

北海道大学 大学院理学研究院 化学部門

Annual Report 2018 発刊にあたって

化学部門の平成30年度の活動をご報告いたします。

平成30年度は、平成を締めくくり、令和へ続く化学部門のますますの発展を促進させる2つの大きなプロジェクトが採択されました。まず、平成30年10月より、前田 理 教授が拠点長を務める世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) 『化学反応創成研究拠点 (ICReDD / アイクレッド)』がスタートしました。ICReDD では、「量子化学計算に基づく反応経路自動探索」を基盤とした、計算科学、情報科学、実験科学の3分野を融合させることにより、新しい化学反応をより深く理解し効率的に開発することを目指しています。さらに、本年2月には本学概算要求による武次 徹也 教授を拠点長とした『フォトエキサイトニクス研究拠点 - 光励起状態制御の予測と高度利用 -』が採択されました。本プロジェクトは、計算化学・情報科学・最先端顕微鏡技術により、本学の強みである化学・臨床医学・環境科学を有機的に接続し、光励起状態マネジメントを通じて光環境エネルギー技術と光医療へ展開する新たな研究領域で、本年4月より始動いたします。

平成25年より開始した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』は、終盤の充実期に入り、引き続き北海道大学の大学院教育、人材育成を推進させる大きなエネルギー源となっています。修士、博士課程ともに100%以上の充足率で、各研究室は研究に邁進しています。加えて、Hokkaido Summer Institute および Learning Satellite による海外教員との協力による教育、Short Visit および Short Stay による学生の留学支援、さらには博士学位ダブルディグリープログラムを通じた国際的素養をもつ人材の育成に力を入れています。これら総合化学院の教育・研究には、触媒科学研究所、電子科学研究所、遺伝子病制御研究所、および物質・材料研究機構のご協力が不可欠であり、関係各位のご尽力に深く御礼申し上げます。

さて、本年3月に分析化学研究室の喜多村 昇 教授、無機化学研究室の日夏 幸雄 教授、生物化学研究室の今川 敏明 准教授がご退職になられました。先生方の長年にわたるご尽力に、部門一同を代表し、改めて御礼申し上げます。

化学部門では、大きく変動する世界の中でトップクラスの教育および研究のさらなる展開・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、多様な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 の取りまとめは齋尾 智英 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、ホームページ担当・小林 正人 講師と化学部門支援室の協力のもと化学部門ホームページに掲載させていただいております。

令和元年7月

北海道大学大学院理学研究院 化学部門

部門長 坂口 和靖

構 成 員

(令和元年 7 月 31 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 笑璋
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

理論化学研究室

教 授 前田 理
准教授 高橋 啓介
特任准教授 鈴木 机倫
助 教 原潤 祐
特任助教 齊田謙一郎

構造化学研究室

教 授 石森浩一郎
准教授 内田 毅
助 教 齋尾 智英
特任助教 北原 圭

液体化学研究室

特任教授 武田 定
准教授 原田 潤
助 教 景山 義之
助 教 高橋 幸裕

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

無機・分析化学系

無機化学研究室

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 上野 貢生
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)
特任助教 東田 皓介

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
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 高畑 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 Shrotri Abhijit

高分子機能科学研究部門

教 授 中野 環
准教授 宋 志毅

触媒理論研究部門

教 授 長谷川淳也
助 教 高 敏

電子科学研究所

光電子ナノ材料研究分野

教 授 西井 準治
教 授 松尾 保孝
助 教 藤岡 正弥
助 教 Melbert Jeem

データ数理研究分野

教 授 小松崎民樹
特任助教 James N. Taylor
特任助教 田畑 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
助教 谷村 信行

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

教育関連連携

大学院理学研究院 国際理学連携教育センター

化学連携教育推進室

特別講師 竹内 浩
特別講師 丸田 悟朗

目 次

発刊の挨拶 構成員		
物理化学研究室	1
量子化学研究室	7
理論化学研究室	16
構造化学研究室	22
液体化学研究室	28
物質化学研究室	33
無機化学研究室	38
錯体化学研究室	41
分析化学研究室	46
有機化学第一研究室	51
有機化学第二研究室	56
有機金属化学研究室	60
有機反応論研究室	67
生物化学研究室	72
生物有機化学研究室	76
触媒科学研究所		
物質変換研究部門	79
高分子機能研究部門	85
触媒理論研究部門	87
電子科学研究所		
光電子ナノ材料研究分野	92
データ数理研究分野	97
遺伝子病制御研究所		
分子生体防御分野	101
分子腫瘍分野	104
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	108
超伝導材料化学研究室	112
光機能材料化学研究室	116
ナノ組織化材料化学研究室	122

物理化学研究室

(現教員)

教授 村越 敬
助教 福島知宏
助教 南本大穂
助教 李 笑璋
助教 周 睿風

(国際連携機構 ISP 助教)

(研究概要)

当研究室では、ナノからメゾ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ン-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ついても研究を進めています。

これらの知見を基に、化学エネルギーや光エネルギー、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。

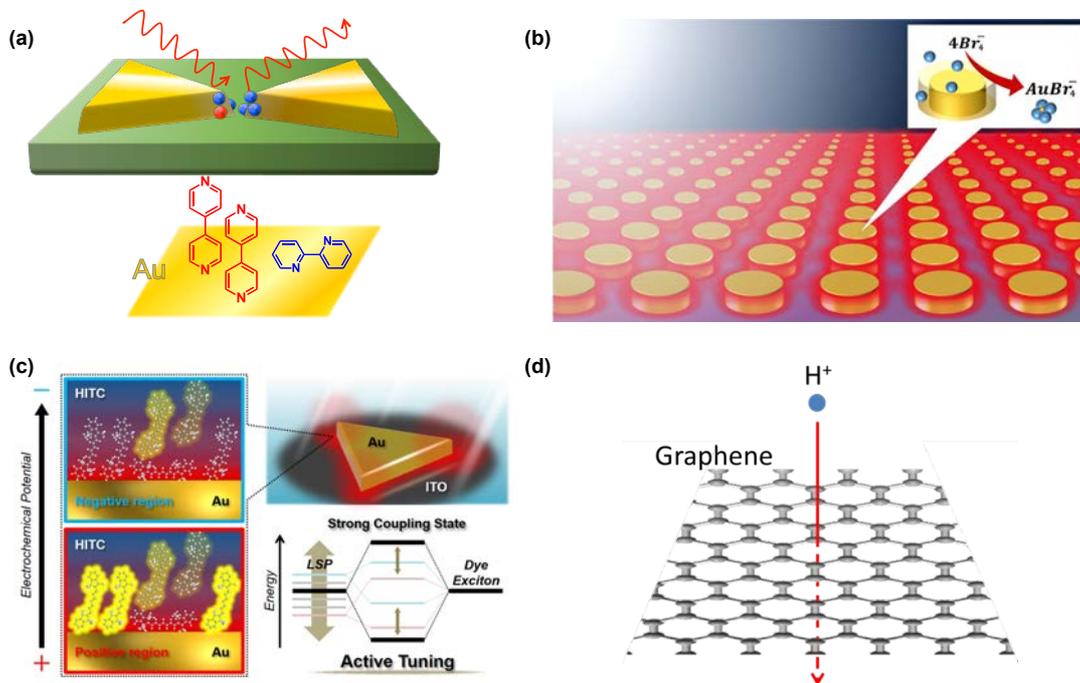


Figure (a) 金属ナノギャップでの選択的分子補足の概念図、(b) 二次元金属ナノ構造の光学特性変調の概念図、(c) 電気化学変調によるプラズモン-励起子強結合状態の制御、(d) 界面におけるプロトン透過異常性

A. 原著論文

1. Nanoscale Control of Plasmon-active Metal Nanodimer Structures via Electrochemical Metal Dissolution Reaction
S. Oikawa, H. Minamimoto, X. Li, K. Murakoshi
Nanotechnol., 29(4), 045702 (2018).
2. 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, K. Murakoshi
ACS Photon., 5(3), 788-796 (2018).
3. Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement on Ligand Capped PbS Quantum Dots at Gap of Au Nanodimer
X. Li, H. Minamimoto, K. Murakoshi
Spectrochim. Acta, Part A, 197, 244-250 (2018).
4. Sensitive Raman Probe of Electronic Interaction between Monolayer Graphene and Substrate under Electrochemical Potential Control
R. Zhou, S. Yasuda, H. Minamimoto, K. Murakoshi
ACS Omega, 3(2), 2322-2328 (2018).
5. Advantage of Semi-Ionic Bonding in Fluorine-Doped Carbon Materials for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media
J. Kim, R. Zhou, K. Murakoshi, S. Yasuda
RSC Adv., 8, 14152-1416 (2018).
6. Plasmonically Enhanced Electromotive Force of Narrow Band Gap Quantized PbS Dots Based Photovoltaics
X. Li, P. D. McNaughten, P. O'Brien, H. Minamimoto, K. Murakoshi,
Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 14818-14827 (2018).
7. Electrochemical Fine Tuning of Plasmonic Property for Au Lattice Structures
H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Hayashi, A. Shibasaki, X. Li, K. Murakoshi
J. Phys. Chem. C, 122(25), 14162-14167 (2018).
8. Thermal Effect on Plasmon-Induced Electron Transfer System under Intense Pulsed Laser Illumination
J. Zhang, H. Minamimoto, S. Oikawa, T. Toda, X. Li, K. Murakoshi
Chem. Lett., 47, 953-955 (2018).
9. Modulation of Graphene/Au(111) Interaction by Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction
T. Fukushima, K. Yasuda, H. Hasebe, R. Zhou, H. Minamimoto, K. Murakoshi
J. Phys.: Conf. Ser., 1220(1), 012016 (2019).

10. Revealing High Oxygen Evolution Catalytic Activity of Fluorine-Doped Carbon in Alkaline Media
J. Kim, T. Fukushima, R. Zhou, K. Murakoshi
Materials, 12, 211 (1-8) (2019).
11. In-situ Observation of Isotopic Hydrogen Evolution Reactions using Electrochemical Mass Spectroscopy to Evaluate Surface Morphological Effect
H. Minamimoto, R. Osaka, K. Murakoshi
Electrochimica Acta, 304, 87-93 (2019).
12. Plasmon-induced Metal Restructuring and Graphene Oxidation Monitored by Surface-enhanced Raman Spectroscopy
J. Zhang, R. Zhou, H. Minamimoto, K. Murakoshi
Applied Materials Today, 15, 372-376 (2019).
13. Determination of Molecular Orientation in Bi-analyte Mono-molecule Layer through Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements
N. Oyamada, H. Minamimoto, Y. Wakisaka, K. Murakoshi
Chem. Lett. 48, 820-823 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. Molecularly Defined Graphitic Interface toward Proton Manipulation
T. Fukushima, K. Murakoshi
Current Opinion in Electrochemistry, 17, 158-166 (2019).
2. 水が有機溶媒より分極されにくい！？ナノスケール界面に拘束された水の振る舞い
福島知宏
月刊化学, 7, 60-61 (2019).
3. 窒素-空孔中心を有するダイヤモンドによる NMR 感度の向上
福島知宏
ぶんせき, 5, 212 (2019).

C. 著書

1. ナノ構造体による新しい光吸収プロセスの開拓と利用
南本大穂、李 笑璋、村越 敬
CSJ カレントレビュー「プラズモンと光圧が導くナノ物質科学」, pp. 162-173, 株式会社化学同人, 京都 (2019).

D. 招待講演

1. 光圧を極める：光圧による室温単分子捕捉に向けて
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.
2. 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.
3. 分子とグラファイトを『共役』させる
福島知宏
第34回ライラックセミナー・第24回若手研究者交流会, 2018.6.17-6.18, 小樽.
4. Ultra-Fine Electrochemical Tuning of the Plasmonic Dimer Structures to Generate Highly Confined Light Field
H. Minamimoto, S. Oikawa, K. Murakoshi
The 9th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics,
2018.6.24-7.1, Marseille, France.
5. Detailed Understanding of the Plasmon-Induced Charge Transfer Process Using Electropolymerization Reactions
H. Minamimoto
Asian Pacific Society for Materials Research 2018 Annual Meeting, 2018.7.19-7.22
Sapporo, Japan.
6. Light - Matter Interaction Monitored by Surface-Enhanced Raman Scattering
K. Murakoshi
The 26th International conference on Raman Spectroscopy, 2018.8.26-8.31, Jeju Island,
Korea.
7. Exotic Electronic Excitation at Graphene via Localized Surface Plasmon Resonance
K. Murakoshi
10th Asian Photochemistry Conference, Keynote, 2018.12.16-12.2, Taipei, Taiwan.
8. 局在表面プラズモンで誘起されるちょっと変わった電子励起
村越 敬
表面・界面スペクトロスコープ2018, 2018.11.30-12.1, 茨城.
9. 固液界面におけるプラズモン分子トラッピング現象の解明
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3回公開シンポジウム,
2019.1.23-1.24, 名古屋.

10. 電気化学 in-situ 表面増強ラマン分光による界面電子励起過程の研究
村越 敬
2019 年度日本分光学会年次講演会, 学会賞受賞講演, 2019.5.14-5.16, 宇治.
11. Exotic Electronic Excitation of a Single-Layer Graphene By Surface Localized Plasmons Under Electrochemical Potential Control
R. Zhou, J. Zhang, H. Minamimoto, K. Murakoshi
235th ECS Meeting, 2019.5.26-5.31, Dallas, USA.

E. 外部資金の取得状況

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」

特別推進研究(分担):

「ナノ共振器-プラズモン強結合を用いた高効率光反応システムの開拓とその学理解明」

南本大穂

公益財団法人東京応化科学技術振興財団(代表):
「プラズモニック光電変換による完全光駆動水素発生系の構築」

公益財団法人池谷科学技術振興財団(代表):
「プラズモニック水素発生電極の同位体選択性制御」

福島知宏

一般財団法人イオン工学振興財団研究助成(代表):
「金属ナノ構造による水分子集団特性の光機能化」

公益財団法人戸部真紀財団研究助成(代表):
「金属ナノ構造を活用するプロトン伝導特性の多色光スイッチング」

公益財団法人ノーステック財団若手研究人材・ネットワーク育成補助金(代表):
「3次元分光イメージングに基づく固体電解質-電極界面の機能解明」

北海道大学令和元年度若手研究加速事業(代表):
「光電場で駆動する異方的固体イオニクス材料の創出」

李 笑璋

若手研究(代表):
「局在表面プラズモン共鳴励起による量子ドット光電変換素子の光応答広帯域化」

F. 受賞関係

村越 敬

2019 年度日本分光学会学会賞 (2019.5.15)
「電気化学 in-situ 表面増強ラマン分光による界面電子励起過程の研究」

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」

及川隼平

2019 年度日本分光学会年次講演会 講演賞 (2019.5.15)
「分光手法と電気化学手法を用いた Au 二量体構造の精密ナノ間隙制御の確立」

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」

The 8th International Summer Course on “Nano Material Discovery” (2019.6.25)
「Control of Strong Coupling States between Dye excitons and Surface Lattice Plasmons via Electrochemical Method」

小山田伸明

第 34 回ライラックセミナー・第 24 回若手研究者交流会 最優秀ポスター賞 (2018.6.17)
「局在表面プラズモンと電気化学による分子のブラウン運動制御」

ナノ学会第 17 回大会 ポスター講演優秀賞 (2019.5.10)
「表面増強ラマン散乱を用いた局在電場空間における少数分子の動的評価」

量子化学研究室

(現教員)

教授 武次 徹也
 講師 小林 正人
 助教 岩佐 豪
 特任助教 赤間 知子

(旧教員)

助教 高 敏 (平成30年7月より触媒科学研究所：触媒理論研究部門 助教)

(研究概要)

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) 反応経路解析手法**、**(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30年度の成果を一部紹介する。スピン軌道結合と非断熱結合をともに考慮した状態遷移 *ab initio* MD 法を開発し、 CH_3I の光解離反応に適用して分岐比やエネルギー分配を定量的に再現した (図 1)。グローバル反応経路地図や固有反応経路に古典的多次元尺度構成法を導入して低次元座標空間に可視化する手法を定式化し、動的反応経路を解析するツールを提案した (図 2)。触媒に関しては、反応経路自動探索法を用いて金・銀・銅クラスターの異性化反応および NO 解離触媒反応素過程の解明を行い、スパースモデリングを用いた解析により触媒活性因子の抽出に成功した (図 3)。NIMS の坂牛ら実験グループと協働し、電気化学反応におけるプロトン移動が特定の条件下でトンネル効果に支配されていることを実証した (図 4)。

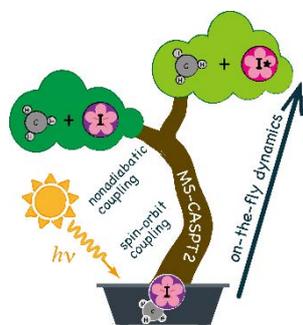


図1. CH_3I 光解離ダイナミクス

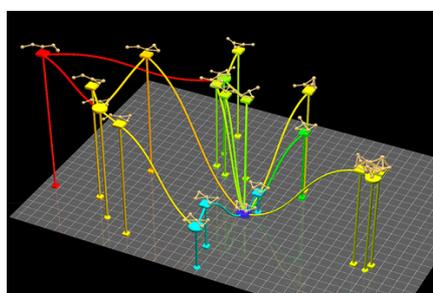


図2. Au_5 反応経路地図の可視化

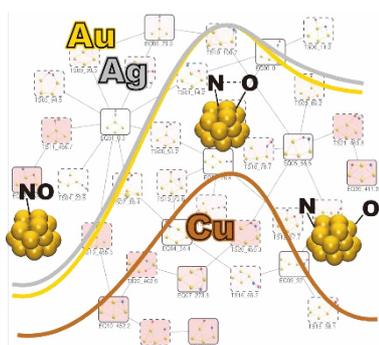


図3. 金属クラスター触媒による NO 解離

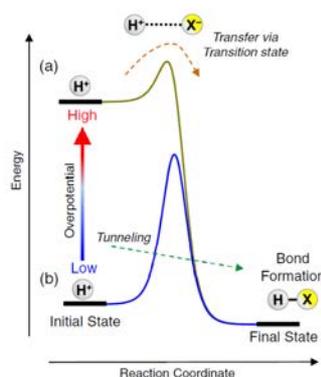


図4. 電気化学反応におけるトンネル効果

A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. Theoretical Study of Initial Reactions of Amine $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{(3-n)}$ ($n = 1, 2, 3$) with Ozone
A. Furuhashi, T. Imamura, S. Maeda, and T. Taketsugu
Chem. Phys. Lett., Vol. 692, 111-116 (2018).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. Different Photoisomerization Routes Found in the Structural Isomers of Hydroxy Methylcinnamate
S.-n. Kinoshita, Y. Miyazaki, M. Sumida, Y. Onitsuka, H. Kohguchi, Y. Inokuchi, N. Akai, T. Shiraogawa, M. Ehara, K. Yamazaki, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, and T. Ebata
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 20, 17583-17598 (2018).
 12. Insights into Geometries, Stabilities, Electronic Structures, Reactivity Descriptors, and Magnetic Properties of Bimetallic Ni_mCu_{n-m} ($m = 1, 2; n = 3-13$) Clusters: Comparison with Pure Copper Clusters
R. K. Singh, T. Iwasa, and T. Taketsugu
J. Comput. Chem., Vol. 39, 1878-1889 (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. Defect-induced efficient dry reforming of methane over two-dimensional Ni/h-boron nitride nanosheet catalysts
Y. Cao, P. Maitarad, M. Gao, T. Taketsugu, H. Li, T. Yan, L. Shi, and D. Zhang
App. Catal. B: Environ., Vol. 238, 51-60 (2018).
 15. Visualization of the Intrinsic Reaction Coordinate and Global Reaction Route Map by Classical Multidimensional Scaling
T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, and T. Taketsugu
J. Chem. Theory Comput., Vol. 14, 4263-4270 (2018).
 16. Microscopic Electrode Processes in the Four-Electron Oxygen Reduction on Highly Active Carbon-Based Electrocatalysts
K. Sakaushi, M. Eckardt, A. Lyalin, T. Taketsugu, R. J. Behm, and K. Uosaki
ACS Catalysis, Vol. 8, 8162-8176 (2018).
 17. On-the-fly molecular dynamics study of the excited-state branching reaction of α -methyl-cis-stilbene
T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, and T. Taketsugu
Chem. Phys. (Wolfgang Domcke Festschrift special issue), Vol. 515, 564-571 (2018).
 18. Spiral Eu(III) Coordination Polymers with Circularly Polarized Luminescence
Y. Hasegawa, Y. Miura, Y. Kitagawa, S. Wada, T. Nakanishi, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, T. Iwasa, T. Taketsugu, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, S. Hattori, M. Karasawa, and K. Ishii
Chem. Commun., Vol. 54, 10695-10697 (2018).
 19. Theoretical investigations on hydrogen peroxide decomposition in aquo
T. Tsuneda and T. Taketsugu

- Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 24992-24999 (2018).
20. Quantum-to-Classical Transition of Proton-Transfer in Potential-Induced Dioxygen Reduction
K. Sakaushi, A. Lyalin, T. Taketsugu, and K. Uosaki
Phys. Rev. Lett., Vol. 121, 236001 (2018).
 21. Supported binary CuO_x-Pt catalysts with high activity and thermal stability for the combustion of NH₃ as a carbon-free energy source
S. Kiritoshi, T. Iwasa, K. Araki, Y. Kawabata, T. Taketsugu, S. Hinokuma, and M. Machida
RSC Advances, Vol. 8, 41491-41498 (2018).
 22. Ab initio surface hopping excited-state molecular dynamics approach on the basis of spin-orbit coupled states: An application to the A-band photodissociation of CH₃I
M. Kamiya and T. Taketsugu
J. Comput. Chem. (Special Issue: Memorial Festschrift for Keiji Morokuma), Vol. 40, 456-463 (2019).
 23. First principles calculations toward understanding SERS of 2,2'-bipyridyl adsorbed on Au, Ag and Au-Ag alloy
M. Takenaka, Y. Hashimoto, T. Iwasa, T. Taketsugu, G. Seniutinas, A. Balčytis, S. Juodkazise, and Y. Nishijima
J. Comput. Chem., Vol. 40, 925-932 (2019).
 24. Dispersion Interaction and Crystal Packing Realize the Ultralong C-C Single Bond: A Theoretical Study on Dispirobis(10-methylacridan) Derivatives
Y. Kuroda, M. Kobayashi, and T. Taketsugu
Chem. Lett., Vol. 48, 137-139 (2019).
 25. 金・銀・銅クラスターの安定構造, 異性化反応経路, および NO 解離反応経路の探索とその電子物性
Y. Kondo, R. Takahara, H. Mohri, M. Takagi, S. Maeda, T. Iwasa, and T. Taketsugu
J. Comput. Chem. Jap., Vol. 18, 64-69 (2019).
 26. CO₂ Adsorption on Ti₃O₆⁻: A Novel Carbonate Binding Motif
S. Debnath, X. Song, M. Fagiani, M. Weichman, M. Gao, S. Maeda, T. Taketsugu, W. Schöllkopf, A. Lyalin, D. Neumark, and K. Asmis
J. Phys. Chem. C (Hans-Joachim Freund and Joachim Sauer Festschrift issue), Vol. 123, 8439-8446 (2019).
 27. Combined Automated Reaction Pathway Searches and Sparse Modeling Analysis for Catalytic Properties of Lowest Energy Twins of Cu₁₃
T. Iwasa, T. Sato, M. Takagi, M. Gao, A. Lyalin, M. Kobayashi, K.-i. Shimizu, S. Maeda, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 123, 210-217 (2019).
 28. Soft X-ray Li-K and Si-L_{2,3} Emission from Crystalline and Amorphous Lithium Silicides in Lithium-ion Batteries Anode

- A. Lyalin, V. G. Kuznetsov, A. Nakayama, I. V. Abarenkov, I. I. Tupitsyn, I. E. Gabis, K. Uosaki, and T. Taketsugu
J. Electrochem. Soc., Vol. 166, A5362-A5368 (2019).
29. The Role of Nitrogen-doping and the Effect of the pH on the Oxygen Reduction Reaction on Highly Active Nitrided Carbon Sphere Catalysts
M. Eckardt, K. Sakaushi, A. Lyalin, M. Wassner, N. Hüsing, T. Taketsugu, and R.J. Behm
Electrochimica Acta, Vol. 299, 736-748 (2019).
30. Ab initio surface hopping molecular dynamics on the dissociative recombination of CH_3^+
T. Taketsugu and Y. Kobayashi
Comp. Theo. Chem. (Special Issue on Non-Adiabatic Dynamics), Vol. 1150, 1-9 (2019).
31. Ammonia-rich combustion and ammonia combustive decomposition properties of various supported catalysts
S. Hinokuma, K. Araki, T. Iwasa, S. Kiritoshi, Y. Kawabata, T. Taketsugu, and M. Machida
Catal. Commun., Vol. 123, 64-68 (2019).
32. Low-lying Excited States of hqxcH and Zn-hqxc Complex: Toward Understanding Intramolecular Proton Transfer Emission
M. Ebina, Y. Kondo, T. Iwasa, and T. Taketsugu
Inorg. Chem., Vol. 58, 4686-4698 (2019).
33. Photoluminescence Properties of [Core+exo]-Type Au_6 Clusters: Insights into the Effect of Ligand Environments on the Excitation Dynamics
Y. Shichibu, M. Zhang, T. Iwasa, Y. Ono, T. Taketsugu, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and K. Konishi
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 6934-6939 (2019).
34. Suppression of Pyrite Oxidation by Ferric-catecholate Complexes: An Electrochemical Study
X. Li, M. Gao, N. Hiroyoshi, C. B. Tabein, T. Taketsugu, and M. Ito
Minerals Eng., Vol. 138, 226-237 (2019).
35. Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly(glycidyl methacrylate) for the efficient sorption of La(III) and Y(III)
A. A. Galhoum, E. A. Elshehy, D. A. Tolan, A. M. El-Nahas, T. Taketsugu, K. Nishikiori, T. Akashi, A. S. Morshedy, and E. Guibal
Chem. Eng. J., Vol. 375, 121932 (2019)

B. 総説・解説・その他

1. 触媒・表面吸着系計算へのインフォーマティクス応用事例
小林正人
化学工業, Vol. 69 (1), pp. 27-32 (2018).

