017).
2. 超分子液晶の新しい分子設計と機能化への展開.  
吉尾 正史, 加藤 隆史  
*液晶*, Vol. 21(3), 179-187 (2017).

## C. 著書

1. 第5章 高速イオン伝導体の開発.  
吉尾 正史  
境哲男 監修, ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発, pp. 179-187, エヌ・ティー・エス, 東京 (2018).

2. Chapter 21 Electrochemical X-ray Photoelectron Spectroscopy.  
T. Masuda  
Edited by Surface Science Society of Japan, *Compendium of Surface and Interface Analysis*, pp. 119-125, (2018) Springer.
3. Chapter 20 Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure.  
T. Masuda  
Edited by Surface Science Society of Japan, *Compendium of Surface and Interface Analysis*, pp. 119-125, (2018) Springer.
4. Chapter 6 Novel In Situ Techniques  
T. Masuda and K. Uosaki  
Edited by Kohei Uosaki, *Electrochemical Science for a Sustainable Society A Tribute to J.O ' M Bockris*, pp. 147-174, Switzerland, (2017) Springer International Publishing.

#### D. 招待講演

1. Supramolecular Liquid-Crystalline Materials for Ion and Electron Transport and Stimuli-Responsive Emission  
Masafumi Yoshio  
*International Congress on Pure & Applied Chemistry*, 2018, 3.6-3.10, Siem Reap, Cambodia.
2. in situ study of electrochemical processes at electrode/electrolyte interfaces.  
T. Masuda  
*42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2018)*, organized by American Ceramic Society, 2018, 1.21-1.26, Daytona Beach, USA.
3. X-ray Photoelectron Spectroscopy for Electrode/electrolyte Interfaces  
T. Masuda  
*7th International Conference on Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2017)*, 2017, 9.11-9.15, Berkeley, USA.
4. Identification of Active Metal Catalysts Incorporated within Molecular Layers on Si(111) Electrodes for Hydrogen Evolution and CO<sub>2</sub> Reduction  
T. Masuda  
*INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ISPAC) 2017*, 2017, 6.8-6.10, Ho Chi Minh City, Vietnam.
5. In situ AFM observation of adsorption/desorption behavior of nafion on gold and platinum  
T. Masuda and K. Uosaki  
*Electrochemical Materials Workshop*, 2017, 5.23, Osaka University, Toyonaka.

6. X 線および電子をプローブとした固液界面その場測定-現状と課題  
増田卓也  
触媒研究の最前線と未来, 2017 年 3 月 3 日, 東京.

E. 外部資金の取得状況 (2017.4–2018.3)

吉尾 正史

基盤研究(B) (代表) :  
「無水プロトン伝導性液晶高分子膜の創製と燃料電池への応用」

増田 卓也

挑戦的萌芽 (代表) :  
「In situ 時分割 XPS 測定法の開発と電極反応への展開」

# 北海道大学 札幌キャンパス