2. ハイスループット量子化学計算技術とインフォマティクスを活用した金属ナノクラスター触媒系の解析と予測
小林正人
アンサンブル, Vol. 21 (1), pp. 22-28 (2019).
3. 触媒反応の収率予測や活性因子の特定に機械学習を利用
小林正人
化学と工業, Vol. 72 (5), p. 422 (2019).
4. 静的反応経路に基づく AIMD 古典軌道解析
堤 拓朗
理論化学研究会誌「フロンティア」, Vol. 1 (1), pp. 19-20 (2019).
5. Hartree-Fock(-Roothaan)法のエッセンス
小林正人
理論化学研究会誌「フロンティア」, Vol. 1 (2), pp. 5-20 (2019).

D. 招待講演

1. 固有反応座標と動力学効果
武次徹也
ワークショップ「複合系の理論化学・計算化学：最近の研究状況と展望」,
2018.4.21, 京都.
2. 理論と実験のインタープレイから生まれた新しい触媒：BN/Au
武次徹也
新学術領域研究「精密制御反応場」ワークショップ「理論と実験の融合による高難度物質変換の反応機構解明にむけて」, 2018.5.11, 札幌.
3. Dynamic Reaction Routes beyond the IRC network
T. Taketsugu
7th JCS (Japan-Czech-Slovak) SYMPOSIUM (Quantum chemistry, from methodology to applications in organic, inorganic, biochemistry and material sciences), 2018.5.21-5.24, Prague, Czech Republic.
4. 大規模系の量子化学計算とデータ科学を利用した量子化学計算結果の解析・触媒への応用
小林正人
分子科学研究所講演会, 2018.5.31, 岡崎.
5. 双極子近似を超えた光と分子の相互作用：未知の光学現象と光反応と分子科学の未来
岩佐 豪
分子研研究会「光とナノ物質の相互作用：分子科学の未来に向けて」, 2018.6.10, 岡崎.
6. Reaction Path Concept in Quantum Chemistry and Dynamics Effects

- T. Taketsugu
Geometry of Chemical Reaction Dynamics in Gas and Condensed Phases, TSRC workshop, 2018.7.17-7.27, Telluride, USA.
7. Theoretical suggestion and experimental proof for functionalization of h-BN by gold as electrocatalysts for ORR and HER
T. Taketsugu
256th ACS National Meeting "Fundamental Understanding of Catalysis at Interface through Computational Approach", 2018.8.19-8.23, Boston, USA.
8. インフォマティクスと反応経路自動探索を活用した触媒・表面吸着系の計算・解析・予測
小林正人
さきがけ「マテリアルズ・インフォマティクス」第2回公開シンポジウム, 2018.8.24, 東京.
9. インフォマティクスと人工知能・機械学習チュートリアル
小林正人
ESICB 若手研究会 触媒・電池の実践的理論化学の最前線, 2018.8.26-8.29, 千歳.
10. Ab initio MD analysis based on a reaction path network
T. Taketsugu
INTERNATIONAL CONGRESS ON PURE & APPLIED CHEMISTRY Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018, 2018.10.29-11.2, Langkawi, Malaysia.
11. クラスタモデルにおけるアンモニアと金属の相互作用
岩佐 豪
第4回アンモニア合成・利用研究会, 2018.11.1-11.2, 熊本.
12. Quantum chemical studies for cluster catalysis: Case study of NO dissociation with Cu₁₃
T. Iwasa
Johnson Matthey Japan Academic Conference 2018, 2018.11.9, 宇都宮.
13. Calculation, Analysis, and Prediction for Catalyst and Surface Adsorption Systems with Informatics Techniques and Automated Reaction Path Search
M. Kobayashi
2nd International Workshop on Phase Interfaces Science for Highly Efficient Energy Utilization, 2018.11.26-11.28, Baltimore, USA.
14. 理論計算に基づく触媒反応機構解明と未知触媒探索へむけて
武次徹也
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5回公開シンポジウム, 2018.12.11, 札幌.
15. On-the-fly molecular dynamics approach to photoisomerization of stilbene derivatives
T. Taketsugu
10th Aisan Photochemistry Conference (APC2018), 2018.12.16-12.20, Taipei, Taiwan.

16. クラスター触媒の理論研究
岩佐 豪
ESICB 電子論検討会, 2018.12.26, 浜松.
17. 反応経路ネットワークを超えた動的反応描像構築にむけて
武次徹也
JACI 公益社団法人新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会 講演会, 2019.1.11, 東京.
18. 量子ビーム実験・宇宙実験・データ駆動型構造モデリングの協奏によるガラス・超高温融体の構造物性研究
小原真司、小野寺陽平、田原周太、小山千尋、田丸晴香、増野敦信、岡田純平、水野章敏、織田裕久、渡邊勇基、仲田結衣、尾原幸治、小林正人、袖山慶太郎、志賀元紀、村上元彦、正木匡彦、J.K.R. Weber、石川毅彦、坂田修身
第5回放射光連携研究ワークショップ「先端計測とインフォマティクスによる可視化物質科学の発展」, 2019.2.9, 東京.
19. Theoretically inspired new catalyst: boron nitride with gold
T. Taketsugu
The 20th GREEN Symposium, 2019.2.25, Tsukuba.
20. 第一原理計算に基づく電子励起状態反応素過程とダイナミクスの解明
武次徹也
日本化学会第99 春季年会, 2019.3.16-3.19, 神戸.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4–2019.3)

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プレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」

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」

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」

新学術領域ソフトクリスタル公募研究 (代表)

「分子結晶における励起状態と発光過程の理論的解明」

高 敏

若手研究 (B) (代表) :

「Large range functionalization of h-BN monolayer by Carbon doping」

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」

堤 拓朗

特別研究員奨励費 (代表) :

「第一原理分子動力学法の反応経路地図解析と励起ダイナミクスへの展開」

F. 受賞関係

武次徹也

日本化学会第 36 回学術賞 (2019.3.17)

「第一原理計算に基づく電子励起状態反応素過程とダイナミクスの解明」

堤 拓朗

第 21 回理論化学討論会優秀講演賞 (2018.6.22)

「静的反応経路網に基づく AIMD 古典軌道解析」

理論化学研究室

(現教員)

教授	前田 理	
准教授	高橋 啓介	(2019年6月1日着任)
特任准教授	鈴木 机倫	(2019年4月1日着任)
助教	原渕 祐	
特任助教	齊田 謙一郎	

理論化学研究室では、化学反応を反応経路ネットワークに基づいて系統的に理解し、分子や材料の構造予測、反応設計、物性評価などを行います。反応経路ネットワークは、AFIR法と呼ばれる独自技術によって計算しています。AFIR法や複雑ネットワークの解析アルゴリズムなどの開発も進めています。

平成30年度の成果を一部紹介します。まず、AFIR法をRCMC法と呼ばれる独自の速度解析法と組合せ、単分子の寿命を計算する手法を開発し、Naを配位させることで平面環状Si₆骨格を持つ分子の寿命が延びることを発見しました(図1)。また、AFIR法とRCMC法を組み合わせることで、反応条件を指定した選択的経路自動探索を行う手法を開発し、ウェーラー尿素合成の反応機構解析へと応用しました(図2)。単分子分解反応に対して、AFIR法が極めて高い網羅性を示すことを実証しました(図3)。Pt(111)表面上でのCO酸化反応に対する反応経路ネットワークを構築し、同反応について、一般の素反応過程のみを抽出した解析を超えて、コンフォメーションエントロピーや複数のメカニズムの競合まで考慮した詳細なメカニズム解明を行いました。(図4)。

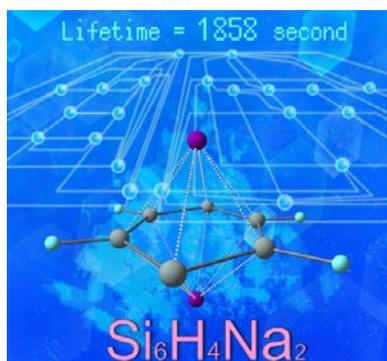


図1. 反応経路自動探索法と速度解析法に基づく単分子寿命計算法の開発と、平面環状Si₆骨格を持つ分子への応用

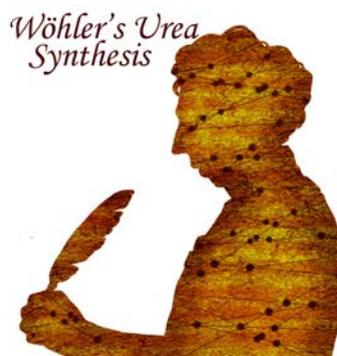


図2. 反応条件を指定した選択的経路自動探索法の開発と、そのウェーラー尿素合成への応用

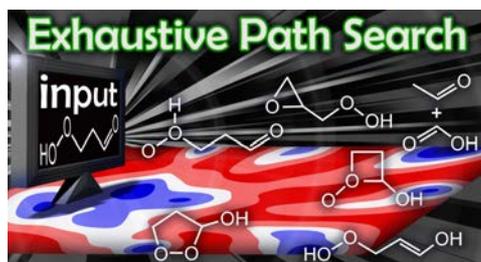


図3. 単分子分解反応に対して、当研究室が開発した反応経路自動探索法の極めて高い網羅性を実証

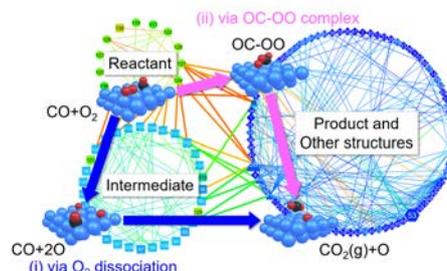


図4. Pt(111)表面上でのCO酸化反応に対する反応経路ネットワークを構築し、そのメカニズムの詳細を解明

A. 原著論文

1. Different Photoisomerization Routes Found in the Structural Isomers of Hydroxy Methylcinnamate
S. Kinoshita, Y. Miyazaki, M. Sumida, Y. Onitsuka, H. Kohguchi, Y. Inokuchi, N. Akai, T. Shiraogawa, M. Ehara, K. Yamazaki, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, T. Ebata
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 20, 17583-17598 (2018).
2. Low-energy electrocatalytic CO₂ reduction in water over Mn-complex catalyst electrode aided by a nanocarbon support and K⁺ cations
S. Sato, K. Saita, K. Sekizawa, S. Maeda, T. Morikawa
Acs Catalysis, Vol. 8, 4452-4458 (2018).
3. Designing Backbone of Hexasilabenzene Derivatives Possessing a High Unimolecular Kinetic Stability
Y. Sumiya, S. Maeda
Chem. Eur. J., Vol. 24, 12264-12268 (2018).
4. Exploring potential crossing seams in periodic systems: Intersystem crossing pathways in the benzene crystal
K. Saita, M. Takagi, Y. Harabuchi, H. Okada, S. Maeda
J. Chem. Phys., Vol. 149, 072329 (9 pages) (2018).
5. On-the-fly molecular dynamics study of the excited-state branching reaction of α -methyl-cis-stilbene
T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, T. Taketsugu
Chem. Phys., Vol. 515, 564-571 (2018).
6. Resolving the Excited State Relaxation Dynamics of Guanosine Monomers and Hydrogen-Bonded Homodimers in Chloroform Solution
R. A. Ingle, Gareth M. Roberts, Katharina Röttger, Hugo J. B. Marroux, Frank D. Sönnichsen, M. Yang, Łukasz Szyg, Y. Harabuchi, S. Maeda, Friedrich Temps, A. J. Orr-Ewing
Chem. Phys., Vol. 515, 480-492 (2018).
7. Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule.
A. Marciniak, K. Yamazaki, S. Maeda, M. Reduzzi, V. Despre, M. Herve, M. Meziane, T. A. Niehaus, V. Lorient, A. I. Kuleff, B. Schindler, I. Compagnon, G. Sansone, F. Lepine
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 9, 6927-6933 (2018).
8. Excited State Reactivity of [Mn(imidazole)(CO)₃(phen)]⁺: a structural exploration
M. Fumanal, Y. Harabuchi, E. Gindensperger, S. Maeda, C. Daniel
J. Comput. Chem., Vol. 40, 72-81 (2019).
9. A Reaction Path Network for Wohler's Urea Synthesis

- Y. Sumiya, S. Maeda
Chem. Lett., Vol. 48, 47-50 (2019).
10. Femtosecond electronic relaxation and real-time vibrational dynamics in 2'-hydroxychalcon
Y. Yamakita, N. Yokoyama, X. Bing, N. Shiokawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Kobayashi
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 21, 5344-5358 (2019).
 11. CO₂ Adsorption on Ti₃O₆⁻: A Novel Carbonate Binding Motif.
S. Debnath, X. Song, M. R. Fagiani, M. Weichman, M. Gao, S. Maeda, T. Taketsugu, W. Schollkopf, A. Lyalin, D. Neumark, K. R. Asmis
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 8439-8446 (2019).
 12. A Combined Automated Reaction Pathway Searches and Sparse Modeling Analysis for Catalytic Properties of Lowest Energy Twins of Cu₁₃
T. Iwasa, T. Sato, M. Takagi, M. Gao, A. Lyalin, M. Kobayashi, K.-i. Shimizu, S. Maeda, T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 123, 210-217 (2019).
 13. Roles of Closed- and Open-loop conformations in Large-scale Structural Transitions of L-Lactate Dehydrogenase
K. Suzuki, S. Maeda, K. Morokuma
ACS Omega, Vol. 4, 1178-1184 (2019).
 14. Exploring approximate geometries of minimum energy conical intersections by TDDFT calculations
Y. Harabuchi, M. Hatanaka, S. Maeda
Chem. Phys. Lett., Vol. 2, 100007 (8 pages) (2019).
 15. A Systematic Study on Bond Activation Energies of NO, N₂, and O₂ on Hexamers of Eight Transition Metals
T. Ichino, M. Takagi, S. Maeda
ChemCatChem, Vol. 11, 1346-1353(2019).
 16. Understanding CO oxidation on the Pt(111) surface based on reaction route network
K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Saita, S. Maeda
Phys. Chem. Chem. Phys., *in press* (2019).
 17. A Theoretical Study on the Mechanism of the Oxidative Deborylation/C-C Coupling Reaction of Borepin Derivatives
O. Cihan, S. Maeda, Y. Shoji, T. Fukushima
J. Org. Chem., Vol. 84, 1941-1950 (2019).
 18. On Benchmarking of Automated Methods for Performing Exhaustive Reaction Path Search
S. Maeda, Y. Harabuchi
J. Chem. Theory Comput., Vol.15, 2111-2115(2019).

B. 総説・解説・その他

該当なし。

C. 著書

該当なし。

D. 招待講演

1. 反応経路自動探索プログラム GRRM : 汎用化の状況、応用例、および、今後の展望
前田 理
第1回化学マテリアルズオープンプラットフォーム(MOP)講演会, 2018.4.26, 茨城.
2. 反応経路自動探索法の開発: 反応場を考慮した機構解析へのアプローチ
前田 理
新学術領域研究「精密制御反応場」公開ワークショップ「理論と実験の融合による高難度物質変換の反応機構解明にむけて」, 2018.5.11, 北海道.
3. 反応経路自動探索法による構造探索
前田 理
日本セラミックス協会基礎科学部会セミナー(小樽)「セラミックスと計算科学」, 2018.6.1-2, 北海道.
4. Artificial Force Induced Reaction Method: Its Implementation and Development
Satoshi Maeda
Computational Catalysis for Sustainable Chemistry (ICQC Satellite), 2018.6.13-15, Spain.
5. 人工力誘起反応法による分子の生成、分解、および、異性化経路の網羅的自動探索
前田 理
理研シンポジウム 分子構造解析 2018:MS と NMR の基礎と実践, 2018.6.19, 埼玉.
6. GRRM17 を用いた反応経路解析
前田 理
GRRMチュートリアル2018, 2018.7.2, 東京.
7. GRRM17 を用いた光反応解析
原 祐
GRRMチュートリアル2018, 2018.7.2, 東京.
8. Drawing, Analyzing, and Using the Route Map of Chemical Reactions
Satoshi Maeda
第2回GI-CoRE GSQ, GSB, & IGM 合同シンポジウム: 量子, 情報科学, 生物学と医学, 2018.8.7, 北海道.
9. 人工力誘起反応法によって化学反応の機構を理解する

- 前田 理
シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア2018」, 2018.9.14, 福岡.
10. 化学反応の経路地図とその解析:反応機構解析の新パラダイム
前田 理
第11回 ChemBio ハイブリッドレクチャー, 2018.10.13, 東京.
11. 化学反応経路の系統的な理論予測を目指した反応経路自動探索法の開発
前田 理
理研シンポジウム 計算で物事を理解する予測する, 2018.10.16, 埼玉.
12. Reaction Path Network and its Analysis
Satoshi Maeda
The 18th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry,
2018.10.31-11.2, Mie.
13. 量子化学計算に基づく化学反応経路の自動探索:「予測に基づく化学」の実現へ向けて
前田 理
名古屋大学集中講義, 2018.11.16, 東京.
14. GRRM プログラムを用いた反応経路ネットワークの構築と解析
前田 理
IQCE 量子化学探索講演会 2018 「量子化学で探る化学の最先端」, 2018.11.16, 東京.
15. 反応経路ネットワークの速度解析を用いたレアイベント現象へのアプローチ
住谷 陽輔
レアイベントの計算科学 第2回ワークショップ, 2018.12.1, 茨城.
16. Reaction Path Network and Its Analysis: Toward Systematic Prediction of Chemical Reactions
Satoshi Maeda
The 14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium "Designed Chemistry for Future", 2018.12.7, Hokkaido.
17. 量子化学計算を用いた反応経路解析
原淵 祐
第8回量子化学スクール, 2018.12.17-19, 愛知.
18. 化学反応の設計と予測のための反応経路自動探索技術の開発
前田 理
第11回 スーパーコンピューティング技術産業応用シンポジウム, 2018.12.19, 東京.
19. 化学反応経路自動探索法の開発と応用:経路ネットワーク生成からスクリーニングまで
原淵 祐、前田 理
18-2 高分子学会講演会, 2019.2.15, 東京.
20. 無輻射失活経路探索計算による発光能の予測 1S8-06

齊田 謙一郎
日本化学会 第99 春季年会, 2019.3.16-19, 兵庫.

21. Exploring potential crossings: Understanding nonadiabatic decay processes, 3A3-49
Kenichiro Saita
日本化学会 第99 春季年会, 2019.3.16-19, 兵庫.
22. 化学反応経路ネットワークを利用した反応機構の理解と予測, 4S8-18
前田 理
日本化学会 第99 春季年会, 2019.3.16-19, 兵庫.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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(代表):
「光反応の反応経路ネットワーク構築法の開発」

原舘 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」

F. 受賞関係

前田 理
Dirac medal, World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC)
(2018.12.24)
For his development of automatic search methods for reaction pathways on single and multiple
potential surfaces and their application to various chemical reactions

高木 牧人
第12回分子科学討論会(福岡)2018 分子科学会優秀ポスター賞 (2018.9.13)
第12回分子科学討論会2018 福岡
炭素結晶の構造の特徴とバンドギャップの相関 (Correlation between structure features
and band gap of carbon crystal structures), 高木 牧人, 前田 理

杉山 佳奈美
第6回リーディングプログラム国際シンポジウム excellent poster presentation (2018.10.31)
第6回リーディングプログラム国際シンポジウム
Global Reaction Route Map and Kinetic Analysis of Surface Reaction: [2H₂O] on Cu(111) Surface
and [C₂SO] on Pt(111) Surface, 杉山 佳奈美, 住谷 陽輔, 高木 牧人, 齊田 謙一郎, 前田
理

構造化学研究室

(現教員)

教授 石森 浩一郎

准教授 内田 毅

助教 竹内 浩 (平成30年12月より 北海道大学大学院理学研究院国際理学連携教育センター 特任講師)

助教 齋尾 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関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、タンパク質生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みとともに、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。

(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。



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

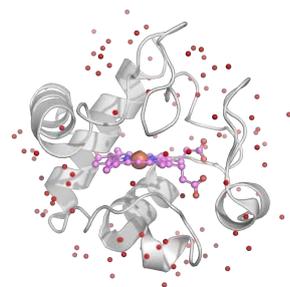


図 3. 電子伝達タンパク質
シトクロム *c*

A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. Polyethylene Glycol Promotes Autoxidation of Cytochrome *c*
W. Sato, T. Uchida, T. Saio, and K. Ishimori
Biochim. Biophys. Acta., Gen. Subj., Vol. 1862, 1339-1349 (2018).
4. Functional Metagenomic Approach to Identify Overlooked Antibiotic Resistance Mutations in Bacterial rRNA
K. Miyazaki and K. Kitahara
Sci. Rep., Vol. 8, 5179 (2018).
5. Oligomerization of a Molecular Chaperone Modulates Its Activity
T. Saio, S. Kawagoe, K. Ishimori, and C.G. Kalodimos
eLife, Vol. 7, e35731 (2018).
6. Size-Guided Multi-Seed Heuristic Method for Geometry Optimization of Clusters: Application to Benzene Clusters
H. Takeuchi
J. Comput. Chem., Vol. 39, 1738-1746 (2018).
7. Structural Insight into Proline *cis/trans* Isomerization of Unfolded Proteins Catalyzed by the Trigger Factor Chaperone
S. Kawagoe, H. Nakagawa, H. Kumeta, K. Ishimori, and T. Saio
J. Biol. Chem., Vol. 293, 15095-15106 (2018).
8. Uncovering Dehydration in Cytochrome *c* Refolding from Urea- and Guanidine Hydrochloride-denatured Unfolded State by High Pressure Spectroscopy
S. Konno, K. Doi, and K. Ishimori
Biophys. Physicobiol., Vol. 16, 18-27 (2019).
9. Subunit-Subunit Interactions Play a Key Role in the Heme-Degradation Reaction of HutZ from *Vibrio cholerae*
T. Uchida, K. Ota, Y. Sekine, N. Dojun, and K. Ishimori
Dalton. Trans., Vol. 48, 3973-3983 (2019).
10. Role of His63 in HutZ from *Vibrio cholerae* in the Heme Degradation Reaction and Heme Binding

T. Uchida, N. Dojun, Y. Sekine, and K. Ishimori
Dalton. Trans., Vol. 48, 5408-5416 (2019).

11. Dynamic Assembly of Protein Disulfide Isomerase in Catalysis of Oxidative Folding
M. Okumura, K. Noi, S. Kanemura, M. Kinoshita, T. Saio, Y. Inoue, T. Hikima, S. Akiyama, T. Ogura, and K. Inaba
Nat. Chem. Biol., Vol. 15, 499-509 (2019).
12. Specific Heme Binding to Heme Regulatory Motifs in Iron Regulatory Proteins and Its Functional Significance
Y. Nishitani, H. Okutani, Y. Takeda, T. Uchida, K. Iwai, and K. Ishimori
J. Inorg. Biochem., Vol. 198, 110726 (11 pages) (2019).

B. 総説・解説・その他

1. 生体内金属の動態解明とその制御：分子から細胞，臨床まで
城 宜嗣, 石森 浩一郎
生化学, 第 90 卷, 261-262 (2018).
2. ヘムを生体内シグナル伝達分子として利用する制御タンパク質の構造と機能
石森浩一郎
生化学, 第 90 卷, 297-305 (2018).
3. 立体構造から明らかにする分子シャペロンの作用機序
斉尾智英, 石森 浩一郎
生物物理, 第 59 卷, 4 (5 pages) (2019).
4. コレラ菌のヘム獲得機構と生合成系
内田 毅
生化学, 第 91 卷, 404-408 (2019).

C. 著書

1. 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. Electron Transfer Pathway Analysis from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase under Turnover Conditions
Koichiro Ishimori
233rd ECS Meeting, 2018.5.13-17, Seattle, USA.

2. Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase: Formation of “Breakwater” in Electron Pathway
Koichiro Ishimori
Supramolecular Chemistry of Nitrogen Ligands, 2018.6.29-30, Strasbourg, France.
3. Structural and Functional Significance of Heme Binding as a Signaling Molecule in Iron Regulator Proteins (IRPs)
Koichiro Ishimori
ICPP-10, 2018.7.1-6, Munich, Germany.
4. Unusual Heme Binding and Its Functional Significance in Heme-Regulated Proteins
Koichiro Ishimori
Gordon Research Conference: Chemistry and Biology of Tetrapyrroles, 2018.7.15-20, Newport, USA.
5. Structural and Functional Characterization of Heme Binding to Iron Regulatory Proteins (IRP)
Koichiro Ishimori
ICCC2018, 2018.7.30-8.4, 仙台.
6. Specific Heme Binding in Iron Regulatory Proteins and Their Functional Significance
Koichiro Ishimori
9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, 2018.12.9-14, Singapore.
7. Structural and Kinetic Insights into Chaperone Activities of Trigger Factor
Tomohide Saio, Charalampos G. Kalodimos, and Koichiro Ishimori
International Symposium -Proteins: from the Cradle to the Grave-, 2018.8.26-29, 大津.
8. 立体構造と速度論から理解するトリガーファクターシャペロンの活性発現機構
齋尾 智英, 川越 聡一郎, Charalampos G. Kalodimos, 石森 浩一郎
第18回日本蛋白質科学会年会, 2018.6.26-28, 新潟.
9. NMR を用いた分子シャペロンの立体構造解析
齋尾 智英
第19回若手NMR研究会, 2018.8.4-6, 呉.
10. Diverse Activities of Molecular Chaperones through Non-Selective Binding
Tomohide Saio, Charalampos G. Kalodimos, Koichiro Ishimori
第56回日本生物物理学会年会, 2018.9.15-17, 岡山.
11. NMR によって明らかにする分子シャペロンの活性制御メカニズム
齋尾 智英, Charalampos G. Kalodimos, 石森 浩一郎
第91回日本生化学会大会, 2018.9.24-26, 京都.
12. 細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御
齋尾 智英
化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会, 2019.1.23, 札幌.

13. 常磁性プローブを用いた立体構造解析

齋尾 智英

大阪大学蛋白質研究所セミナー 第1回構造生命科学研究会, 2019.1.31-2.1, 吹田.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「細胞場夾雑系における圧力効果を用いた蛋白質の物理化学的特性解析法の確立と応用」

内田 毅

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

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」

公益財団法人豊田理化学研究所 豊田理研 スカラー (代表) :

「常磁性ランタノイドプローブを用いたタンパク質の動的構造解析法の確立」

基盤研究(S) (分担) :

「新世代中性子構造生物学の開拓」

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」

道順 暢彦

特別研究員奨励費（代表）：

「病原菌に存在するヘム分解酵素が有する鉄獲得とは異なる新たな生理機能」

F. 受賞関係

齋尾 智英

平成 30 年度日本化学会北海道支部奨励賞 (2018.11.13)

「細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御」

日本生化学会北海道支部 平成 31 年度若手奨励賞 (2019.3.4)

「細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御」

南 多娟

9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-9) Best Poster Award (2018.12.13)

「Heme-regulated mechanism of target ssDNA binding in a regulator, cold shock protein」

大村 翼世

第 28 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム ポスター賞 (2018.6.29)

「DyP 型ペルオキシダーゼの色素分解活性の至適 pH 変換」

構造化学研究室

(現教員)

教授 石森 浩一郎

准教授 内田 毅

助教 齋尾 智英

特任助教 北原 圭

(旧教員)

特任講師 竹内 浩 (平成30年12月 北海道大学大学院理学研究院国際理学連携教育センター 特任講師)

(研究概要)

構造化学研究室では、種々の分光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関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、タンパク質生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みとともに、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。

(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。



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

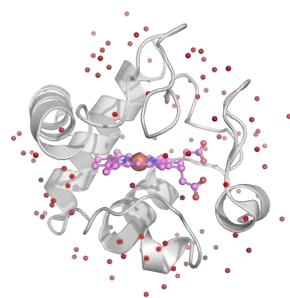


図 3. 電子伝達タンパク質
シトクロム c

A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. Polyethylene Glycol Promotes Autoxidation of Cytochrome *c*
W. Sato, T. Uchida, T. Saio, and K. Ishimori
Biochim. Biophys. Acta., Gen. Subj., Vol. 1862, 1339-1349 (2018).
4. Functional Metagenomic Approach to Identify Overlooked Antibiotic Resistance Mutations in Bacterial rRNA
K. Miyazaki and K. Kitahara
Sci. Rep., Vol. 8, 5179 (2018).
5. Oligomerization of a Molecular Chaperone Modulates Its Activity
T. Saio, S. Kawagoe, K. Ishimori, and C.G. Kalodimos
eLife, Vol. 7, e35731 (2018).
6. Size-Guided Multi-Seed Heuristic Method for Geometry Optimization of Clusters: Application to Benzene Clusters
H. Takeuchi
J. Comput. Chem., Vol. 39, 1738-1746 (2018).
7. Structural Insight into Proline *cis/trans* Isomerization of Unfolded Proteins Catalyzed by the Trigger Factor Chaperone
S. Kawagoe, H. Nakagawa, H. Kumeta, K. Ishimori, and T. Saio
J. Biol. Chem., Vol. 293, 15095-15106 (2018).
8. Uncovering Dehydration in Cytochrome *c* Refolding from Urea- and Guanidine Hydrochloride -denatured Unfolded State by High Pressure Spectroscopy
S. Konno, K. Doi, and K. Ishimori
Biophys. Physicobiol., Vol. 16, 18-27 (2019).
9. Subunit-Subunit Interactions Play a Key Role in the Heme-Degradation Reaction of HutZ from *Vibrio cholerae*
T. Uchida, K. Ota, Y. Sekine, N. Dojun, and K. Ishimori
Dalton. Trans., Vol. 48, 3973-3983 (2019).
10. Role of His63 in HutZ from *Vibrio cholerae* in the Heme Degradation Reaction and Heme Binding
T. Uchida, N. Dojun, Y. Sekine, and K. Ishimori

Dalton. Trans., Vol. 48, 5408-5416 (2019).

11. Dynamic Assembly of Protein Disulfide Isomerase in Catalysis of Oxidative Folding
M. Okumura, K. Noi, S. Kanemura, M. Kinoshita, T. Saio, Y. Inoue, T. Hikima, S. Akiyama, T. Ogura, and K. Inaba
Nat. Chem. Biol., Vol. 15, 499-509 (2019).
12. Specific Heme Binding to Heme Regulatory Motifs in Iron Regulatory Proteins and Its Functional Significance
Y. Nishitani, H. Okutani, Y. Takeda, T. Uchida, K. Iwai, and K. Ishimori
J. Inorg. Biochem., Vol. 198, 110726 (11 pages) (2019).

B. 総説・解説・その他

1. 生体内金属の動態解明とその制御：分子から細胞，臨床まで
城 宜嗣, 石森 浩一郎
生化学, 第 90 卷, 261–262 (2018).
2. ヘムを生体内シグナル伝達分子として利用する制御タンパク質の構造と機能
石森浩一郎
生化学, 第 90 卷, 297–305 (2018).
3. 立体構造から明らかにする分子シャペロンの作用機序
斉尾智英, 石森 浩一郎
生物物理, 第 59 卷, 4 (5 pages) (2019).
4. コレラ菌のヘム獲得機構と生合成系
内田 毅
生化学, 第 91 卷, 404-408 (2019).

C. 著書

1. 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. Electron Transfer Pathway Analysis from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase under Turnover Conditions
Koichiro Ishimori
233rd ECS Meeting, 2018.5.13-17, Seattle, USA.

2. Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase: Formation of “Breakwater” in Electron Pathway
Koichiro Ishimori
Supramolecular Chemistry of Nitrogen Ligands, 2018.6.29-30, Strasbourg, France.
3. Structural and Functional Significance of Heme Binding as a Signaling Molecule in Iron Regulator Proteins (IRPs)
Koichiro Ishimori
ICPP-10, 2018.7.1-6, Munich, Germany.
4. Unusual Heme Binding and Its Functional Significance in Heme-Regulated Proteins
Koichiro Ishimori
Gordon Research Conference: Chemistry and Biology of Tetrapyrroles, 2018.7.15-20, Newport, USA.
5. Structural and Functional Characterization of Heme Binding to Iron Regulatory Proteins (IRP)
Koichiro Ishimori
ICCC2018, 2018.7.30-8.4, 仙台.
6. Specific Heme Binding in Iron Regulatory Proteins and Their Functional Significance
Koichiro Ishimori
9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, 2018.12.9-14, Singapore.
7. Structural and Kinetic Insights into Chaperone Activities of Trigger Factor
Tomohide Saio, Charalampos G. Kalodimos, and Koichiro Ishimori
International Symposium -Proteins: from the Cradle to the Grave-, 2018.8.26-29, 大津.
8. 立体構造と速度論から理解するトリガーファクターシャペロンの活性発現機構
齋尾 智英, 川越 聡一郎, Charalampos G. Kalodimos, 石森 浩一郎
第18回日本蛋白質科学会年会, 2018.6.26-28, 新潟.
9. NMR を用いた分子シャペロンの立体構造解析
齋尾 智英
第19回若手NMR研究会, 2018.8.4-6, 呉.
10. Diverse Activities of Molecular Chaperones through Non-Selective Binding
Tomohide Saio, Charalampos G. Kalodimos, Koichiro Ishimori
第56回日本生物物理学会年会, 2018.9.15-17, 岡山.
11. NMR によって明らかにする分子シャペロンの活性制御メカニズム
齋尾 智英, Charalampos G. Kalodimos, 石森 浩一郎
第91回日本生化学会大会, 2018.9.24-26, 京都.
12. 細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御
齋尾 智英
化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会, 2019.1.23, 札幌.
13. 常磁性プローブを用いた立体構造解析

齋尾 智英

大阪大学蛋白質研究所セミナー 第1回構造生命科学研究会, 2019.1.31-2.1, 吹田.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「細胞場夾雑系における圧力効果を用いた蛋白質の物理化学的特性解析法の確立と応用」

内田 毅

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

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」

公益財団法人豊田理化学研究所 豊田理研 スカラー (代表) :

「常磁性ランタノイドプローブを用いたタンパク質の動的構造解析法の確立」

基盤研究(S) (分担) :

「新世代中性子構造生物学の開拓」

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」

道順 暢彦

特別研究員奨励費（代表）：

「病原菌に存在するヘム分解酵素が有する鉄獲得とは異なる新たな生理機能」

F. 受賞関係

齋尾 智英

平成 30 年度日本化学会北海道支部奨励賞 (2018.11.13)

「細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御」

日本生化学会北海道支部 平成 31 年度若手奨励賞 (2019.3.4)

「細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御」

南 多娟

9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-9) Best Poster Award (2018.12.13)

「Heme-regulated mechanism of target ssDNA binding in a regulator, cold shock protein」

大村 翼世

第 28 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム ポスター賞 (2018.6.29)

「DyP 型ペルオキシダーゼの色素分解活性の至適 pH 変換」

液体化学研究室

(現教員)

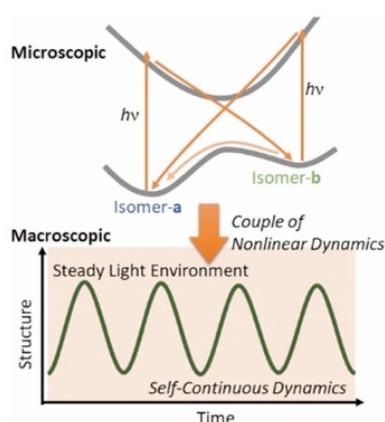
教授 武田 定 (平成 31 年 4 月 特任教授)
 准教授 原田 潤 (平成 30 年 4 月 固体化学研究室より転任)
 助教 景山 義之
 助教 高橋 幸裕 (平成 30 年 4 月 固体化学研究室より転任)

(旧教員)

特任講師 丸田 悟朗 (平成 30 年 12 月 化学連携教育推進室へ昇任)

(研究概要)

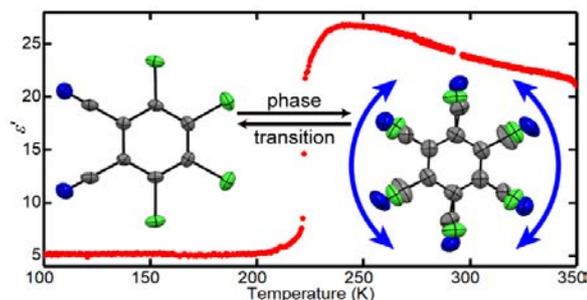
プロトン伝導、人工プロトンポンプ、ゲスト分子の結晶閉じ込めと相変化、分子磁性物質の電子スピン状態の動的挙動、巨大超分子集合体の自発運動とその制御および機構の解明。巨大超分子集合体の自発運動とは、両親媒性のアゾベンゼン誘導体とオレイン酸との共結晶が青色定常光照射下で継続的かつ自律的に運動する現象を実現したものです。これは、継続的なエネルギー消費により、人工分子機械の機能と超分子構造の変化とを同期させて自律運動を実現しています。共結晶だけではなく、両親媒性のアゾベンゼン誘導体単成分の結晶の継続的かつ自律的運動を実現しており、この結晶構造の解明も行いました。また、結晶の自律運動による水中での遊泳現象も解析しています。



また、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、結晶中での分子配列・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も進めています。

これまでに、結晶中での分子運動を利用して、誘電性分子結晶を開発しました。2018年度は、極性を持つアクセプタ分子と無極性のドナー分子からなる電荷移動錯体結晶を作製し、それらの結晶が示す、極性分子の回転に由来する秩序-無秩序型の相転移とそれに伴う誘電率の大きな変化を見出しました。

また、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ます。



極性分子の面内回転による電荷移動錯体結晶の誘電率応答と相転移

A. 原著論文

1. Light-Powered Self-Sustainable Macroscopic Motion for the Active Locomotion of Materials
Yoshiyuki Kageyama
ChemPhotoChem, Vol. 3, 1-11 (2019).
2. Electronic Properties of Tin Iodide Hybrid Perovskites: Effect of Indium Doping
K. Kobayashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada, and T. Inabe
Mater. Chem. Front., Vol. 2, 1291-1295 (2018).
3. Crystals of Charge-Transfer Complexes with Reorienting Polar Molecules: Dielectric Properties and Order-Disorder Phase Transitions
J. Harada, N. Yoneyama, S. Sato, Y. Takahashi, and T. Inabe
Cryst. Growth Des., Vol. 19, 291-299 (2018).

B. 総説・解説・その他

1. 光を浴びて舞い踊る結晶
小原一馬・景山義之
化学と教育, 2月号, 74-75 (2019).
2. 自律駆動するアゾベンゼン分子集合体
景山義之
高分子, Vol. 67, 328-329 (2018).
3. 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
景山義之
配位アシンメトリーニューズレター, No.11, .5 (2018).
4. 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
日本結晶学会誌, Vol. 60, 96-103 (2018).
5. 柔粘性/強誘電性結晶の開発
原田潤
機能材料, 2019年2月号, 46-54 (2019).

C. 著書

1. Material Transfer and Spontaneous Motion in Mesoscopic Scale with Molecular Technology
Yoshiyuki Kageyama, Yoshiko Takenaka, Kenji Higashiguchi
Chapter 8 in *Molecular Technology I. Energy Innovation*, H. Yamamoto and T. Kato (Eds), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Jul. 28, 2018)

D. 招待講演

1. Development of Plastic/Ferroelectric Crystals
J. Harada
ICCC2018, 2018.7.30-8.4, 宮城.
2. Development of Plastic/Ferroelectric Ionic Molecular Crystals
J. Harada
CEMS Topical Meeting on Modern Ferroelectrics 2018, 2018.10.25-26, 和光.
3. Light-powered self-sustained mechanical motion of azobenzene crystal as the resultant of a couple of photoreaction and phase transition
Yoshiyuki Kageyama
The 79th Okazaki Conference "Synthetic, Biological, and Hybrid Molecular Engines" 2018. 8.30-9.2, 岡崎市
4. 自泳するアゾベンゼン含有ソフトマター
景山義之・池上智則・小原一馬・里永慎之介・武田定
第67回高分子討論会, 誌上発表
5. 形態変化を続ける分子集合体の創出
景山義之
日本化学会北海道支部室蘭地区講演会, 2018. 10.9. 室蘭
6. Self-sustained dynamics of molecular assembly towards construction of autonomous molecular systems
Yoshiyuki Kageyama
Hokkaido-Strasbourg Symposium Biotic and Abiotic Molecular Machines and Motors, 2018. 11.14. Strasbourg, France
7. Light-driven limit-cycle self-oscillation and autonomous swimming of azobenzene-assembly under photostationary state
Yoshiyuki Kageyama
Active Matter Workshop 2019, 2019.1.11.-1.12 東京
8. 生命システム模倣としての分子集合体の自触媒反応と自律運動
景山義之
NIMS-CNRS セミナー, 2019.1.21 つくば
9. Synthetic creation of nonlinear dynamics towards autonomous molecular-based materials
景山義之
MANA Seminar 2019, 2019.1.22. つくば
10. Continuous mechanical motion of layered self-assembly of azobenzene derivatives under photostationary state
Yoshiyuki Kageyama
Asian International Symposium (Photochemistry), 第99日本化学会春季年会, 2019.3.16.-3.19,

神戸

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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」

原田 潤

新学術領域研究 (代表) :

「 π 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」

挑戦的研究(萌芽) (代表) :

「柔粘性/強誘電性イオン結晶の開拓による分子性圧電材料の創製」

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」

村田学術振興財団 研究助成 (代表) :

「低電圧駆動デバイス展開可能な有機強誘電体材料の開発」

寿原記念財団 研究助成 (代表) :

「分極自在な強誘電結晶を用いた分子性圧電材料の開発」

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」

新学術領域研究 (分担)

「発動分子素子の階層化による自己秩序機能の創出」

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」

徳山科学技術振興財団 国際交流助成 (代表) :

助成対象会議名 「ICOE-2018」

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・スピンを利用した機能性の開拓」

F. 受賞関係

小原 一馬

第8回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞 (2018.11.14)

「自律遊走マイクロロボットを志向する光エネルギー駆動型の微結晶の魚に似た遊泳運動」

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

(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。

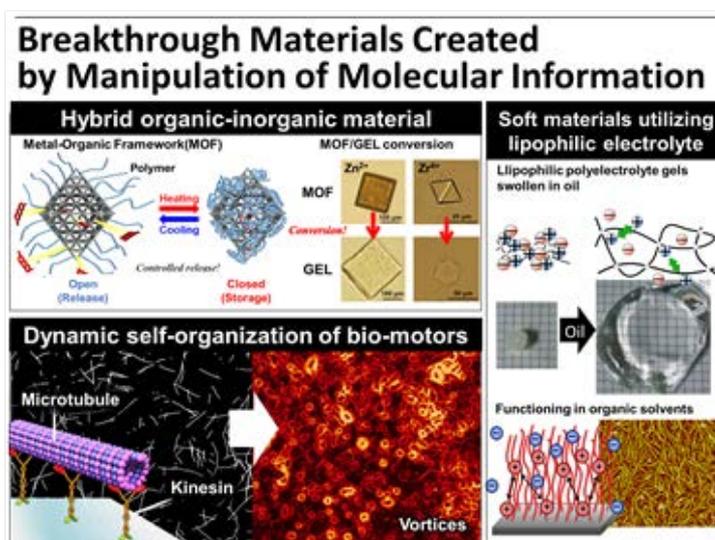
当研究室では、このような立場から、分子間の引力・斥力を巧みに利用して、有機低分子・金属錯体・高分子・無機ナノ粒子・タンパク質などの様々な物質群を構成成分として、それらの混合物から作られる新奇な構造体や新しい機能の発現に取り組んできました。

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質の受動的・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。



A. 原著論文

1. Control of swarming of molecular robots
J. J. Keya, A. M. R. Kabir, D. Inoue, K. Sada, H. Hess, A. Kuzuya, and A. Kakugo
Sci. Rep., Vol. 8, 11756 (2018).
2. Crystal crosslinked gels for the deposition of inorganic salts with polyhedral shapes
Y. Mochizuki, C. Oka, T. Ishiwata, K. Kokado, and K. Sada
Gels, Vol. 4, 16 (2018).
3. Molecular Encapsulation Inside Microtubules Based on Tau-Derived Peptides
H. Inaba, T. Yamamoto, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, and K. Matsuura
Chem. Eur. J., Vol. 24, 14958–14967 (2018).
4. DNA-assisted swarm control in a biomolecular motor system
J. J. Keya, R. Suzuki, A. M. R. Kabir, D. Inoue, H. Asanuma, K. Sada, H. Hess, A. Kuzuya, and A. Kakugo
Nat. Commun., Vol. 9, 453 (2018).
5. Control of Aggregation-Induced Emission from a Tetraphenylethene Derivative through the Components in the Co-crystal
T. Jimbo, M. Tsuji, R. Taniguchi, K. Sada, and K. Kokado
Cryst. Growth Des., Vol. 18, 3863–3869 (2018).
6. Direct Detection of the Ion Pair to Free Ions Transformation upon Complexation with an Ion Receptor in Non-Polar Solvents by using Conductometry
K. Iseda, K. Kokado, and K. Sada
ChemistryOpen, Vol. 7, 269–274 (2018).
7. Construction of artificial cilia from microtubules and kinesins through a well-designed bottom-up approach
R. Sasaki, A. M. R. Kabir, D. Inoue, S. Anan, A. P. Kimura, A. Konagaya, K. Sada, and A. Kakugo
Nanoscale, Vol. 10, 6323–6332 (2018).
8. Box-like gel capsules from heterostructures based on a core-shell MOF as a template of crystal crosslinking
T. Ishiwata, A. Michibata, K. Kokado, S. Ferlay, M. W. Hosseini, and K. Sada
Chem. Commun., Vol. 54, 1437–1440 (2018).
9. Twist of C=C Bond Plays a Crucial Role in the 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).

10. Lipophilic polyelectrolyte gel derived from phosphonium borate can absorb a wide range of organic solvents
Sunaga, Sokuro; Kokado, Kenta; Sada, Kazuki
Soft Matter, Vol. 14, 581–585 (2018).

B. 総説・解説・その他

1. Lipophilic polyelectrolyte gels and crystal crosslinking, new methods for supramolecular control of swelling and collapsing of polymer gels
K. Sada
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 91, 1282–1292 (2018).
2. Functional polymers in nonpolar solvents induced by dissociation of macromolecular complexes
K. Sada
Polym. J., 50, 285–299 (2018).
3. 結晶架橋法による規則構造ゲル開発
小門 憲太
化学と工業, Vol. 71, 954–955 (2018).
4. 有機溶媒高吸収性材料の分子デザイン
佐田 和己、小門 憲太、須永 総玄
高分子, Vol. 67, 257–261 (2018).

C. 著書

1. 高分子水溶液での LCST 型相転移
納谷 昌実、小門 憲太、佐田 和己
刺激応答性高分子ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 2018, pp.15–24.

D. 招待講演

1. Development of Materials Chemistry for Design of Deformations
Kenta Kokado
First International Conference on 4D Materials and Systems, 2018.8.26–8.29, 米沢.
2. Stimuli-responsive polymer solution systems mediated by coexistent effectors
Kenta Kokado
Asia Pacific Society for Materials Research 2018 Annual Meeting, 2018.7.19–7.22, 札幌.

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」

新学術領域研究 (公募) (代表) :

「刺激応答性高分子ハイブリッドによるオンデマンド触媒の開発」

角五 彰

基盤研究(A) (代表) :

「生体分子機械による革新的動力システムの合理設計」

新学術領域研究 (計画) (代表)

「発動分子素子の階層化による自己秩序機能の創出」

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」

小門 憲太

新学術領域研究 (公募) (代表) :

「多孔性結晶のソフト化による刺激応答性異方伸縮ソフトクリスタルの開発」

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」

高橋産業経済研究財団研究助成 (代表) :

「環境負荷低減に資する均一系高分子触媒システムの開発とインテリジェント性能の追究」

総合工学振興財団研究助成 (代表) :

「架橋した多孔性結晶のソフト化による異方伸縮ソフト結晶の開発」

F. 受賞関係

小門 憲太

AIE-4 MDPI Molecules, MDPI Polymers and ACS Omega Prizes for Best Oral Presentation of Young Scientists (2019.1.24)

「Homogeneous Systems to Induce Emission from AIEgens」

阿南 静佳

日本化学会第98春季年会 学生講演賞 (2018.4.16)

「結晶中に固定したモノマーのストキャスティック重合」

第 67 回高分子討論会 高分子学会広報委員会パブリシティ賞 (2018.8.29)
「衝突確率の制御による逐次重合での分子量および構造制御」

The 12th SPSJ International Polymer Conference Poster Award (2018.12.7)
「Control of polymerization degree and polymer structure in step-wise polymerization by using MOFs」

平成 30 年度北海道大学大塚賞 (2019.3.22)
「多孔性結晶の事後修飾反応と高分子合成への応用」

Syeda Rubaiya Nasrin

The 9th CSE Summer School Oral Presentation Award (2018.7.15)
「Microtubule Deformation has Effect on Cargo Transportation by Motor Proteins」

須永 総玄

第 8 回 CSJ 化学フェスタ ポスター発表賞 (2018.11.16)
「有機溶媒中での親油性高分子電解質ゲルの膨潤挙動と電解質の解離能の相関」

栢野 健太郎

第 30 回高分子ゲル研究討論会 優秀ポスター賞 (2019.1.17)
「スワーム型ロボットによる物質輸送の時空間制御」

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主眼がおかれ、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出ししてきた。また、さらに詳細な結晶・磁気構造を明らかにするため、中性子線や放射光を利用した実験を通じて様々な研究機関との共同研究も展開している。

この期間では、これまで研究室として精力的に取り組んできた希土類酸化物 Ln_3MO_7 (Ln: 希土類; M: 遷移金属) の構造や物性に関して新たに研究を展開し成果を得た。この物質は螢石型 (CaF_2) 関連構造を持つ化合物で、規則的なカチオン配列とそれに伴う酸素欠損 (1/8) により、2つの結晶学的に異なる希土類サイト (7, 8 配位) や一次元的に並んだ M イオンなどの特徴的な構造を持つ。そのため、4f 電子、4d,5d 電子の導入による様々な磁性に加えて、いくつかの多形構造間での構造相転移など、結晶学的にも特異な性質を示す化合物群として知られている。最近では、反応性の低い重希土側の希土類と反応性の高いレニウムから成る困難な Ln_3ReO_7 の合成に成功し、5d 電子による複雑な磁気的挙動を見いだした。(原著論文 2) また、 Eu_3MO_7 の ^{151}Eu メスバウア分光測定を行い、スペクトルの解析から2つの結晶学的サイトを局所環境に関する情報を得た。(同 7) さらに、希土類サイトの平均イオン半径の僅かな違いが、空間群の異なる2つの直方晶 $Pnma - C222_1$ 間の相転移温度をドラスティックに変化させることを示し(同 4, 8)、特に Nd-Sm 固溶体 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_3\text{TaO}_7$ では、440~1700 K と大きな温度幅で相転移温度が変化すること(同 8)を発見し、日本セラミックス協会学術論文誌の表紙を飾った。

(Fig. 1)

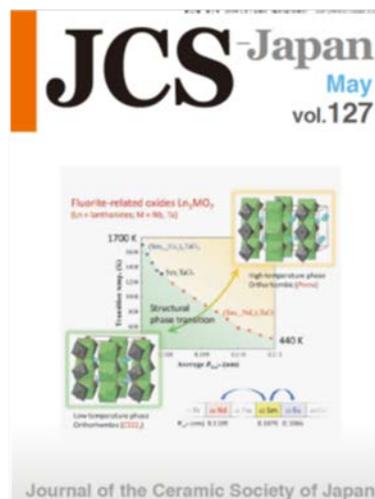


Fig. 1 日本セラミックス協会学術論文誌2019年5月号の表紙

A. 原著論文

1. Enhancement of Fe-N-C Carbon Catalyst Activity for the Oxygen Reduction Reaction: Effective Increment of Active Sites by a Short and Repeated Heating Process.
S. Yasuda, Y. Uchibori, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, H. Ogawa, M. Yano, and H. Asaoka
RSC Adv., Vol. 8, 37600-37605 (2018).
2. Magnetic Properties of Rare Earth Rhenium Oxides Ln_3ReO_7 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er-Lu}$) with Fluorite-related Structure.
M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima and Y. Hinatsu
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 126, 920-924 (2018).
3. Magnetic Properties of Praseodymium-containing Double Perovskites $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{PrRuO}_6$.
Y. Endo, Y. Doi, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 267, 1-5 (2018).
4. Phase Transitions of Sm_3NbO_7 , $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{NbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) and Sm_3TaO_7 with Fluorite-related Structure.
M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 126, 743-749 (2018).
5. Multistep Development of the Hyperfine Fields in $\lambda\text{-(BEDT-STF)}_2\text{FeCl}_4$ Studied by Mössbauer Spectroscopy.
S. Fukuoka, M. Sawada, T. Minamidate, N. Matsunaga, K. Nomura, Y. Ihara, A. Kawamoto, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 87, 093705 (2018).
6. Magnetic and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopic studies on rare earth bismuth sulfides, EuLnBiS_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$).
M. Wakeshima and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 264, 108-112 (2018).
7. Magnetic Studies on Eu_3MO_7 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ir}$) with Fluorite-related Structure by ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Susceptibility Measurements.
Y. Hinatsu, Y. Doi, and M. Wakeshima
J. Solid State Chem., Vol. 262, 224-228 (2018).
8. Studies on phase transitions of rare earth tantalates $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{TaO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) with fluorite-related structure.
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 127, 273-278 (2019).
9. First-order Valence Transition: Neutron Diffraction, Inelastic Neutron Scattering, and X-ray Absorption Investigations on the Double Perovskite $\text{Ba}_2\text{PrRu}_{0.9}\text{Ir}_{0.1}\text{O}_6$.
J. Sannigrahi, D. T. Adroja, C. Ritter, W. Kockelmann, A. D. Hillier, K. S. Knight, A. T. Boothroyd, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, F. Mosselmans, and S. Ramos
Phys. Rev. B, Vol. 99, 184440-1-9 (2019).

10. Carrier Doping Effect of Magnetic and Transport Properties on the Geometrically Frustrated Iridate $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$.
S. Haneda, Y. Yasukuni, C. Oka, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K. Matsuhira
J. Mag. Mag. Mater., Vol. 476, 274-277 (2019).

F. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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

呉羽 美紀

平成 30 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(2018.11.3)

「メリライト関連 Mn 化合物の結晶構造と磁氣的性質」

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 (高等教育推進機構 ISP 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。これに基づき、研究を「ソフトクリスタル」へと展開している。最近では、配位子の位置選択的な π 拡張により多彩な色で発光する強発光性白金(II)錯体群の開発(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、無溶媒の固相反応で容易に強発光性錯体を合成する方法を開拓したり(図2)、外部刺激により発光由来のスピン多重度を変化させる錯体の開発に成功している。また、白金錯体の動的挙動に注目して、陰イオンにより色調を多彩にチューニング可能なエレクトロクロミック白金錯体の研究も展開している(図3)。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、メゾ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)。

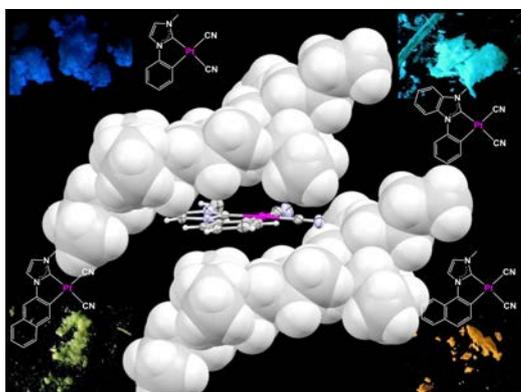


図1. 多彩な色で高い発光性を示すアニオン性 Pt(II)錯体群



図2. 無溶媒・固相反応で容易に合成可能な強発光性 Cu(I)錯体

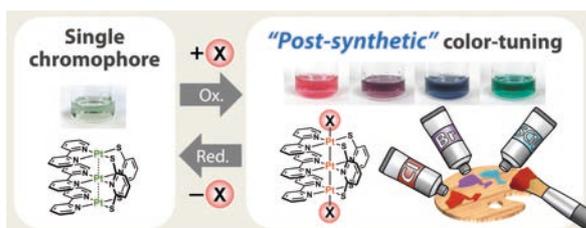


図3. 多彩な色調変化を示すエレクトロクロミック Pt 三核錯体

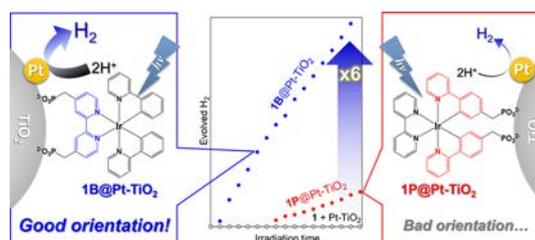


図4. Ir(III)錯体増感剤をナノ粒子上に固定化した光水素発生触媒に対する固定化位置の影響

A. 原著論文

1. Solvent-free Thermal Synthesis of Luminescent Dinuclear Cu(I) Complexes with Triarylphosphines
P. Liang, A. Kobayashi, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 57, 5929–5938 (2018).
2. Crystal Engineering of Vapochromic Porous Crystals Composed of Pt(II)-diimine Luminophores for Vapor History Sensors
Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato
Cryst. Growth Des., Vol. 18, 3419–3427 (2018).
3. Importance of the Molecular Orientation of an Ir(III)-heteroleptic Photosensitizer Immobilized on TiO₂ Nanoparticles
A. Kobayashi, S. Watanabe, M. Yoshida, M. Kato
ACS Appl. Energy Mater., Vol. 1, 2882–2890 (2018).
4. Mechanochromic Switching between Delayed Fluorescence and Phosphorescence of Luminescent Coordination Polymers Composed of Dinuclear Copper(I) Iodide Rhombic Cores
A. Kobayashi, Y. Yoshida, M. Yoshida, M. Kato
Chem. Eur. J., Vol. 24, 14750–14759 (2018).
5. Photocatalytic Hydrogen Evolution Driven by Platinated CdS Nanorods with a Hexacyanidoruthenate Redox Mediator
H. Kitano, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato
Sustainable Energy Fuels, Vol. 2, 2609–2615 (2018). (Front cover)
6. Phosphorescence Properties of Discrete Platinum(II) Complex Anions Bearing N-heterocyclic Carbenes in the Solid State
T. Ogawa, W. M. C. Sameera, D. Saito, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 57, 14086–14096 (2018). (Supplementary cover)
7. The Effect of Pyridyl Anchoring Groups at the Surfaces of Ru(II)-dye-sensitized TiO₂ Nanoparticles on Photocatalytic Oxygen Evolution
H. Otsuka, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 369, 189–194 (2019).
8. Effect of the Chirality of Counter Anions on the Vapochromic Behavior of Luminescent Pt(II) Complexes
Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato
Eur. J. Inorg. Chem., 1011–1017 (2019).
9. Two-step Vapochromic Luminescence of Proton-conductive Coordination Polymers Composed of Ru(II)-metalloligands and Lanthanide Cations
A. Kobayashi, K. Shimizu, A. Watanabe, Y. Nagao, N. Yoshimura, M. Yoshida, M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 58, 2413–2421 (2019).

10. Phosphorescence at Low Temperature by External Heavy-Atom Effect in Zinc(II) Clusters
F. Kobayashi, R. Ohtani, S. Teraoka, M. Yoshida, M. Kato, Y. Zhang, L. F. Lindoy, S. Hayami, M. Nakamura
Chem. Eur. J., Vol. 25, 5875–5879 (2019).
11. Quantitative Solvent-free Thermal Synthesis of Luminescent Cu(I) Coordination Polymers
A. Kobayashi, M. Fujii, Y. Shigeta, M. Yoshida, M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 58, 4456–4464 (2019).
12. Dioxacyclophanes as a Scaffold for Silicon-based Circularly Polarized Luminescent Materials
Y. Yamanoi, T. Usuki, K. Omoto, M. Shimada, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, D. Saito, M. Kato, H. Nishihara
Tetrahedron Lett., Vol. 60, 1108–1112 (2019).
13. Robust Triplatinum Redox-chromophore for a Post-synthetic Color-tunable Electrochromic System
M. Yoshida, H. Shitama, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato
Chem. Eur. J., Vol. 25, 7669–7678 (2019). (Inside front cover)

B. 総説・解説・その他

1. Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order
M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii
Chem. Eur. J., Vol. 25, 5105–5112 (2019).
2. 蒸気に応答する光機能性結晶材料
加藤 昌子
化学工業, Vol. 70, 249–254 (2019).

D. 招待講演

1. ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な応答系の可能性
加藤 昌子
新規素材探求研究会, 2018.6.8, 横浜.
2. Immobilization of Luminescent Platinum(II) Complexes on Periodic Mesoporous Organosilica and Vapochromic Behavior
M. Kato
43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018.7.30-8/4, Sendai, Japan.
3. Vapor-Responsive Metal Complexes Exhibiting Chromic Phenomena
M. Kato
2nd JSPS workshop on Japan -Sweden frontiers in photon and spin functionalities of nanomaterials, 2018.10.24-26, Noboribetsu, Japan.

4. Methanol-Triggered Vapochromism Coupled with Solid-State Spin Switching in a Nickel(II)-Quinonoid Complex
M. Yoshida
International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi 2018, 2018.10.30-11.2, Langkawi, Malaysia.
5. 蒸気応答する光機能性結晶材料
加藤 昌子
光化学応用講座 2018－光機能性結晶材料の新展開：基礎と応用の先端科学－, 2018.11.5, 東京.
6. Stimulus-responsive Metal Complexes Exhibiting Strong Luminescence and Chromic Phenomena
加藤 昌子
東京大学理学部化学教室第 1759 回雑誌会, 2018.12.7, 東京.
7. 強発光性やクロミック現象を示す刺激応答性金属錯体
加藤 昌子
第 114 回原子力基礎工学研究セミナー, 2019.1.28, 茨城.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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」

小林 厚志

挑戦的研究 (萌芽) (代表) :

「固相合成法を用いた強発光性銅錯体の成膜プロセスにおけるその場合成法の開発」

公益信託 ENEOS 水素基金 (代表) :

「色素-触媒界面にキャリア集約ナノ薄膜を形成させた水分解色素増感光電気化学セルの開発」

吉田 将己

若手研究 (代表) :

「ガス分子により駆動される金属錯体薄膜の革新的磁気特性変換」

F. 受賞関係

小林 厚志

Publons Peer Review Awards 2018 (2018.9)

吉田 将己

日本化学会第 99 春季年会 優秀講演賞(学術) (2019.3.16-19)

「Photophysical Properties of Luminescent Pt(II) Complexes Having a Substituted Dicarbanionic Ligand」

松川 大輝

第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞 (2018.10.23-25)

「発光性白金(II)錯体担持 bpy-PMO のナノ結晶生成による迅速蒸気応答」

分析化学研究室

(現教員)

教授 喜多村 昇 (2019.3 定年退職)

准教授 三浦 篤志

助教 藤井 翔

(旧教員)

助教 石坂 昌司 (1998.10 ~ 2011.9, (現) 広島大学大学院理学研究科・教授)

助教 作田 絵里 (2010.2 ~ 2014.12, (現) 長崎大学工学部・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単一コロイド・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やエタノール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バルク状態の凝固点以下でも凍結しないことを見出した. これらのエアロゾル化した液体の粘度の計測を行うと液滴が小さくなるにつれて高粘度化しており, サイズ効果が示唆された. 凍結と粘度の関係は明らかになっていないが, 空中に浮遊する微小液滴の新たな化学的性質を見出している. また, 集光レーザー光照射により溶液中に単一ピコリットル液滴/微粒子を形成させることにより, 『単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明らかにしている. 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ニング』や『マイクロバブル界面における化学反応』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. 本年度は特に, 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 $[M_6(\mu_3-E)_8L_6]^{2+}$ ($M = \text{Re(III)}, \text{Mo(II)}, \text{W(II)}$; $E = \text{ハロゲン}(X), \text{S}, \text{Se}, \text{etc.}$; $L = \text{X}, \text{CN}, \text{RCOO}, \text{etc}$) で表される正八面体型金属 6 核クラスターにおいて成果をあげている. 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が見出されているが, 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するとともに, 配位子の性質に基づく系統的研究結果が得られた(Fig. 1).

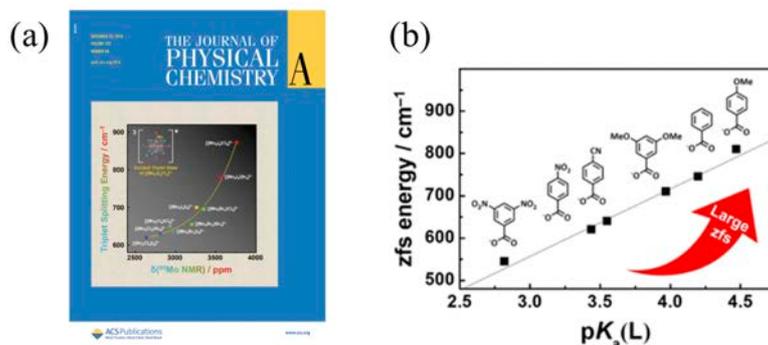


Fig. 1. Mo(II)_6 核クラスターの励起三重項状態におけるゼロ磁場分裂の配位子依存性. (a)ハロゲン化物イオンや, (b)安息香酸誘導体を配位子とした場合の相関関係.

A. 原著論文

1. 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).
2. 23 Electron Octahedral Molybdenum Cluster Complexes $[\text{Mo}_6\text{I}_8\text{Cl}_6]^-$.
N. A. Vorotnikova, Y. A. Vorotnikov, I. N. Novozhilov, M. M. Syrovashin, 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).
3. A Study on the Redox, Spectroscopic, and Photophysical Characteristics of a Series of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, I).
S. Akagi, S. Fujii, and N. Kitamura.
Dalton Trans., Vol. 47, 1131 - 1139 (2018).
4. First Cyano-Bridged Coordination Polymers Based on *N,N'*-Chelated Ag(I) Ions and Octahedral Rhenium(III) Chalcocyanide Clusters Exhibiting Unusually Long-Lived Photoluminescence.
A. V. Ermolaev, A. I. Smolentsev, K. A. Brylev, N. Kitamura, and Y. V. Mironov.
J. Mol. Struct., Vol. 1173, 627-634 (2018).
5. Emission Tuning of Heteroleptic Arylborane-Ruthenium(II) Complexes by Ancillary Ligands: Observation of Strickler-Berg-Type Relation.
A. Nakagawa, A. Ito, E. Sakuda, S. Fujii, and N. Kitamura.
Inorg. Chem., Vol. 57, 9055-9066 (2018).
6. Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, I).
S. Akagi, T. Horiguchi, S. Fujii, and N. Kitamura.
J. Phys. Chem. A, Vol. 122, 9014-9024 (2018).
7. Terminal Ligand (L) Effects on Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ (L = Aromatic Carboxylates).
S. Akagi, T. Horiguchi, S. Fujii, and N. Kitamura.
Inorg. Chem., Vol. 58, 703-714 (2019).
8. Water-Soluble Re_6 -Clusters with Aromatic Phosphine Ligands: From Synthesis to Potential Biomedical Applications.
A. A. Ivanov, D. I. Kononov, T. N. Pozmogova, A. O. Solovieva, A. R. Melnikov, K. A. Brylev, N. V. Kuratieva, V. V. Yanshole, K. Kirakci, K. Lang, S. N. Cheltygmasheva, N. Kitamura, L. V. Shestopalova, Y. V. Mironov, and M. A. Shestopalov.
Inorg. Chem. Frontier, Vol. 6, 882 - 892 (2019).
9. Control of Emissive Excited States of Silver(I) Halogenide Coordination Polymers by a Solid Solution Approach.
M. Dosen, Y. Kawada, S. Shibata, K. Tsuge, Y. Sasaki, A. Kobayashi, M. Kato, S. Ishizaka, and N.

Kitamura.
Inorg. Chem. Vol. 58, 8419-8431 (2019)

B. 総説・解説・その他

1. 電極間の表面力の測定を目指した装置開発
藤井 翔
ぶんせき, 209-210 (2019).

D. 招待講演

1. Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters.
S. Akagi, T. Horiguchi, S. Fujii, and N. Kitamura.
43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018.7.30-8.4, Sendai, Japan.
2. Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters.
N. Kitamura.
43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018.7.30-8.4, Sendai, Japan
3. Synthetic Tuning of the Spectroscopic and Photophysical Properties of [$\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6$]²⁻ (X = Br or I; L = Carboxylates).
N. Kitamura.
ICCC2018 Post Conference in Nagasaki and Joint Symposium on JSPS Program for Advancing Strategic International Networks to Accelerate the Circulation of Talented Researchers "Construction of International Collaborative Research Network of Material Science Utilizing Nano Spaces as Reaction Fields and Devices", 2018.7.6, Nagasaki University, Nagasaki, Japan.
4. 正八面体型モリブデン(II)六核クラスターの励起状態
喜多村 昇 (特別講演)
第30回配位化合物の光化学討論会, 2018.7.14-7.16, 定山溪ビューホテル (北海道)
5. Photoinduced Single Sub-Picolitter Microparticle-Based Ultratrace Analysis at Single Molecule Level.
A. Miura.
14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium, "Designed Chemistry for Future", 2018.12.6 – 9, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
6. Photoinduced Smart Polymer Microparticles Utilized Ultratrace Analysis at Single Molecule Level.
A. Miura.

18th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-18), 2018.9.25 - 27, Yamagata University, Yonezawa, Japan.

7. レーザー捕捉・顕微計測法によるタンパク質”リアルタイム”結晶化法の探索.
三浦 篤志
2nd Colloquium for Interdisciplinary Researches on Micro/Nano-Methods and Molecular Organizations (第2回 IMMO 研究会), 2018.12.18, 日本工業大学 (埼玉県)

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): 喜多村 昇
「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」

三浦 篤志

挑戦的研究 (萌芽) (代表): 三浦 篤志
「レーザーと微小空間界面を駆使したタンパク質のリアルタイム結晶化」

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)

「増幅吸収/散乱顕微鏡による抗がん剤分子取込量の単一細胞・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ニングへの展開」

F. 受賞関係

喜多村 昇

北海道分析化学功労賞 (2019.1.23)

三浦 篤志

北海道分析化学賞 (2019.1.23)
「単一微粒子のレーザー捕捉・顕微計測法の開発と応用」

中島 僚介

第1回「ソフトクリスタル」・「革新的光-物質変換」合同若手研究者育成シンポジウム
最優秀講演賞 (2018.11.8)

「レーザー捕捉・顕微分光法を用いた単一エアロゾル油滴の相転移挙動の観測」

山本 春希

化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会優秀講演賞(ポスター部門) (2019.1.23)
「レーザー誘起単一高分子微粒子物性の顕微分光計測」

有機化学第一研究室

(現教員)

教授 鈴木 孝紀

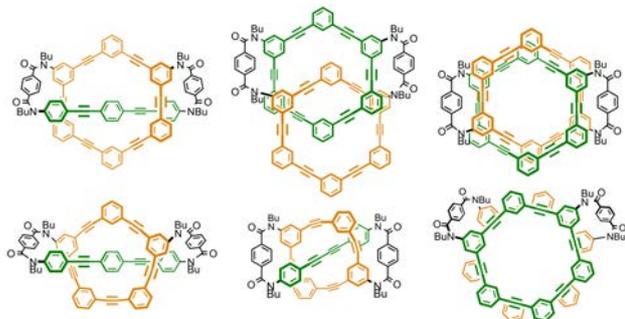
助教 上遠野 亮

助教 石垣 侑祐

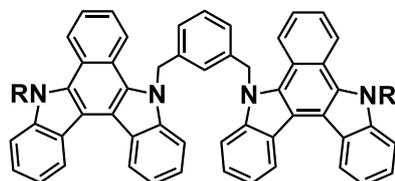
(研究概要)

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。

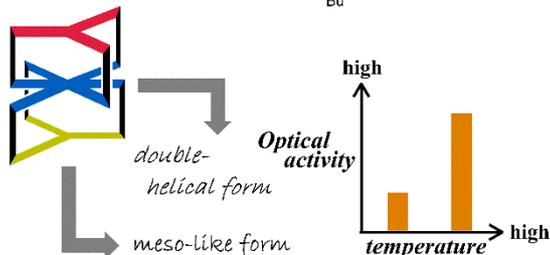
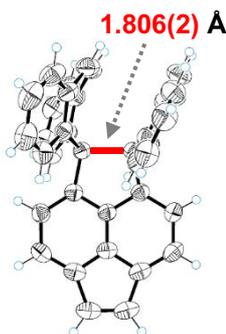
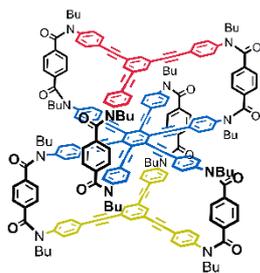
現在の主要な研究テーマとして、「世界一長い炭素-炭素結合」、「呼べば答える応答性分子：多重出入力による高機能化」、「安定な開殻種を与える新規な窒素複素環化合物」、「テレフタルアミドを基盤とするキラリ化学」などに取り組んでいます。



アキラルな構成要素を集わせて、キラリ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witching 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。



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。

分子内コーシェル構造に基づいて設計したジヒドロピラシレン誘導体において、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. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. Narrower HOMO-LUMO gap attained by conformational switching through peripheral polyarylation in 1,4,5,8-tetraaza-9,10-anthraquinodimethanes.
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).
7. Double bond formation based on nitroaldol reaction and radical elimination: a prototype segment connection method for the total synthesis of nigriganoside 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).
8. 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).
9. Transmission of Point Chirality to Axial Chirality for Strong Circular Dichroism in Triarylmethyl-*o,o*-dimers.
Y. Ishigaki, T. Iwai, Y. Hayashi, A. Nagaki, R. Katoono, K. Fujiwara, J. Yoshida, and T. Suzuki

- Synlett*, Vol. 29, 2147-2154 (2018).
10. Expandability of a long C-O bond by a scissor effect in acenaphthofuran.
Y. Uchimura, T. Shimajiri, Y. Ishigaki, R. Katoono, and T. Suzuki
Chem. Commun., Vol. 54, 10300-10303 (2018).
 11. Direct synthesis of aryl-annulated [c]carbazoles by gold(I)-catalysed cascade reaction of azide-diyne and arenes.
Y. Kawada, S. Ohmura, M. Kobayashi, W. Nojo, M. Kondo, Y. Matsuda, J. Matsuoka, S. Inuki, S. Oishi, C. Wang, T. Saito, M. Uchiyama, T. Suzuki, and H. Ohno
Chem. Sci., Vol. 9, 8416-8425 (2018).
 12. Engineering of electrochromic materials as activatable probes for molecular imaging and photodynamic therapy.
L. Wu, Y. Sun, K. Sugimoto, Z. Luo, Y. Ishigaki, K. Pu, T. Suzuki, H.-Y. Chen, and D. Ye
J. Am. Chem. Soc., Vol. 140, 16340-16352 (2018).
 13. Molecular Wires with Controllable π -Delocalization Incorporating Redox-Triggered π -Conjugated Switching Units.
W. Nojo, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima, and T. Suzuki
ChemPlusChem, Vol. 84, 634-642 (2019).
 14. Synthesis of the cyclohexene segment of portimine.
T. Saito, K. Fujiwara, Y. Kondo, U. Akiba, and T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 60, 386-389 (2019).
 15. Chiral diversification through the assembly of achiral phenylacetylene macrocycles with a two-fold bridge.
R. Katoono, K. Kusaka, Y. Saito, K. Sakamoto, and T. Suzuki
Chem. Sci., Vol. 10, 4782-4791 (2019).
 16. Selective Formation of a Mixed-valence State from Linearly-bridged Oligo(aromatic diamines): Drastic Structural Change into a Folded Columnar Stack for Half-filled Polycations.
W. Nojo, Y. Ishigaki, T. Takeda, T. Akutagawa, and T. Suzuki
Chem. Eur. J., Vol. 25, 7759-7765 (2019).
 17. Dual dynamic chirality generated in the assembly of three achiral rods through the three-fold twisting of a macrocycle.
R. Katoono, K. Sakamoto, and T. Suzuki
Chem. Commun., Vol. 55, 5503-5506 (2019).
 18. Total synthesis of kephokorins A and B.
K. Fujiwara, R. Motousu, D. Sato, Y. Kondo, U. Akiba, T. Suzuki, and T. Tokiwano
Tetrahedron Lett., Vol.60, 1299-1301 (2019).
 19. Two-way Chromic Systems Based on Tetraarylanthraquinodimethanes: Electrochromism in Solution and Mechanofluorochromism in a Solid State.

Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, and T. Suzuki
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 92, 1211-1217 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. 世界最長の炭素-炭素単結合を目指して
石垣侑祐
現代化学 2018 年 8 月号, 東京化学同人, No. 569, 31-34 (2018).
2. 分子の歪みが生成物を左右する
石垣侑祐
化学 2018 年 11 月号, 化学同人, Vol. 73, 62-63 (2018).

D. 招待講演

1. 世界最長の炭素-炭素単結合までの道のり
石垣侑祐
北大理学部化学同窓会「るつぼ」セミナー, 2018.9.28, 札幌.
2. 超結合: 共有結合の限界を超えた化学
鈴木孝紀
日本化学会第 99 春季年会特別企画, 2019.3.16, 神戸.
3. Studies on Dynamic Redox Systems: Construction of Record-breaking Strained Compounds and Development of Unimolecular Memory
Takanori Suzuki
The 99th CSJ Annual Meeting, Award Lecture, 2019.3.18, Kobe.
4. Unique response systems based on redox-active hydrocarbons with hyper covalent bond or strained double bond
Yusuke Ishigaki
Asian International Symposium -Electrochemistry- (The 99th CSJ Annual Meeting), 2019.3.18, Kobe.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

鈴木孝紀

基盤研究 (B) (代表):

「単一有機分子 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/ポリマースイッチング」

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

基盤研究（C）（代表）：

「拡大 PAM(フェニルアセチレンマクロサイクル)を足場とするキラリティ創出」

石垣侑祐

公益財団法人 戸部真紀財団研究助成（代表）：

「分子内コア-シェル構造を鍵とする「超結合」の概念確立と機能開拓」

F. 受賞関係

能條航

第 29 回基礎有機化学討論会 ポスター賞 (2018.9.8.)

「縮環型フェニレンジアミン誘導体を有する鎖状オリゴマーの酸化還元的構造制御による一次元 π -スタックの形成」

島尻拓哉

第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞 (2018.11.16.)

「世界一長い 1.8 Å を超える C-C 単結合の創出」

鈴木孝紀

日本化学会平成 30 年度 第 36 回学術賞 (2019.1.9.)

「動的酸化還元系に関する研究：記録的高歪化合物創出と単一分子メモリ開発」

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)

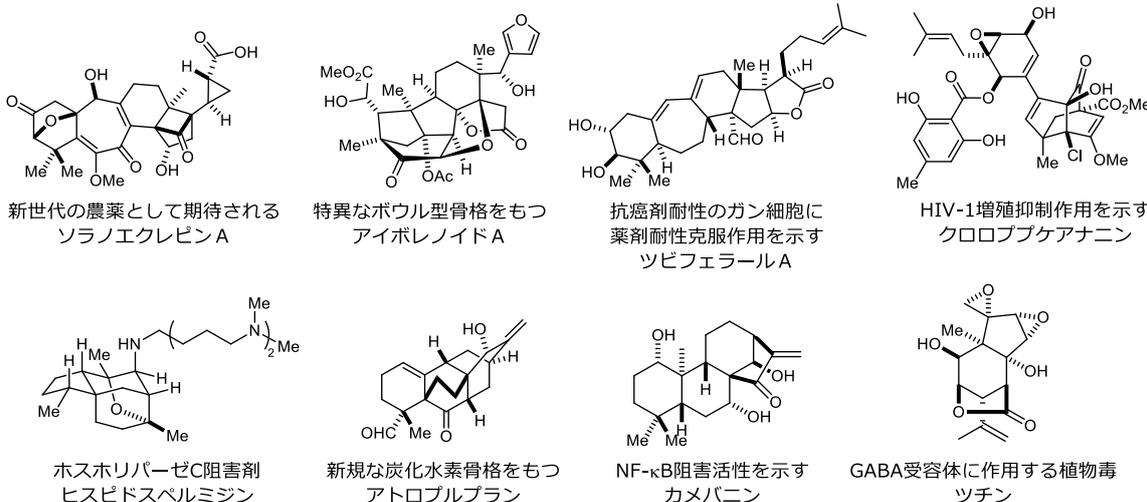
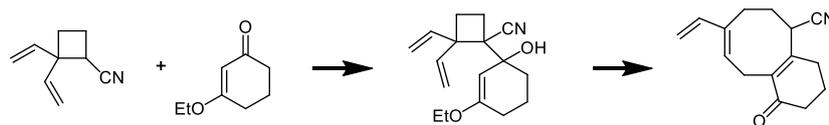
(研究概要)

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、この理由から医薬品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



A. 原著論文

1. Structural Revisions in Natural Ellagitannins
H. Yamada, S. Wakamori, T. Hirokane, K. Ikeuchi, and S. Matsumoto
Molecular, Vol. 23, No. 8, 1901/1-1901/46 (2018).
2. Asymmetric Total Synthesis of (-)-Maldoxin, a Common Biosynthetic Ancestor of the Chloropupekeananin Family
T. Suzuki, S. Watanabe, M. Uyanik, K. Ishihara, S. Kobayashi, and K. Tanino
Org Lett., Vol. 20, No. 13, 3919-3922 (2018).
3. Synthesis of Double-¹³C-labeled Imidazole Derivatives
H. Ouchi, T. Asakawa, K. Ikeuchi, M. Inai, J.-H. Choi, H. Kawagishi, and T. Kan
Tetrahedron Lett., Vol. 59, No. 39, 3516-3518 (2018).
4. Asymmetric Total Synthesis of Brasilicardins
F. Yoshimura, R. Ito, M. Torizuka, G. Mori, and K. Tanino
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 57, No. 52, 17161-17167 (2018).
5. Synthesis of Substituted Cyclopentenol Derivatives via Intramolecular Addition Reaction of Vinylcopper Species
H. Yamaga, and K. Tanino
Synlett, Vol. 30, No. 2, 230-234 (2019).
6. An Intermolecular [4+3] Cycloaddition Reaction Using 3-Hydroxy-2-pyrone Derivatives with an Oxyallyl Cation
T. Suzuki, T. Yanagisawa, and K. Tanino
Heterocycles, Vol. 99, No. 2, 848-855 (2019).
7. Asymmetric Total Synthesis of Laurallene
F. Yoshimura, T. Okada, and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 21, No. 2, 559-562 (2019).
8. Synthetic Study of Andrastins: Stereoselective Construction of the BCD-Ring System
F. Yoshimura, T. Abe, Y. Ishioka, and K. Tanino
J. Antibiot., Vol. 72, No. 6, 384-388 (2019).
9. Inhibition of Lipid Droplet Formation by Ser/Thr Protein Phosphatase PPM1D Inhibitor, SL-176
R. Kamada, N. Kimura, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi
PLoS ONE, Vol. 14, No. 2, e0212682 (2019).
10. Conformationally Supple Glucose Monomers Enable Synthesis of the Smallest Cyclodextrins
D. Ikuta, Y. Hirata, S. Wakamori, H. Shimada, Y. Tomabechi, Y. Kawasaki, K. Ikeuchi, T. Hagimori, S. Matsumoto, and H. Yamada
Science, Vol. 364, No. 6441, 674-677 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. ジャガイモシストセンチュウふ化促進物質の化学合成
谷野 圭持
The Chemical Times, Vol. 249, No. 3, 17-21 (2018).
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).
3. エラジタンニンの全部合成を志向した合成法の発展
池内 和忠, 若森 晋之介, 廣兼 司, 山田 英俊
有機合成化学協会誌, Vol. 78, No. 9, 904-913 (2018).
4. 新規化合物及びその製造方法
谷野 圭持, 鈴木 孝洋, 和田 善行, 村西 修, 真田 慎吾
特願 2018-192076 (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. Synthetic Studies of Structurally Unique Terpenoids Based on Cycloaddition Reaction
Takahiro Suzuki
ACP lectureship tour, 2018.10.30, Shanghai Institute of Organic Chemistry, China.
2. Synthetic Studies of Structurally Unique Terpenoids Based on Cycloaddition Reaction
Takahiro Suzuki
ACP lectureship tour, 2018.10.31, Department of Chemistry, Sichuan University, China.
3. Synthetic Studies of Structurally Unique Terpenoids Based on Cycloaddition Reaction
Takahiro Suzuki
ACP lectureship tour, 2018.11.2, School of Pharmaceutical, Sichuan University, China.
4. Syntheses of Ellagitannins Bearing Rare Hexahydroxydiphenoyl Bridge
Kazutada Ikeuchi
ICPAC Langkawi 2018, 2018.10.30-11.2, Langkawi, Malaysia.
5. エラジタンニンの合成研究と新規グリコシル化反応への挑戦
池内 和忠

若手研究者のための有機化学札幌セミナー, 2018.11.8, 札幌.

6. Total Synthesis of Natural Products Based on Cyclization Reactions of Nitriles
Keiji Tanino
Hokkaido University & Peking University Joint Symposium 2019, 2019.1.21-22, Sapporo.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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」

三井化学アグロ (株) 共同研究 (代表):

「農薬、木材保存剤、防疫用薬剤及び動物薬の検討」

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 (高等教育推進機構 ISP 助教)

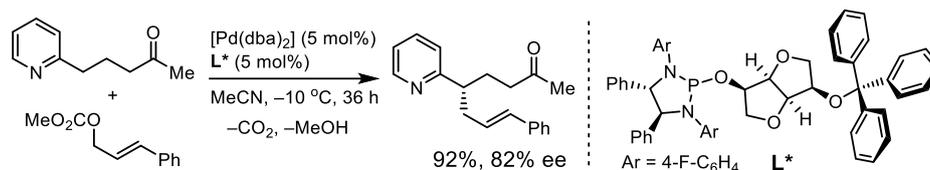
特任助教 東田 皓介 (化学反応創成研究拠点、2019年4月 着任)

(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に、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。

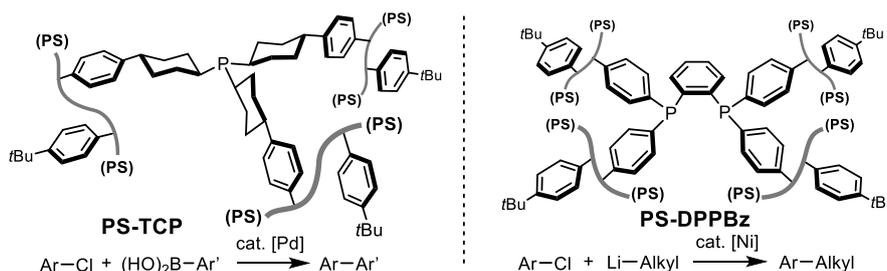
【2-アルキルピリジンの Pd 触媒不斉 C-H アリル化反応：論文 8】

剛直な *cis*-5-5-縮環構造を有するイソマンニドを母骨格とし、一方の水酸基をジアミドホスファイト、他方をトリチル基で保護したキラルモノホスフィンを開発した。これを Pd 触媒の配位子に用いると、2-アルキルピリジンの側鎖 α 位メチレン C-H 結合の不斉アリル化が、外部塩基の添加を必要とせずに行進することを見出した。エノール化可能なカルボニル α 位 C-H 結合を有していても、ピリジン α 位のメチレン C-H 結合が位置選択的に反応する。



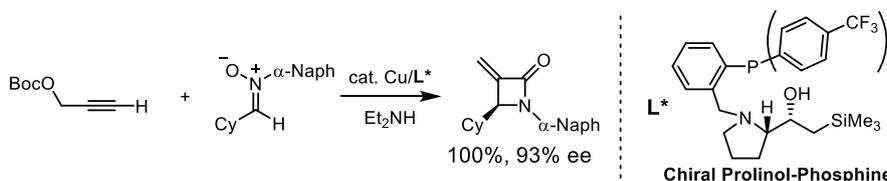
【ポリスチレン架橋ホスフィン配位子の開発と触媒反応：論文 10,12】

固相担体上で活性サイトを孤立化させて高活性金属種を発生させる戦略のもと、高電子供与能を特徴とするポリスチレン架橋トリシクロヘキシルホスフィンを合成した。これが塩化アリールの Pd 触媒クロスカップリングで、以前に合成したトリフェニルホスフィン型高分子配位子よりも優れた性能を示した。また、ポリスチレン架橋ビスホスフィンの適用拡大を進めるなかで、アルキルリチウムと塩化アリールの Ni 触媒クロスカップリングが高効率に行進することを見出した。



【キラルプロリノール-ホスフィン-Cu 触媒による高立体選択的反応：論文 6,11】

キラルプロリノール-ホスフィン-Cu 触媒による高エナンチオ選択的反応を開発した。 α -アルキリデン β ラクタムの合成においては、生成物の二重結合を足掛かりとして種々の変換反応を行い、多様なキラル β ラクタム合成のプラットフォームとして有用であることを示した。



A. 原著論文

1. 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).
2. Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Fluorides with Primary Amines
T. Harada, Y. Ueda, T. Iwai, M. Sawamura
Chem. Commun., Vol. 54, 1718–1721 (2018).
3. Synthesis, Properties, and Catalytic Application of a Triptycene-Type Borate-Phosphine Ligand
S. Konishi, T. Iwai, and M. Sawamura
Organometallics, Vol. 37, 1876–1883 (2018).
4. Phosphine-Catalyzed *Anti*-Carboboration of Alkynoates with 9-BBN-Based 1,1-Diborylalkanes: Synthesis and Use of Multi-Substituted γ -Borylallylboranes
A. Yamazaki, K. Nagao, T. Iwai, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 57, 3196–3199 (2018).
5. Copper-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Alkylboron Allylic Alkylation
K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Chem. Lett. Vol. 47, 632–635 (2018).
6. Enantiocontrol by Assembled Attractive Interactions in Copper-catalyzed Asymmetric Direct Alkynylation of α -Ketoesters with Terminal Alkynes: OH \cdots O/ sp^3 -CH \cdots 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).
7. Phosphine-Catalyzed *Anti*-Hydroboration of Internal Alkynes
K. Nagao, A. Yamazaki, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Org. Lett. Vol. 20, 1861–1865 (2018).
8. Palladium-Catalyzed Asymmetric C(sp^3)-H Allylation of 2-Alkylpyridines
R. Murakami, K. Sano, T. Iwai, T. Taniguchi, K. Monde, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 57, 9465–9469 (2018).
9. *P,P,P',P'*-Tetraethynylated Bisphosphine and P-C-P Pincer Ligands with Bulky End Caps: Synthesis, Coordination Properties and Application to Platinum-Catalyzed 1,8-Enyne Cycloisomerization
T. Iwai, K. Shibaike, and M. Sawamura
Chem. Lett., Vol. 47, 1162–1164 (2018).
10. A Polystyrene-Cross-Linking Tricyclohexylphosphine: Synthesis, Characterization and Applications to Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides
J. Arashima, T. Iwai, and M. Sawamura
Chem. Asian J., Vol. 14, 411–415 (2019).

11. Asymmetric Synthesis of α -Alkylidene- β -Lactams through Copper Catalysis with a Prolinol-Phosphine Chiral Ligand
K. Imai, Y. Takayama, H. Murayama, H. Ohmiya, Y. Shimizu, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 21, 1717–1721 (2019).
12. Heterogeneous Nickel-Catalyzed Cross-Coupling between Aryl Chlorides and Alkylolithiums Using a Polystyrene-Cross-Linking Bisphosphine Ligand
Y. Yamazaki, N. Arima, T. Iwai, and M. Sawamura
Adv. Synth. Catal., Vol. 361, 2250–2254 (2019).
13. Nickel-Copper-Catalyzed Hydroacylation of Vinylarenes with Acyl Fluorides and Hydrosilanes
Y. Ueda, T. Iwai, and M. Sawamura
Chem. Eur. J., Vol. 25, 9410–9414 (2019).
14. Iridium-catalyzed Asymmetric Borylation of Unactivated Methylene C(sp³)-H Bonds
R. L. Reyes, T. Iwai, S. Maeda, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 6817–6821 (2019).
15. Nickel-Catalyzed Decarboxylation of Aryl Carbamates for Converting Phenols into Aromatic Amines
A. Nishizawa, T. Takahira, K. Yasui, H. Fujimoto, T. Iwai, M. Sawamura, N. Chatani, and M. Tobisu
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 7261–7265 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. 固体表面を利用した配位子設計：活性サイトの孤立化に基づく高活性金属錯体触媒の開発
岩井 智弘, 澤村 正也
触媒技術の動向と展望 2019, 触媒学会 (編), pp. 113-123 (2019).

D. 招待講演

1. 固定化ホスフィンと遷移金属による触媒デザイン
澤村 正也
第7回 JACI/GSC シンポジウム, 2018.6.14–15, 神戸.
2. New Concepts from Ligand Design
Masaya Sawamura
Lectureship tour at National Ciao Tung University, 2018.6.19, Hsinchu, Taiwan.
3. New Concepts from Ligand Design
Masaya Sawamura
Lectureship tour at National Tsing Hua University, 2018.6.19, Hsinchu, Taiwan.

4. New Concepts from Ligand Design
Masaya Sawamura
Lectureship tour at National Taitung University, 2018.6.21, Taitung, Taiwan.
5. Catalytic Asymmetric Borylation of Unactivated Methylene C–H Bonds
Ronald L. Reyes, Tomohiro Iwai, and Masaya Sawamura
The 28th International Conference on Organometallic Chemistry, 2018.7.15-20, Florence, Italy.
6. 配位子設計と有機金属触媒反応の開拓
澤村 正也
室蘭工業大学 平成 30 年度博士後期課程 「イノベーション特論(特別講演)」, 2018.8.3, 室蘭.
7. Catalyst Design with Solid-supported Ligands and Metals
澤村 正也
沖縄科学技術大学院大学 研究セミナー, 2018.8.21, 沖縄.
8. Iridium-Catalyzed Asymmetric Borylation of Methylene C–H Bonds
Ronald L. Reyes, Tomohiro Iwai, Satoshi Maeda, and Masaya Sawamura
The 4th International Symposium on C-H Activation (ISCHA4), 2018.8.30-9.2, Yokohama.
9. 高分子ゲルによる触媒デザイン
澤村 正也
第 67 回高分子討論会, 2018.9.12-14, 札幌.
10. 配位子づくりに魅せられて ; 金属錯体反応場の精密設計に基づく触媒機能の創出
岩井 智弘
平成 30 年度第 1 回有機金属若手研究者の会, 2018.9.18, 京都.
11. C–H 不斉変換触媒の開発
澤村 正也
第 122 回触媒討論会, 2018.9.26–28, 函館.
12. 触媒のチカラを引き出す配位子設計と反応開発
澤村 正也
第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018, 2018.10.23–25, 東京.
13. Catalytic Enantioselective Borylation of Unactivated Methylene C–H Bonds
Masaya Sawamura
The Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, 2018.10.29–31, National University of Singapore, Singapore.
14. Catalytic Enantioselective Borylation of Unactivated Methylene C–H Bonds
Ronald L. Reyes, Tomohiro Iwai, Satoshi Maeda, and Masaya Sawamura
The 13th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-13), 2018.11.1–4, Chulabhorn Convention Center, Bangkok, Thailand.

15. 触媒の特性を活かした化学選択的反応の開発
清水 洋平
若手研究者のための有機化学札幌セミナー, 2018.11.8, 札幌.
16. 不斉触媒反応と非共有結合相互作用
澤村 正也
大塚創薬化学シンポジウム 2018, 2018.11.20–21, 徳島.
17. Catalytic Asymmetric Borylation of Unactivated Methylene C–H Bonds
Masaya Sawamura
第6回日英触媒的不斉合成シンポジウム, 2018.11.28–29, 福岡.
18. Heterogeneous and Homogeneous Metal-catalyzed C–H Borylation Reactions
Masaya Sawamura
Lecture at Rovira i Virgili University, 2018.12.13–14, Tarragona, Spain.
19. 配位子設計のおもしろさ
澤村 正也
日本薬学会東海支部特別講演会, 2019.1.16, 岐阜.
20. Enantioselective Borylation of Unactivated C(sp³)–H Bonds
Masaya Sawamura
The Hokkaido University & Peking University Joint Symposium, 2019.1.21–22, Sapporo.
21. 触媒の可能性を拓く反応場デザイン
岩井 智弘
第86回フロンティア材料研究所講演会「高機能材料・触媒による反応場制御」, 2019.1.24, 横浜.
22. Non-covalent Interactions in Enantioselective Transformations
Masaya Sawamura
Lecture at The Chinese University of Hong Kong (CUHK), 2019.1.24, Hong Kong, China.
23. Non-covalent Interactions in Enantioselective Transformations
Masaya Sawamura
Lecture at The Southern University of Science & Technology (SUSTech), 2019.1.25, Shenzhen, China.
24. 炭素-炭素結合形成不斉銅触媒反応の開発
澤村 正也
2019年度有機合成化学協会総会, 2019.2.14, 東京.
25. Non-covalent Interactions in Our Studies on Asymmetric Transition Metal Catalysis
Masaya Sawamura
3rd Workshop of SPP 1807: Central of London dispersion interactions in molecular chemistry, 2019.2.25–26, Erlangen, Germany.

26. 触媒の特性を活かした化学選択的反応の開発

清水 洋平

日本薬学会第139年会, 2019.3.20-23, 千葉.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

澤村 正也

基盤研究 (A) (代表):

「配位子設計を基盤とするC-H結合不斉変換反応の開発」

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」

東ソー・ファインケム株式会社共同研究 (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」

若手研究 (代表):

「触媒的カルボン酸 α 位ラジカル生成法の開発」

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」

Arteaga Arteaga Fernando

笹川科学研究助成 (代表):

「バイメタリック共同触媒による不斉(アリル-アリル)クロスカップリング反応の開発」

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」

張 徳良

特別研究員奨励費 (代表):

「ヘテロ環C(s p³)-H活性化に基づく新規触媒反応の開発」

F. 受賞関係

澤村 正也

有機合成化学協会賞 (2019.2.14)

「炭素-炭素結合形成不斉銅触媒反応の開発」

清水 洋平

日本薬学会奨励賞 (2019.3.20)

「触媒の特性を活かした化学選択的反応の開発」

Ronald L. Reyes

第30回万有札幌シンポジウム ポスター賞 (2018.7.7)

「Catalytic Enantioselective Borylation of Methylene C-H Bonds」

游 震生

The 6th International Symposium on AMBITIOUS LEADER'S PROGRAM Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science, Best Poster Award (2018.10.30)

「A Host Material for Deep-Blue Electrophosphorescence Based on a Cuprous Metal-Organic Framework」

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

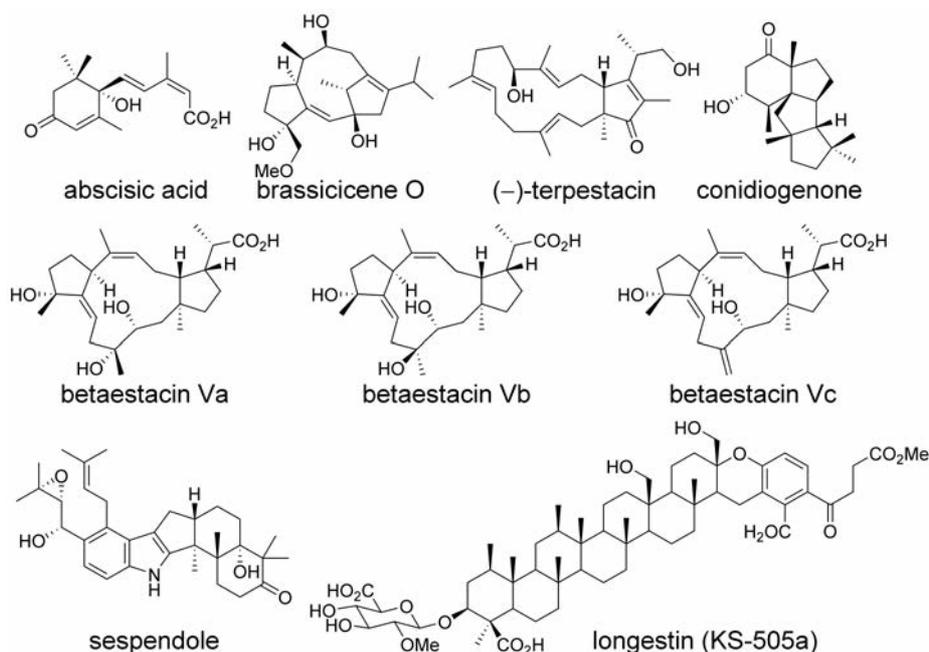
助教 尾崎 太郎

(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んして合成されるか(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が生産する生物活性物質の生合成研究を進めてきた。2018年度の特筆すべき成果として、灰色カビ病菌が生産するセスキテルペンで、植物ホルモンの一種でもあるアブシジン酸 (ABA) の生合成が挙げられる (*J. Am. Chem. Soc.* **2018**)。本研究では、糸状菌における ABA 生合成を特徴づける C15 骨格の構築が、既存の酵素とは相同性を示さない新奇テルペン合成酵素 ABA3 によって触媒されることを見出し、その特異な環化機構を解明した。本研究成果は学術誌への掲載を契機として、プレスリリースや解説記事、学会トピックス賞への選出など広く注目を集めた。また、植物病原菌が宿主植物に感染する際に転写活性化させる遺伝子群に着目したゲノムマイニングを行い、新規化合物の同定も試みた。結果として、生合成遺伝子の異種発現によって新規テルペンである betaestacin 類や brassicene O などを同定した。この他にも、血管新生抑制物質 terpestacin や分生子誘導物質 conidiogenone、マクロファージ泡沫化阻害剤 sespandole の異種生産にも成功するとともに、計算化学を適用して糸状菌セスタテルペンの骨格合成機構の解明を行うなどの展開も行った。糸状菌代謝産物に加えて、放線菌の代謝産物に関する研究も継続している。2018年度は特異なテトラテルペンとして知られる longestin の生合成を検討し、類を見ない鎖状中間体のメチル化を経由する初期段階を明らかにした (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**)。



A. 原著論文

1. Unveiling Biosynthesis of the Phytohormone Abscisic Acid in Fungi: Unprecedented Mechanism of Core Scaffold Formation Catalyzed by an Unusual Sesquiterpene Synthase.
J. Takino, T. Kozaki, Y. Sato, C. Liu, T. Ozaki, A. Minami, H. Oikawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 140, 12392–12395 (2018).
2. Enzymatic Formation of a Skipped Methyl-substituted Octaprenyl Side Chain of Longestin (KS-505a): Involvement of homo-IPP as a Common Extender Unit.
T. Ozaki, S. S. Shinde, L. Gao, R. Okuizumi, C. Liu, Y. Ogasawara, X. Lei, T. Dairi, A. Minami, H. Oikawa
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 57, 6629–6632 (2018).
3. Heterologous Biosynthesis of Fungal Indole Sesquiterpene Suspendole.
K. Kudo, C. Liu, T. Matsumoto, A. Minami, T. Ozaki, H. Toshima, K. Gomi, H. Oikawa
ChemBioChem, Vol. 19, 1492–1497 (2018).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. Total Biosynthesis of Antiangiogenic Agent (–)-Terpestacin by Artificial Reconstitution of the Biosynthetic Machinery in *Aspergillus oryzae*.
K. Narita, A. Minami, T. Ozaki, C. Liu, M. Kodama, H. Oikawa
J. Org. Chem., Vol. 83, 7042–7048 (2018).
8. Design and De Novo Synthesis of 6-Aza-artemisinins.
K. R. Bonepally, T. Hiruma, H. Mizoguchi, K. Ochiai, S. Suzuki, H. Oikawa, A. Ishiyama, R. Hokari, M. Iwatsuki, K. Otaguro, S. Ōmura, H. Oguri
Org. Lett., Vol. 20, 4667–4671 (2018).

9. Total Biosynthesis of Brassicicenes: Identification of a Key Enzyme for Skeletal Diversification.
A. Tazawa, Y. Ye, T. Ozaki, C. Liu, Y. Ogasawara, T. Dairi, Y. Higuchi, N. Kato, K. Gomi, A. Minami, H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 20, 6178–6182 (2018).
10. Chemo-enzymatic Total Syntheses of Jorunnamycin A, SaframycinA, and N-Fmoc Saframycin Y3.
R. Tanifuji, K. Koketsu, M. Takakura, R. Asano, A. Minami, H. Oikawa, H. Oguri
J. Am. Chem. Soc., Vol. 140, 10705–10709 (2018).
11. Biosynthetic Study of Conidiation-inducing Factor Conidiogenone: Heterologous Production and Cyclization Mechanism of a Key Bifunctional Diterpene Synthase.
T. Shiina, K. Nakagawa, Y. Fujisaki, T. Ozaki, C. Liu, T. Toyomasu, M. Hashimoto, H. Koshino, A. Minami, H. Kawaide, H. Oikawa
Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol. 83, 192–201 (2019).
12. Heterologous Production of Asperipin-2a: Proposal for Sequential Oxidative Macrocyclization by a Fungi-specific DUF3328 Oxidase.
Y. Ye, T. Ozaki, M. Umemura, C. Liu, A. Minami, H. Oikawa
Org. Biomol. Chem., Vol. 17, 39–43 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. ゲノム情報を用いた C20/C25 テルペン環化酵素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) .
2. Cyclopentane Forming Di-/Sesterterpene Synthases: Widely Distributed Enzymes in Bacteria, Fungi and Plants.
A. Minami, T. Ozaki, C. Liu, H. Oikawa
Nat. Prod. Rep., Vol. 35, 1330–1346 (2018).
3. 糸状菌による植物ホルモンアブシジン酸の生合成・新奇的な環化酵素の発見
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.77, No.2, 136–138 (2019) .

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

1. Biosynthetic study of highly elaborated terpenoids
Hideaki Oikawa
The 1st Mini-symposium: Frontiers in Terpenoids Biosynthesis, Wuhan 2018, 2018.5.22, Wuhan, China.
2. 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4回公開シンポジウム, 2018.5.26, 札幌.
3. 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
尾崎 太郎
新学術領域研究「生合成リデザイン」第4回公開シンポジウム, 2018.5.27, 札幌.
4. Studies on the biosynthesis of terpenoids from fungal phytopathogens.
Taro Ozaki
The 3rd A3 foresight symposium on Chemical & Synthetic Biology of Natural Products, 2018.7.9–12, Sapporo, Japan.
5. Unique enzymes in the biosynthesis of terpenoids
Atsushi Minami, Taro Ozaki, Hideaki Oikawa
1st German-Japanese Joint Symposium on Natural Product Biosynthesis, 2018.9.6–9.7, Universität Bonn, Germany.
6. Construction of focused library of structurally related fungal metabolites using genome mining
Hideaki Oikawa
The Third A3 Roundtable Meeting on Chemical Probe Research Hub, 2018.10.31–11.3, Jeju-do, Korea.
7. Unusual reaction mechanism found in microbial terpenoid biosyntheses
Hideaki Oikawa
2nd China-Japan Joint Symposium on Natural Product Biosynthesis, 2019.1.14–1.15, Guangzhou, China.
8. 生合成マシナリー再構築による生理活性物質の生産と多様性創出機構の解明
及川 英秋
日本農芸化学会 2019 年度大会 授賞式, 2019.3.25, 東京.
9. 麹菌異種発現系を用いた生理活性天然物の合成とその応用展開への展望
及川 英秋
発酵微生物学寄附講座開設記念シンポジウム, 2019.4.18, 仙台.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

及川 英秋

ロバスト農林水産工学研究プログラム (代表) :
「植物ホルモンアブシジン酸の大量合成法の開発とその利用」

南 篤志

基盤研究 (B) (代表) :
「テルペン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 (代表) :
「医薬品リードとなるキノコ由来テルペン類天然物の汎用的な生産法の開発」

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」

鵜飼孝大

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

日本農芸化学会賞 (2019.3.25)
「生合成マシナリー再構築による生理活性物質の生産と多様性創出機構の解明」

瀧野 純矢、小崎 拓登、佐藤 芳郎、劉 成偉、尾崎 太郎、南 篤志、及川 英秋

日本農芸化学会 2019 年度大会トピックス賞 (2019.3.26)
「植物ホルモン Abscisic Acid の生合成における新規環化酵素の機能解析-1-」

生物化学研究室

(現教員)

教授 坂口 和靖

助教 鎌田 瑠泉

(旧教員)

特任准教授 今川 敏明 (平成31年3月定年退職)

(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、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、p53 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、他のファミリーとのヘテロ多量体形成、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。



図1 p53 四量体形成ドメイン

【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。

また当研究室では、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 が好中球の食食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おり、PPM1D が RNA スプライシングに関与している可能性を見出している。

さらに、PPM1 ファミリーの基質認識機構の解明および PPM1 ファミリーにおける新規な特異的基質同定法の開発および機能調節因子の探索を実施している。

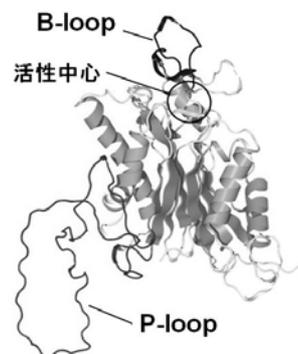


図2 PPM1D 触媒ドメインのモデリング構造

A. 原著論文

1. Interferon stimulation creates chromatin marks and establishes transcriptional memory
R. Kamada, W. Yang, Y. Zhang, M.C. Patel, Y. Yang, R. Ouda, A. Dey, Y. Wakabayashi, K. Sakaguchi, T. Fujita, T. Tamura, J. Zhu, and K. Ozato
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol. 115, E9162-E9171 (2018).
2. Inhibition of protein phosphatase PPM1D enhances retinoic acid-induced differentiation in human embryonic carcinoma cell line
S. Ogasawara, Y. Chuman, T. Michiba, R. Kamada, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
J. Biochem., Vol. 165, 471-477 (2018).
3. Mutant p53-Expressing Cells Undergo Necroptosis via Cell Competition with the Neighboring Normal Epithelial Cells
H. Watanabe, K. Ishibashi, H. Mano, S. Kitamoto, N. Sato, K. Hoshiba, M. Kato, F. Matsuzawa, Y. Takeuchi, T. Shirai, S. Ishikawa, Y. Morioka, T. Imagawa, K. Sakaguchi, S. Yonezawa, S. Kon, and Y. Fujita
Cell Rep., Vol. 23, 3721-3729 (2018).
4. Inhibition of lipid droplet formation by Ser/Thr protein phosphatase PPM1D inhibitor, SL-176
R. Kamada, N. Kimura, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi
PLoS One., Vol. 14, e0212682 (2019).

B. 総説・解説・その他

5. Synergic Strategies for the Enhanced Self-Assembly of Biomaterialization Peptides for the Synthesis of Functional Nanomaterials
J.I.B. Janairo, T. Sakaguchi, K. Mine, R. Kamada, and K. Sakaguchi
Protein Pept. Lett., Vol. 25, 4-14 (2018).

D. 招待講演

1. Evolution of Tetramer Formation in Tumor Suppressor Protein p53 Family
Kazuyasu Sakaguchi
The 17th Akabori Conference, 2018.9.2-2-5, Lindau, Germany.
2. PPM1D/Wip1 Phosphatase as a target for drug development
Kazuyasu Sakaguchi
German Japanese Workshop on Frontiers in Phosphatase Research and Drug Development, 2018.10.22, Tokyo, Japan.
3. Structure Evolution of Tetramer Formation in p53/p63/p73 Family
Kazuyasu Sakaguchi
10th International Peptide Symposium, 2018.12.3-7, Kyoto, Japan.
4. PPM1D/Wip1 Phosphatase as a Target for Drug Development

Kazuyasu Sakaguchi

Hokkaido University & Peking University Joint Symposium 2019, 2019.1.21-22, Sapporo, Japan.

5. 脂肪滴形成・融合・分解の制御機構解明を目指した新規蛍光プローブの開発
鎌田 瑠泉
豊田理研異分野若手交流会, 2018.7.28-29, Aichi, Japan.
6. Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D の新規機能の解明
鎌田 瑠泉
第 50 回若手ペプチド夏の勉強会, 2018.8.5-7, Shizuoka, Japan.
7. Interferon Stimulation Creates Chromatin Marks and Establishes Transcriptional Memory
Rui Kamada
第 4 回北大部局横断シンポジウム, 2019.1.25, Sapporo, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

坂口 和靖

平成 30 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」

2018 年度日本応用酵素協会 酵素研究助成 (代表):

「癌抑制タンパク質 p53 誘導性ホスファターゼによる脂肪分化・脂肪滴形成制御機構の解明」

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」

豊田理化学研究所 豊田理研スカラー研究助成金 (代表):

「脂肪滴形成・融合・分解の制御機構解明を目指した新規蛍光プローブの開発」

工藤 風樹

平成 30 年度特別研究員奨励費 (代表):

「PPM1D ホスファターゼによる好中球分化・成熟における新規多重制御機構の解明」

中川 夏美

平成 30 年度特別研究員奨励費 (代表):

「多量体形成タンパク質における構造・安定性および機能制御」

F. 受賞関係

工藤 風樹

日本生化学会第 55 回北海道支部例会 優秀講演賞(2018.7.13)
「プロテインホスファターゼ PPM1D の好中球分化における新規機能探索」

鶴岡 樹

日本生化学会第 55 回北海道支部例会 優秀ポスター賞(2018.7.13)
「シングルセル解析による癌抑制タンパク質 p53 を介した細胞ストレス応答多様性解析」

工藤 風樹

第 91 回日本生化学会大会 若手優秀発表賞(2018.9.26)
「Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D の急性骨髄性白血病細胞分化・成熟における新規機能」

工藤 風樹

10th International Peptide Symposium/第 55 回ペプチド討論会 Travel Award(2018.12.7)
「Protein Phosphatase PPM1D Function on Neutrophil Development and Identifying its Novel Substrate」

伊藤 祥吾

10th International Peptide Symposium/第 55 回ペプチド討論会 ポスター賞(2018.12.7)
「Effect of Nucleophosmin Phosphorylation and Oligomerization on Abnormal Nucleolar Formation in PPM1D-hyperactivated Tumors」

鎌田 瑠泉

第 4 回北大・部局横断シンポジウム 口頭発表賞 第 1 位(2019.1.25)
「自然免疫を担うインターフェロン経路に見られる転写記憶とその制御機構解明」

伊藤 祥吾

第 4 回北大・部局横断シンポジウム ポスター発表賞(2019.1.25)
「Regulation of Nucleophosmin oligomerization by Ser/Thr phosphatase PPM1D for nucleolar formation」

生物有機化学研究室

(現教員)

教授 村上 洋太
准教授 高橋 正行
助教 高畑 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DNAとヒストンを初めとするタンパク質からなる高度に凝縮した構造で、遺伝情報発現の抑制や染色体の維持にかかわる重要な高次クロマチン構造である。我々はモデル生物である分裂酵母を用いてヘテロクロマチン形成、維持の解析を進めている。その中でヘテロクロマチン除去機能をもつEpe1が、N末領域に転写活性化ドメインをもち、このドメインを使って異所的なヘテロクロマチン形成を積極的に抑制する事を見いだした(図1)。これは、ゲノム全体のヘテロクロマチン制御を考える上で重要な知見である。さらに、ヘテロクロマチン形成においてRNAポリメラーゼIIの転写速度制御がヘテロクロマチン形成を制御するという、新しい制御機構を明らかにした。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】 非筋細胞ミオシンII(NMII)は細胞質分裂過程の収縮環形成や細胞表層の張力維持において中心的な役割を果たしている。我々は、NMIIアイソフォーム特異的のロックアウト細胞を用いた解析により、NMIIAは分裂溝収縮を加速させNMIIBは減速させる機能を持つこと、さらに、NMIIAが細胞表層の張力の維持を通じて極領域での適切なblebbingを可能にすることを明らかにした。また、2光子顕微鏡を用いて、細胞質分裂時に収縮環がリング状に収縮する様子を3次元的に捉えることに成功した(図2)。

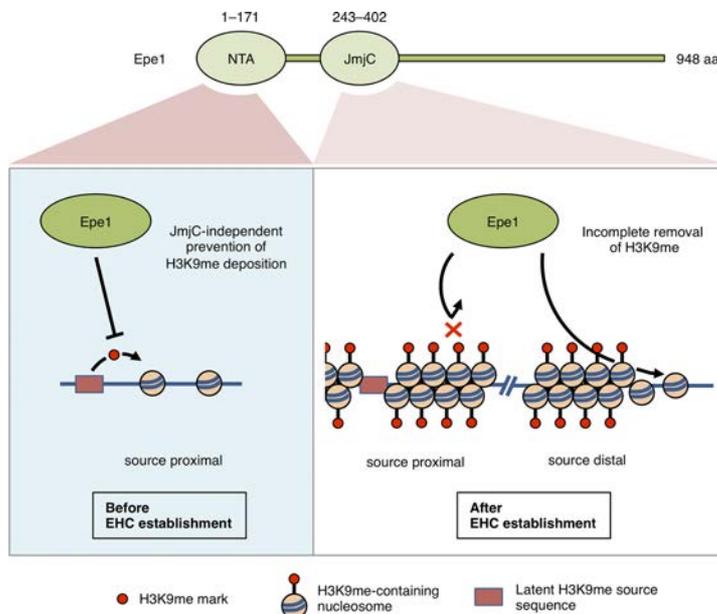


図1 Epe1は2つの異なる機構でヘテロクロマチンを制御する

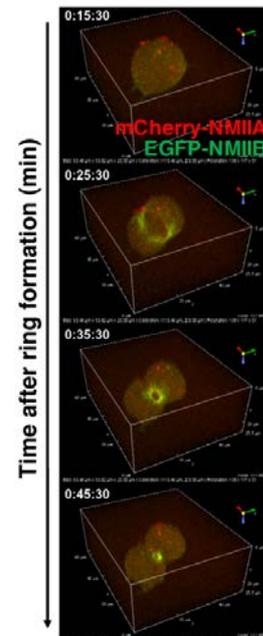


図2 2光子顕微鏡による収縮環の収縮の3Dライブイメージング

A. 原著論文

1. Sfh1, an essential component of the RSC chromatin remodeling complex, maintains genome integrity in fission yeast
N. Kotomura, S. Tsunemine, M. Kuragano, T. Asanuma, H. Nakagawa, K. Tanaka, and Y. Murakami
Genes Cells, Vol. 23, 738-752 (2018).
2. RNAi-dependent heterochromatin assembly in fission yeast *Schizosaccharomyces pombe* requires heat-shock molecular chaperones Hsp90 and Mas5
K. Okazaki, H. Kato, T. Iida, K. Shinmyozu, J-I. Nakayama, Y. Murakami, and T. Urano
Epigenetics Chromatin, Vol. 11, 26 (2018).
3. 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).
4. 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).
5. Regulation of ectopic heterochromatin-mediated epigenetic diversification by the JmjC family protein Epe1
M. Sorida, T. Hirauchi, H. Ishizaki, W. Kaito, A. Shimada, C. Mori, Y. Chikashige, Y. Hiraoka, Y. Suzuki, Y. Ohkawa, H. Kato, S. Takahata, and Y. Murakami
PLoS Genet., Vol. 15, e1008129 (2019).
6. Heterochromatin suppresses gross chromosomal rearrangements at centromeres by repressing Tfs1/TFIIS-dependent transcription
A. K. Okita, F. Zafar, J. Su, D. Weerasekara, T. Kajitani, T. S. Takahashi, H. Kimura, Y. Murakami, H. Masukata, and T. Nakagawa
Commun. Biol. Vol. 2, 17 (2019).
7. Transcriptional activation is weakened when Taf1p N-terminal domain 1 is substituted with its *Drosophila* counterpart in yeast TFIIDK
K. Kasahara, S. Takahata, and T. Kokubo
Genes Genet. Syst., Vol. 94, 51-59 (2019).
8. Differential contributions of nonmuscle myosin IIA and IIB to cytokinesis in human immortalized fibroblasts
K. Yamamoto, K. Otomo, T. Nemoto, S. Ishihara, H. Haga, A. Nagasaki, Y. Murakami, and M. Takahashi
Exp. Cell Res., Vol. 376, 67-76 (2019).
9. Substrate selectivity and its mechanistic insight of the photo-responsive non-nucleoside

triphosphate for myosin and kinesin

Md. J. Islam, K. Matsuo, H. M. Menezes, M. Takahashi, H. Nakagawa, A. Kakugo, K. Sada, and N. Tamaoki

Org. Biomol., Chem., Vol, 7, 53-65 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. Phosphorylation of repressive histone code readers by casein kinase 2 plays diverse roles in heterochromatin regulation

Y. Murakami

J. Biochem., Vol, 166, 3-6 (2019).

D. 招待講演

1. 細胞を動かすタンパク質

高橋正行

平成 30 年度札幌新川高等学校上級学校セミナー, 2018.11.7, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

村上 洋太

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「転写・クロマチン制御に関する non-coding RNA の網羅的探索」

高橋 正行

基盤研究 (C) (代表) :

「正常線維芽細胞の強固な方向持続的遊走を可能にする分子基盤」

研究助成 (物質・デバイス領域共同研究拠点、基盤共同研究) :

「2光子顕微鏡による細胞内での非筋細胞ミオシン II の3次元動態の解析」

高畑 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

山本 啓

ABiS イメージングコンテスト 2018 入選 (2018.11.28)

「多点走査型 2 光子顕微鏡を用いた細胞質分裂過程の表層で生じる張力のイメージング」

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天然資源有効利用のための触媒反応開発に取り組んでいる。2018年度の主な成果を下記に示す。

【木質および海洋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、木質バイオマスの主成分であるセルロースを加水分解する固体触媒となること、その炭素触媒が木質自身から合成できることを我々はすでに報告している。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セミバッチ式のフローシステムに導入して水中で加熱処理すると、プレバイオティクスとして期待される β -1,4-グルカンが高収率で得られた (図1)。

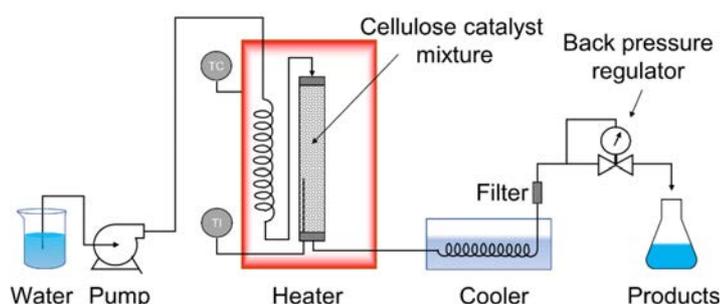


図1 セミバッチ流通反応装置を利用したカーボン触媒によるセロオリゴ糖の生産システム

また、最大の海洋バイオマスであるキチンの利用に取り組んでいる。キチンは *N*-アセチルグルコサミン(NAG)ユニットからなる高分子であり、再生可能炭素資源であるだけでなく窒素も含んでいる。我々は NAG の C-C 結合をレトロアルドール反応により位置選択的に切断し、有価物であるモノエタノールアミンとグリシンの *N*-アセチル保護体を得ることに成功した。

【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、低温での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可能であり、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。速度論、赤外分光法、DFT 計算を組み合わせた反応機構の検討を行っており、メソポーラスシリカと白金の組み合わせが優れた触媒活性を発現させる理由を解明したいと考えている。



図2 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

そのほかに、メタンの部分酸化触媒系の開発に取り組んでおり、ゼオライト上に調製した微量ロジウム添加コバルト触媒が高い活性を示すことを見出した。

A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. Cellulose Depolymerization over Heterogeneous Catalysts
A. Shrotri, H. Kobayashi, and A. Fukuoka
Acc. Chem. Res., Vol. 51, 761-768 (2018).
6. Aerobic Oxidation of HMF-Cyclic Acetal Enables Selective FDCA Formation with CeO₂-Supported Au Catalyst
M. Kim, Y. Su, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 57, 8235-8239 (2018).
7. Unraveling the structural properties and reactivity trends of Cu-Ni bimetallic nanoalloy catalysts for biomass-derived levulinic acid hydrogenation
S. Pendem, I. Mondal, A. Shrotri, B. S. Rao, N. Lingaiah, J. Mondal
Sustainable Energy Fuels, Vol. 2, 1516-1529 (2018).
8. Carbohydrates to Methyl Lactate by Acid-Base Bifunctional γ -Al₂O₃
S. Yamaguchi, M. Yabushita, M. Kim, J. Hirayama, K. Motokura, A. Fukuoka, K. Nakajima
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 6, 8113-8117 (2018).
9. Low Temperature Oxidation of Trace Ethylene over Pt Nanoparticles Supported on Hydrophobic Mesoporous Silica
S. Satter, J. Hirayama, K. Nakajima, A. Fukuoka
Chem. Lett., Vol. 47, 1000-1002 (2018).

10. Trace mono-atomically dispersed rhodium on zeolite-supported cobalt catalyst for the efficient methane oxidation
Y. Hou, S. Nagamatsu, K. Asakura, A. Fukuoka, H. Kobayashi
Commun. Chem., Vol. 1, 41 (7 pages) (2018).
11. Oxidation of Trace Ethylene at 0 °C over Platinum Nanoparticles Supported on Silica
S. S. Satter, T. Yokoya, J. Hirayama, K. Nakajima, A. Fukuoka
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 6, 11480-11486 (2018).
12. Conversion of *N*-Acetylglucosamine to Protected Amino Acid over Ru/C Catalyst
K. Techikawara, H. Kobayashi, A. Fukuoka
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 6, 12411-12418 (2018).
13. Silica Support-Enhanced Pd-Catalyzed Allylation using Allylic Alcohols
K. Motokura, M. Ikeda, M. Kim, K. Nakajima, S. Kawashima, M. Nambo, W.-J. Chun, S. Tanaka
ChemCatChem, Vol. 10, 4084-4089 (2018).
14. A density functional theory study of the mechanism of direct glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural on anatase titania
G. Li, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, K. Nakajima
ChemCatChem, Vol. 10, 4536-4544 (2018).
15. Selective Sequestration of Aromatics from Aqueous Mixtures with Sugars by Hydrophobic Molecular Calixarene Cavities Grafted on Silica
M. Yabushita, N. A. Grosso-Giordano, A. Fukuoka, A. Katz
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 10, 39670-39678 (2018).
16. Soluble Cello-oligosaccharides Produced by Carbon Catalyzed Hydrolysis of Cellulose
P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol. 12, 2576-2580 (2019).
17. Selective Glucose-to-Fructose Isomerization in Ethanol Catalyzed by Hydrotalcites
M. Yabushita, N. Shibayama, K. Nakajima, A. Fukuoka
ACS Catal., Vol. 9, 2101-2109 (2019).
18. Effects of 2,5-furanylene sulfides in polymer main chains on polymer physical properties
A. B. Ihsan, Y. Tawara, S. Goto, H. Kobayashi, K. Nakajima, A. Fukuoka, Y. Koyama
Polym. J., Vol. 51, 413-422 (2019).
19. An effective strategy for high-yield furan dicarboxylate production for biobased polyester applications
M. Kim, Y. Su, T. Aoshima, A. Fukuoka, E.J.M. Hensen, K. Nakajima
ACS Catal., Vol. 9, 4277-4285 (2019).

20. A DFT Mechanistic Study on the Complete Oxidation of Ethylene by Silica-Supported Pt Catalyst: C=C Activation via Ethylene Dioxide Intermediate
R. Miyazaki, N. Nakatani, S. V. Levchenko, T. Yokoya, K. Nakajima, K. Hara, A. Fukuoka, J. Hasegawa
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 12706-12715 (2019).
21. Adsorption mediated tandem acid catalyzed cellulose hydrolysis by ortho-substituted benzoic acids
D. P. De Chavez, M. Gao, H. Kobayashi, A. Fukuoka, J. Hasegawa
Mol. Catal., Vol. 475, 110459 (5 pages) (2019).

B. 総説・解説・その他

1. 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 (2018).
2. 固体触媒を用いたセルロース・キチンからの化学品合成
小林広和
触媒, Vol. 60, No. 4, 226-226 (2018).
3. ゼオライト担持金属触媒を用いたメタンの部分酸化による CO、H₂ 合成
小林広和, 福岡淳
クリーンエネルギー, Vol. 28, No. 1, 39-44 (2019).

D. 招待講演

1. 触媒によるバイオマス変換
福岡淳
第39回触媒学会若手会夏の研修会, 2018.8.1, 浜松.
2. New Strategy for Selective Production of Furan 2,5-dicarboxylic Acid from Concentrated HMF Solutions with CeO₂-supported Au Catalyst
K. Nakajima
TOCAT 8, 2018.8.7, Yokohama.
3. Smart Biomass Conversion Using Reusable and Highly Active Metal Oxide Catalysts
K. Nakajima
9th International Conference on Physics and Its Application, 2018.8.14, Solo, Indonesia.
4. モルデナイト担持金属触媒を用いたメタン部分酸化による H₂, CO 合成
小林広和
第122回触媒討論会, 2018.9.26, 函館.

5. 木質バイオマスを利用した循環糖化プロセス～バイオマス自らが触媒になり、有用資源になる
福岡淳
第8回CSJ化学フェスタ2018, 2018.10.24, 東京都特別区.
6. 触媒による非可食バイオマスの選択的分解
小林広和
多元物質科学研究所高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム, 2018.11.19, 仙台.
7. A new strategy for the production of furan dicarboxylic acid with ceria-supported gold nanoparticles
K. Nakajima
Seminar in National University of Singapore, 2018.11.20, Singapore.
8. Hydrolysis of cellulose by heterogeneous carbon catalysts
A. Fukuoka
7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2018.11.21, Singapore.
9. Catalytic Conversion of Biomass to Renewable Chemicals
A. Fukuoka
16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis, 2018.11.29, Kyoto.
10. Catalytic Conversion of Chitin to Chemicals
H. Kobayashi
The 14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium, 2018.12.7, Sapporo.
11. Depolymerization of cellulose by heterogeneous carbon catalysts
A. Fukuoka
The International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018, 2018.12.12, Bangkok, Thailand.
12. Catalytic conversion of cellulose and chitin into value-added chemicals
A. Fukuoka
ICAT-Cardiff Catalysis Institute Joint International Symposium on Catalysis, 2019.1.17, Cardiff, UK.
13. New Strategy for Selective Production of Furan 2,5-dicarboxylic Acid from Concentrated HMF Solutions with CeO₂-supported Au Catalyst
K. Nakajima
ICAT-Cardiff Catalysis Institute Joint International Symposium on Catalysis, 2019.1.17, Cardiff, UK.
14. ゼオライト担持ロジウム触媒を用いたメタンの酸化的改質反応
小林広和
平成30年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 2019.1.25, 東京都特別区.

15. Catalytic depolymerization of cellulose and chitin
A. Fukuoka
International Symposium on Heterogeneous Catalysis for Sustainable Energy and Chemical Production, 2019.2.4, Sapporo.
16. Smart HMF conversion to FDCA and its carboxylates with supported Au catalyst
K. Nakajima
International Symposium on Heterogeneous Catalysis for Sustainable Energy and Chemical Production, 2019.2.4, Sapporo.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4–2019.3)

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):

「炭素系触媒によるリグノセルロース分解」

北海道大学ロバスト, 農林水産工学研究プログラム (分担):

「稚内層珪質頁岩担持プラチナ触媒の作製と常温鮮度保持装置の大型・量産化に関する研究」

センター・オブ・イノベーションプログラム, 北海道大学 COI「食と健康の達人」(分担):

「保存技術による品質良い農産物および加工食品の創出」

中島 清隆

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」

科学研究費補助金・国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B)) (代表):

「材料科学および理論科学の融合による高性能なバイオマス変換用固体触媒の創生」

小林 広和

科学研究費補助金・基盤研究 (B) (代表):

「固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー」

内閣府戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「平衡制約脱却を目指した低温部分酸化型 CH₄ 改質プロセスの開発」(分担):

「メタン低温部分酸化用ゼオライト担持金属触媒の開発」

シュロトリ アビジット

日立北大ラボ第2回産学共同研究 (代表):

「Catalytic synthesis of human milk oligosaccharides from sugars」

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

准教授 宋 志毅

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、 π -スタック型高分子、ハイパーブ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 π 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。 π スタック型ポリマー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(図1)。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。

加えて、円偏光を用いたらせん合成にも成功しています。この手法により、キラルな試薬を用いることなく、光のキラリティーのみに基づいてポリフルオレン類等に可逆に左右のらせんを誘起することが可能です(図2)。

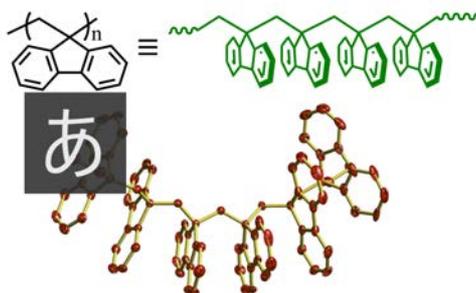


Fig. 1. Synthesis and structure of π -stacked polydibenzofulvene.

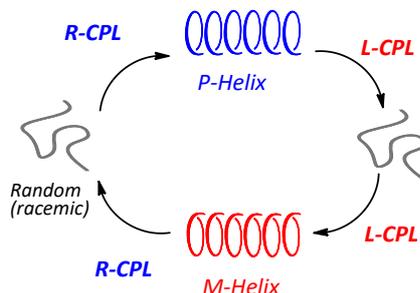


Fig. 2. Helix induction to polymer chain using circularly polarized light.

A. 原著論文

1. π -Stacked and unstacked aggregate formation of 3,3'-diethylthiatricarbocyanine iodide, a near-infrared dye. Wang, Y.; Wang, R.; Imai, Y.; Hara, N.; Wan, X.; Nakano, T. *New J. Chem.* 2018, 42 (18), 14713-14716.
2. T. Helix Induction to Polyfluorenes Using Circularly Polarized Light: Chirality Amplification, Phase-Selective Induction, and Anisotropic Emission. Wang, Y.; Harada, T.; Phuong, L. Q.; Kanemitsu, Y.; Nakano, *Macromolecules* 2018, 51 (17), 6865-6877.
3. Temperature-dependent UV absorption of biphenyl based on intra-molecular rotation investigated within a combined experimental and TD-DFT approach. Pietropaolo, A.; Cozza, C.; Zhang, Z.; Nakano, T. *Liq. Cryst.* 2018, 1-6.
4. Cationic polymerization of dibenzofulvene leading to a π -stacked polymer. Nageh, H.; Wang, Y.; Nakano, T. *Polymer* 2018, 144, 51-56.
5. Free-Radical Copolymerization of Dibenzofulvene with (Meth) acrylates Leading to π -Stacked Copolymers. Luo, J.; Wang, Y.; Nakano, T. *Polymers* (20734360) 2018, 10 (6).

D. 招待講演

1. Chirality Induction to Polymers and Oligomers Using Circularly Polarized Light through Enantiomer-Selective Photo Excitation
Tamaki Nakano
17th International Conference on Industrial Chemistry & Water Treatment, 2018.5.22, Hilton New York JFK Airport Hotel, New York, USA.
2. Chirality of Polymers and Molecules in Excited States
Tamaki Nakano
Molecular Chirality Asia (MCA Asia 2018), 2018.7.4, Qihang Symposium Center, Harbin Engineering University Harbin, P. R. China.
3. Synthesis, Structure and Properties of Polymers Bearing Accumulated Pyridyl Groups as Macromolecular Ligands for Catalysis
Tamaki Nakano
14th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science, 2018.9.5, University of Mons, Salle des Conseils, 'De Vinci' building, Avenue Maistriau, Mons, Belgium.
4. Design and Synthesis of Chiral Polymers Emitting Efficient Circularly Polarized Light as OLED Materials.
Tamaki Nakano
10th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-X): Synthesis, Characterization, and Applications, 2018.10.24, Fragrant Hill Hotel, Beijing, P. R. China

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

中野 環

ポリウレタン国際技術振興財団研究助成 (代表) :
「円偏光発光する光学活性ポリウレタンの開発」

触媒科学研究所 触媒理論研究室

(現教員)

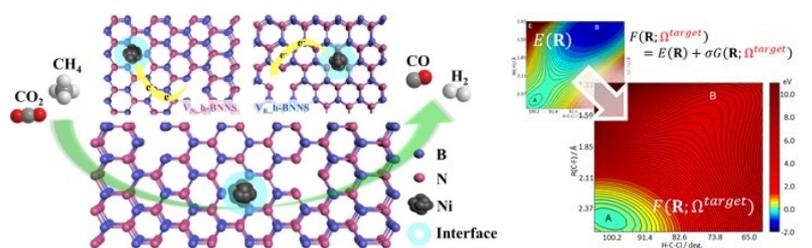
教授 長谷川 淳也

准教授 中山 哲

助教 高 敏

(研究概要)

電子状態, 分子構造, 動力学など多面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, 熱的な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. 2018 年度の主な成果は以下のとおりである.



【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炭酸ジメチル (DMC) 直接合成反応機構の解明】

廃棄物の資源化という観点から, 二酸化炭素を用いた有用化学品の合成反応開発は重要な課題である. 二酸化炭素とメタノールからの炭酸ジメチル (DMC) 直接合成反応はその一例であり, 本反応に酸化セリウムなどの酸塩基両機能性触媒が有効であることが報告されている. 本研究では, 多数のメタノール分子を配置した第一原理分子動力学計算を行うことで, 自由エネルギープロファイルに基づいて反応機構の解明を行った.

【凝縮系における励起状態の溶媒効果に関する理論的研究】

溶媒との相互作用が励起状態における分子の機能を制御する系が知られており, より高度な電子状態理論によって分子間相互作用を記述する必要がある. これまで, 我々は励起状態におけるエキシトンカップリング, 分散力などの寄与を電子状態理論の枠組みの範囲内で取り扱う手法を開発した. また, 巨大な分子系に適用するために, アルゴリズムの効率化と計算の並列処理の開発成功し, およそ 1000 原子を含む基質-溶媒分子系の励起状態計算が可能になった.

【物性値を拘束条件とする分子の構造最適化手法の開発】

表面や溶液内における複雑反応系に対して, 実験の観測結果を計算条件の一部とした構造最適化計算の手法を提案した. これにより, 初めから観測結果あるいは物性値を理論計算に取り入れ, 探索する空間を制限し, 実験データと理論値を比較する手間や恣意的なモデル作成による誤差を軽減することを目指した.

【欠陥がある h-BN に担持した Ni 粒子によるメタン乾式改質反応に関する研究】

上海大学の Zhang Dengsong 教授の研究グループは, 欠陥がある h-BN に担持した Ni 粒子を創成し, メタン乾式改質反応に応用して, コーク生成による劣化の抑制に成功した. 我々は, Zhang グループと共に, h-BN の触媒活性について理論的に研究を行っている. 理論計算により, 欠陥の種類は表面の電子構造に強い影響を及ぼすことを示した. 窒素欠陥は電子ドナー, ホウ素欠陥は電子アクセプターになっており, 担持された Ni 粒子による CH₄ と CO₂ の反応活性に大きく影響することが分かった

A. 原著論文

1. Lithiation Products of 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).
2. 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)
3. A First-Order Interacting Space Approach to Excited-State Molecular Interaction: Solvatochromic Shift of p-Coumaric Acid and Retinal Schiff Base
K. Yanai, K. Ishimura, A. Nakayama, J. Hasegawa,
J. Chem. Theory Comput., Vol. 14, 3643-3655 (2018).
4. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes with Fully Solution-Processed Organic Multilayered Architecture: Impact of Terminal Substitution on Carbazole-Benzophenone Dendrimer and Interfacial Engineering
K. Matsuoka, K. Albrecht, A. Nakayama, K. Yamamoto, and K. Fujita
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 10, 33343-33352 (2018).
5. Constraint structure optimization to a specific minimum using ionization energy
I. Harada, A. Nakayama, J. Hasegawa,
J. Comput. Chem., Vol. 40, 507-514 (2019).
6. A Combined Automated Reaction Pathway Searches and Sparse Modeling Analysis for Catalytic Properties of Lowest Energy Twins of Cu₁₃
T. Iwasa, T. Sato, M. Takagi, M. Gao, A. Lyalin, M. Kobayashi, K. Shimizu, S. Maeda, and T. Taketsugu,
J. Phys. Chem. A, Vol. 123, 210-217 (2019).
7. Soft X-ray Li-K and Si-L_{2, 3} Emission from Crystalline and Amorphous Lithium Silicides in Lithium-ion Batteries Anode
A. Lyalin, V. G. Kuznetsov, A. Nakayama, I. V. Abarenkov, I. I. Tupitsyn, I. E. Gabis, K. Uosaki, and T. Taketsugu,
J. Electrochem. Soc., Vol. 166, A5362-A5368 (2019)
8. Direct synthesis of alternating polycarbonates from CO₂ and diol by using a catalyst system of CeO₂ and 2-furonitrile
Y. Gu, K. Matsuda, A. Nakayama, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige,
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 7, 6304-6315 (2019).
9. CO₂ Adsorption on Ti₃O₆⁻: A Novel Carbonate Binding Motif

S. Debnath, X. Song, M. Fagiani, M. Weichman, M. Gao, S. Maeda, T. Taketsugu, W. Schollkopf, A. Lyalin, D. Neumark, and K. Asmis, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 123, 8439-8446 (2019).

D. 招待講演

1. Exploring the Enantioselective Mechanism of Pd Catalyst with Polyquinoxaline Ligand for Asymmetric Hydrosilylation of Styrene
M. Ratanasak, T. Yamamoto, M. Suginome, J. Hasegawa
2018 National Symposium for Molecular Chirality, 2018/10/21, Beijing University of Chemical Technology, China
2. Computational Chemistry with Constraint Force
J. Hasegawa
A Satellite Symposium to celebrate Prof. Kenichi Fukui's 100th birthday, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, 2018/10/21, Kyoto University, Japan
3. Role of the Acid-Base and Redox Sites on Catalytic Reactions at the Liquid/Metal-Oxide Interface: First-Principle Simulations
A. Nakayama
Nanotalk, 2018/09/11, National Nanotechnology Center (NANOTEC), Pathum Thani, Thailand
4. A. Nakayama
Catalytic reactions at the liquid/metal-oxide interface: first-principle molecular dynamics simulation”
The 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry, 2018/09/9-14, Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand
5. Methane to Ethane Conversion by Liquid Metal Indium: A DFT Mechanistic Study
Y. Ohtsuka, Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, J. Hasegawa
2018 International Symposium on Advancement and Prospect of Catalysis Science & Technology, July 25-27, 2018. The University of Sydney, Australia
6. Role of the Acid-Base and Redox Sites on Catalytic Reactions at the Liquid/Metal-Oxide Interface: First-Principle Simulations”
A. Nakayama
Special Seminar, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Jul. 9, 2018. Rayong, Thailand
7. Role of the Acid-Base and Redox Sites on Catalytic Reactions at the Liquid/Metal-Oxide Interface: First-Principle Simulations
A. Nakayama
PERCH-CIC Congress X: 2018 International Congress for Innovation in Chemistry, Jul. 4-7, 2018. Jomtien Palm Beach Hotel & Resort, Pattaya, Chonburi, Thailand

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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) :

「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揺らぎと溶媒効果の検討」

高 敏

若手研究(B) (代表) :

「Large range functionalization of h-BN monolayer by Carbon doping」

F. 受賞関係

1. 宮崎 玲
第123回触媒討論会・学生ポスター発表賞 (2019/3/20-21)
「金クラスター触媒上での酸素によるピペリドンのC-H結合活性化機構に関する理論的研究」
2. 伊勢家 正裕
第122回触媒討論会・学生ポスター発表賞 (2018/9/26-28)
「金属ドーブされた酸化セリウムを用いたメタンのC-H結合活性化に関する理論的研究」
3. 宮崎 玲
第58回オーロラセミナー・優秀ポスター賞 (2018/7/8-9)
「Au クラスター触媒によるピペリドンの脱水素機構： クラスターの荷電状態と反応活性の関連性について」

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
 准教授 海住 英生
 助教 藤岡 正弥
 助教 Melbert Jeem (平成 31 年 3 月着任)

(研究概要)

当研究室では、イオン伝導、スピン流、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。

これまでの電気化学は液相プロセスとして発展してきましたが、私たちは、固体電気化学を利用した新規合成手法の開発に取り組んでいます。固相に着目する理由は、高温高電圧下においても溶媒の蒸発や電気分解が起こり得ないため、電圧や熱処理温度に制限を受けず、液相プロセスでは実現し得ない特殊な合成環境を作り出すことが可能だからです。図 1(a)で示すプロトン駆動イオン導入法は水素雰囲気中のプラズマを用いた固体電気化学合成の一種で、針状電極で生成されるプロトン(H⁺)を固体電解質に注入し、固体電解質の電気的中性条件を補償するように任意の一価カチオンを抜き出し、これを合成に利用することができます。図 1(a)では固体電解質として AgI を使用し、Ag イオンを層状物質である TaS₂ に注入しています。処置条件を適切に調整すると、TaS₂ の層状構造において、2 層ごとに Ag イオンが導入されたステージ 2 という構造(図 1(b))と、すべての層間に Ag イオンが導入されたステージ 1 という構造を作り分けることが可能です。図 1(c)に示されるように、得られたステージ 1 とステージ 2 の Ag_xTaS₂ は、低温で電気抵抗がゼロになり、超伝導状態を示すことが初めて確認されました。また、図 1(d)でみられる電気抵抗率のキंकは CDW と呼ばれており、この CDW の変化が超伝導転移温度の変化に大きな影響を与えていることが示唆されました。

このように、プロトン駆動イオン導入法をはじめ、固体電気化学によって得られる材料には、様々な可能性が秘められており、今後数多くの新規機能性物質を生み出すことが期待されます。

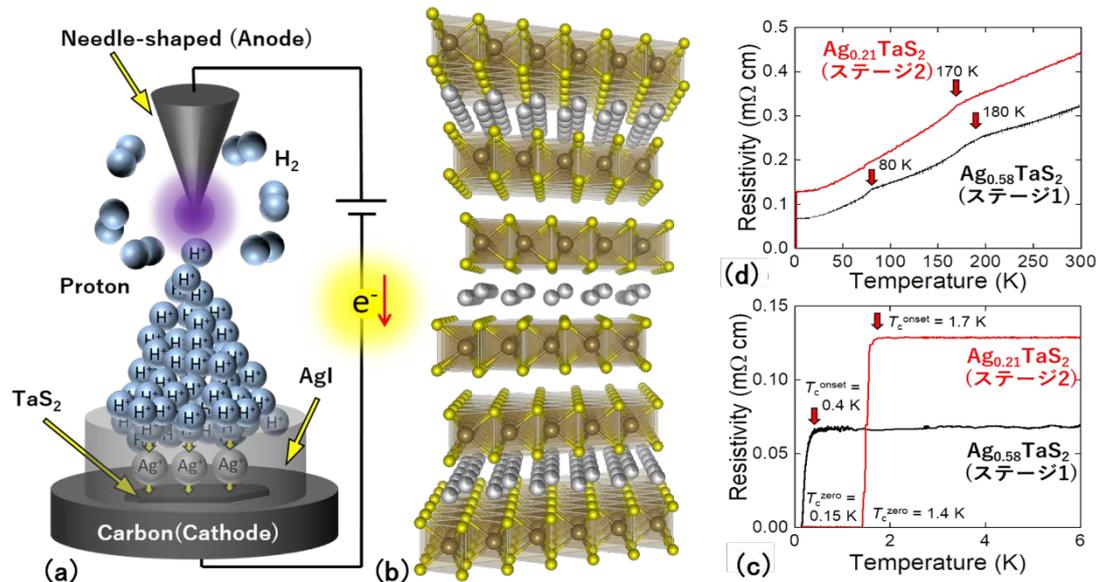


図 1. (a)プロトン駆動イオン導入法の模式図。(b) Ag_xTaS₂(ステージ 2)の結晶構造。(c) Ag_xTaS₂ の電気抵抗率の温度変化。(d) Ag_xTaS₂ の超伝導転移付近における電気抵抗率の温度変化。

A. 原著論文

1. インターカレーションおよびイオン交換の新展開
藤岡 正弥, 出村 郷志, 猪石 篤
セラミックス, Vol. 53, 378–381 (2018).
2. Magnetic response of random lasing modes in a ZnO nanoparticle film deposited on a NiFe thin film.
H. Fujiwara, H. Kaiju, J. Nishii, K. Sasaki
Appl. Phys. Lett., Vol. 113, 131108 (2018).
3. Pressure-Induced Transition of Bisamide-Substituted Diacetylene Crystals from Nonphotopolymerizable to Photopolymerizable State.
Y. Kim, K. Aoki, M. Fujioka, J. Nishii, N. Tamaoki
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 10, 36407–36414 (2018).
4. Robustness of Voltage-induced Magnetocapacitance.
H. Kaiju, T. Misawa, T. Nagahama, T. Komine, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii, G. Xiao
Sci. Rep., Vol. 8, 14709-1–14709-10 (2018).
5. LaPt₅As 超伝導体-酸素発生・還元反応に対する新しい二元機能触媒
平井 慈人, 藤岡 正弥, 古中 晶也, 大野 智也, 松田 剛
Mater. Sci. Tech. Jpn., Vol. 55, 180–184 (2018).
6. Superconductivity in Ag_xTaS₂ single crystals with stage structure obtained via proton-driven ion introduction.
M. Fujioka, N. Kubo, M. Nagao, R. Msiaka, N. Shirakawa, S. Demura, H. Sakata, H. Kaiju, J. Nishii
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 126, 963–967 (2018).
7. Proton-conducting phosphate glass and its melt exhibiting high electrical conductivity at intermediate temperatures.
T. Yamaguchi, S. Tsukuda, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata
J. Mater. Chem. A, Vol. 6, 23628–23637 (2018).
8. Surface relief hologram formed by selective SiO₂ deposition on soda-lime silicate glass.
D. Sakai, K. Harada, H. Shibata, K. Kawaguchi, J. Nishii
PLOS ONE, Vol. 14, e0210340 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. 固体電気化学を利用したイオン制御による物質合成
藤岡 正弥, 海住 英生, 西井 準治
ケミカル・エンジニアリング, Vol. 64, 57–63 (2019).

D. 招待講演

1. Topotactic Reaction using Solid State Electrochemistry.
M. Fujioka, C. Wu, N. Kubo, K. Sato, H. Kaiju, J. Nishii
日本材料科学会第4回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会, 2018.9.2, 北海道大学
2. 固体電気化学を用いたイオン制御による物質合成と応用展開
藤岡 正弥
CUPAL 若手研究者研究発表会, 2018.10.30, 島津製作所 基盤技術研究所
3. 薄膜エッジを利用した磁性体/分子/磁性体ナノ接合デバイスの創製
海住 英生, 藤岡 正弥, 西井 準治
9th 分子アーキテクトニクス研究会, 2018.11.2, 函館 金森ホール
4. New method for intercalation and ion exchange utilizing solid state electrochemical reaction.
M. Fujioka
28th International Conference and Expo on Nanosciences and Nanotechnology, 2018.11.26, Barcelona, Spain
5. Magnetocapacitance effect in magnetic tunnel junctions.
H. Kaiju, T. Nagahama, O. Kitakami, J. Nishii, G. Xiao
14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium "Designed Chemistry for Future", 2018.12.7, Hokkaido University
6. 磁性薄膜エッジを利用したナノ接合分子スピントロニクスデバイス
海住 英生, 藤岡 正弥, 西井 準治
ダイナミックアライアンス G1 および物質・デバイス領域共同研究拠点事業合同研究会「有機分子集積体の機能設計と精密計測」, 2018.12.27, 北海道大学
7. 固体電気化学によるイオン制御とナノ空間の利用
藤岡 正弥, 海住 英生, 西井 準治
日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会, 2019.3.21, 東京電機大学

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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) :

「磁気トンネル接合における電圧誘起型巨大磁気キャパシタンス効果の発現」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「ペロブスカイト磁気ナノグラニュー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

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「電圧印加型プロトン充填材料の探索による水素貯蔵イノベーション」

F. 受賞関係

藤岡 正弥

CUPAL 優秀活動賞(2018.6.22)

佐々木 悠馬

日本材料科学会第4回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会 講演最優秀賞
(2018.9.3)

「磁性薄膜エッジを利用した分子ナノ接合素子の作製と電気磁気特性」

Robin Msiska

日本材料科学会第4回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会 講演優秀賞
(2018.9.3)

「Study on Tunnel Magnetocapacitance in Fe/MgF₂ Nanogranular Films」

舘林 堯

平成30年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 優秀発表賞(2018.11.3)

「Nb 添加リン酸塩ガラスにおける高プロトン伝導性の長時間維持」

佐藤 賢斗

平成 30 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 優秀発表賞 (2019.11.3)
「固体電気化学を用いたトポクティブ反応による Ag_xZrTe_3 の合成と超伝導の発現」

平成 30 年度 理学部同窓会賞 (2019.3.25)
「固体電気化学反応を利用した遷移金属カルコゲナイド層間化合物の合成」

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
特任助教 James N. Taylor
特任助教 田畑 公次

(旧教員)

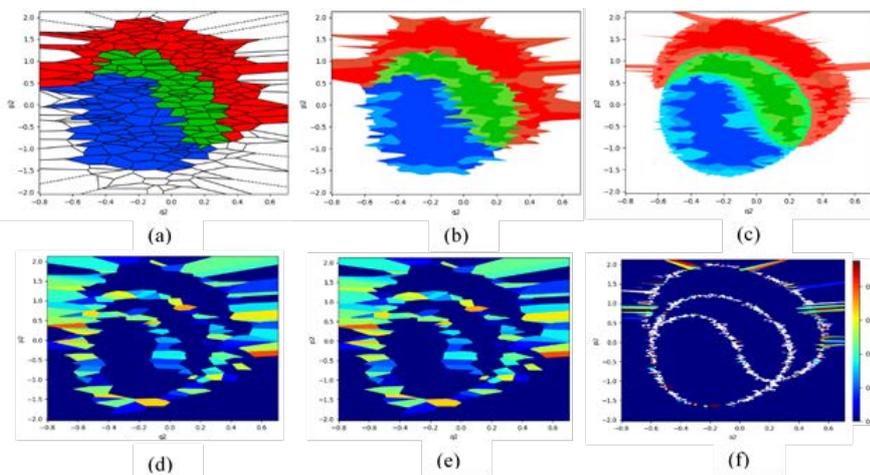
助教 伊藤 創祐 (平成 30 年 12 月より東京大学 講師)

(研究概要)

当研究室は、化学反応や生体分子の構造転移などの状態変化における「偶然と必然」、「統計性と選択性」の根本原理を解明するとともに、計測されるデータに照らし合わせながら複雑システムの階層性、情報伝達における分子作用機序を究める実践型理論化学の創出に挑戦しています。

従来の化学反応論において、化学反応の機構、速度、選択性は、分子のポテンシャルエネルギー面の地形と遷移状態理論に基づいて理解されてきました。この従来の枠組みは、分子の立体構造とエネルギーにのみ着目し、運動量などの動力的情報は無視しています。近年、動力的効果を考慮しないと理解・予測できない化学反応の例が実験・計算研究により多数報告されています。当研究室では、動力的効果を含めて化学反応を体系的に理解・予測するために、化学反応動力学の相空間構造幾何学の研究を行っています。相空間とは、分子の配位と運動量を軸に持つ空間であり、化学反応を含めた分子の状態の時間変化は相空間内の軌跡で表されます。この相空間内には化学反応の「運命」を分ける構造が存在しており、相空間幾何学ではこれらの構造を捉えることで化学反応の必然性・選択性の理解・予測を目指しています。

今年度の化学科卒業研究では、滝川皇さんは動力学計算と計算幾何学的手法である Voronoi 分割を用いて、相空間構造の一種である反応チューブ(の断面)を計算する手法を開発しました(ゼロから学生さんがプログラミングしました)。遷移状態を越えて反応する全ての分子の軌跡は、例外なく、この反応チューブと呼ばれるチューブ型構造の内側を通



図(a)-(c): 動力学計算と Voronoi 分割で得られた反応チューブの断面。

色分けされた領域ごとに化学反応のパターンが異なる。軌道計算のサンプル数を増やすことで(a)(b)(c)の順に分割が滑らかになる。

図(d)-(e): 上記(a)-(c)の分割に対する誤差評価。青いほど誤差が小さい。

ります。ちょうど掃除機のホースの部分イメージしてもらい、吸い取るだけでなく吹き出すのにも使われます。相空間内の必然的経路である反応チューブは相空間幾何学の理論に由来する概念ですが、本研究では相空間幾何学の高度な数学的知識に依らずに数値計算のみによって反応チューブの存在を実証・計算する手法の開発を目指しました。その結果、2自由度の化学反応モデル系において、理論的に計算された反応チューブの断面を、本手法により数値的に再現

できることを示しました (図)。現在、本手法の改良や多自由度系への拡張を2019年度配属の学部生宮下彩季さんが卒業研究として鋭意継続しています。

今年度は他にも、情報幾何を用いた熱力学理論の構築、新概念コンピューティング (イジング計算機) アルゴリズム、ラマン分光イメージングデータから細胞の癌・非癌を同定する分子データ科学、アルファ碁のアルゴリズムで使われているバンディットアルゴリズムを用いたラマン分光計測の情報計測的迅速化技術の開発、リーダー・フォロアー細胞仮説に対する情報理論的因果推論手法の検討など、化学・生命・数理・情報にまたがる分野融合的研究を推進し、成果を上げました。

当研究室は、スタッフ含めて、日本人8名、アメリカ人2名、フランス人2名 (1名帰国)、バングラデッシュ人3名 (2019年10月には3名追加) で多国籍色豊かで、化学と異分野の高度融合を実践しています。

A. 原著論文

1. FPGA-Based QBoost with Large-Scale Annealing Processor and Accelerated Hyperparameter Search
T. Takemoto, N. Mertig, M. Hayashi, S. Susa-Tanaka, H. Teramoto, A. Nakamura, I. Takigawa, S. Minato, T. Komatsuzaki and M. Yamaoka
Proc. of IEEE CAS 2018 International Conference on Reconfigurable Computing and FPGAs (ReConFig 2018), Dec. 2018 (2019)
2. Graph Minors from Simulated Annealing for Annealing Machines with Sparse Connectivity
Y. Sugie, Y. Yoshida, N. Mertig, T. Takemoto, H. Teramoto, A. Nakamura, I. Takigawa, S. Minato, M. Yamaoka and T. Komatsuzaki
Theory and Practice of Natural Computing - 7th International Conference, TPNC 2018, Dublin, Ireland, December 12-14, 2018, Proceedings, 11324: 111–123 (2018)
3. Stochastic thermodynamic interpretation of information geometry
S. Ito
Physical Review Letters **121**(3), pp.030605-1-030605-7 (2018)

B. 総説・解説・その他

1. 化学反応理論の普遍性 : GRRM に期するもの
小松崎 民樹
IQCE NEWS, 57: 1 (2018)

C. 著書

1. Minorities and Small Numbers from Molecules to Organisms in Biology-Toward a New Understanding of Biological Phenomena
T. Komatsuzaki
Springer (2018)

D. 招待講演

1. How can one bridge information science and measurement science to accelerate the measurements?

- T. Komatsuzaki*
The 22nd SANKEN International Symposium The 17th SANKEN Nanotechnology International Symposium "Next Generation Science and Technology for Super Smart Society", 大阪大学, Japan (2019-01)
2. Revisit transition state theory: Past, Present, Future
 T. Komatsuzaki*
Workshop "Trends in Computational Molecular Biophysics", The Fourth High School Memorial Museum of Cultural Exchange, Kanazawa, Japan (2018-11)
 3. ラマン計測と情報科学：情報科学は計測を迅速化できるか
 小松崎 民樹*
第1回計測インフォマティクス研究会、大阪大学産業科学研究所、Japan (2018-09)
 4. Information theoretic approach to reveal singularity in biology
 T. Komatsuzaki*
第56回日本生物物理学会年会、岡山大学 津島キャンパス, Japan (2018-09)
 5. Open questions in Higher rank saddles and related
 T. Komatsuzaki*
Geometry of Chemical Reaction Dynamics in Gas and Condensed Phases, Telluride, CO., United States of America (2018-07)
 6. Phase Space geometry and Chemical Reaction Dynamics in Driven Systems
 T. Komatsuzaki*
Geometry of Chemical Reaction Dynamics in Gas and Condensed Phases, Telluride, CO., United States of America (2018-07)
 7. How One can Extract Energy Landscape from Single -Molecule Time Series under the Existence of Noise?
 T. Komatsuzaki*
Biophysical Dynamics, Telluride, CO., United States of America (2018-07)

E. 外部資金の取得状況 (2018.4–2019.3)

小松崎 民樹

新学術領域研究「シンギュラリティ生物学」(計画班代表)：
 「細胞集団とシンギュラリティ細胞のデータ駆動型数理解析技術の開発」

新学術領域研究「分子夾雑化学」(公募班代表)：
 「1細胞ラマン分光イメージングに基づく細胞場の分子データ科学」

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」

特別研究員奨励費（受入）：

「1 細胞ラマン分光イメージングのための情報計測技術」

JSPS 日米二国間交流協定（代表）：

「データサイエンスと非線形科学の融合による新たな非平衡現象の探求」

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」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」（協力）：

「数学に依拠する精度保証等の安全・安心を担保する最適化問題の研究」

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」

伊藤 創祐

若手研究（B）（代表）：

「シグナル伝達系の情報熱力学」

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）：

「情報幾何と熱力学による生体コンピューティング理論」

田畑公次

若手研究（B）（代表）：

「確率的多腕バンディット設定における効率的な良腕識別手法の開発とその応用」

F. 受賞関連

該当なし

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
助教 山田 大翔

(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の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っ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 年ほど前のことであります。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きました。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. MicroRNA hsa-miR-324-5p Suppresses H5N1 Virus Replication by Targeting the Viral PB1 and Host CUEDC2.
Kumar A, Kumar A, Ingle H, Kumar S, Mishra R, Verma MK, Biswas D, Kumar NS, Mishra A, Raut AA, Takaoka A, Kumar H
J. Virol., 92, e01057-18, (2018).

D. 招待講演

1. 自然免疫シグナルからみた感染防御制御のメカニズム
高岡 晃教
第46回日本臨床免疫学会総会, 2018.11.8-10, 長野.
2. Interferons and innate immunity
高岡 晃教
Cytokine2018 Symposium 18 Cytokines; Beyond the Age of Discovery, 2018.10.27-10.30, Boston, USA.
3. Mitochondrial protein mANT as a new innate regulator for genotoxic stress-induced inflammation signaling
高岡 晃教
The 37th Sapporo International Cancer Symposium Deciphering the Complexity of Cancer Microenvironment, 2018.7.17-19, 札幌.
4. Protective role of mANT as a new innate regulator for sterile inflammation signaling
高岡 晃教
15th International Conference on Innate Immunity, 2018.6.18-23, Chania, Greece.
5. ウイルス感染に対する自然免疫系活性化の制御メカニズム
高岡 晃教
第28回抗ウイルス療法学会学術集会・総会, 特別公演, 2018.6.6-9, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

高岡 晃教

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30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) :

「Nucleotide analogue 製剤のサイトカイン誘導を利用して B 型肝炎のドラッグフリー
を目指す治療法の開発および創薬に関する研究」
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) :
「実用化に向けた B 型肝炎新規治療薬の探索及び最適化」 田中班

佐藤 精一

基盤研究(C)

「新規 STING 結合タンパク質による抗腫瘍免疫システムの獲得メカニズムの解明」

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」

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
助教 谷村 信行

(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てい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と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 (2018.4–2019.3)

1. Obesity suppresses cell competition-mediated apical elimination of RasV12-transformed cells from epithelial tissues.
Sasaki, A., Nagatake, T., Egami, R., Gu, G., Takigawa, I., Ikeda, W., Nakatani, T., Kunisawa, J. and Fujita, Y.
Cell Reports, 23(4):974-982. (2018).
2. Mutant p53-Expressing Cells Undergo Necroptosis via Cell Competition with the Neighboring Normal Epithelial Cells.
Watanabe, H., Ishibashi, K., Mano, H., Kitamoto, S., Sato, N., Hoshiba, K., Kato, M., Matsuzawa, F., Takeuchi, Y., Shirai, T., Ishikawa, S., Morioka, Y., Imagawa, T., Sakaguchi, K., Yonezawa, S., Kon, S., and Fujita, Y.
Cell Reports, 23(13):3721-3729. (2018).
3. ADAM-like Decysin-1 (ADAMDEC1) is a positive regulator of Epithelial Defense Against Cancer (EDAC) that promotes apical extrusion of RasV12-transformed cells.
Yako, Y., Hayashi, T., Takeuchi, Y., Ishibashi, K., Kasai, N., Sato, N., Kuromiya, K., Ishikawa, S. and Fujita, Y.
Scientific Reports, 8(1):9639. (2018).
4. Accumulation of the myosin-II-spectrin complex plays a positive role in apical extrusion of Src-transformed epithelial cells.
Takagi M, Ikegawa M, Shimada T, Ishikawa S, Kajita M, Maruyama T, Kamasaki T, Fujita Y.
Genes Cells, 23(11):974-981. (2018).
5. Src-transformed cells hijack mitosis to extrude from the epithelium.
Anton, K.A., Kajita, M., Narumi, R., Fujita, Y. and Tada, M.
Nature Communications, 9(1):4695. (2018).
6. Epithelial polarization in 3D matrix requires DDR1 signaling to regulate actomyosin contractility.
Søgaard, P.P., Ito, N., Sato, N., Fujita, Y., Matter, K., and Itoh, Y.
Life Science Alliance, 13;2(1). (2019).
7. Ras activation in retinal progenitor cells induces tumor formation in the eye.
Koso, H., Tsuhako, A., Matsubara, D., Fujita, Y. and Watanabe, S.
Experimental Eye Research, 180:39-42. (2019).

D. 招待講演 (2018.4–2019.3)

1. 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
ホイスコーレ札幌 -社会人学びの場- 2018.5.23, 札幌.
2. Calcium wave triggers cell extrusion
藤田 恭之

Gordon Research Conferences, Cell Polarity Signaling, 2018.6.3-8, Mount Snow Resort, アメリカ.

3. Cell Competition between normal and transformed epithelial cells
藤田 恭之
LMCB 25th Anniversary Symposium, 2018.7.13, ロンドン.
4. 細胞間コミュニケーションの究極の理解を目指して～Cell Competition and Beyond
藤田 恭之
第91回日本生化学会, 2018.9.24-26, 京都.
5. 正常上皮細胞と変異細胞に生じる細胞競合
藤田 恭之
第77回日本癌学会学術総会, 2018.9.27-29, 大阪.
6. 腫瘍ホットスポット：上皮組織内在性の腫瘍原性ニッチ
田守 洋一郎
第77回日本癌学会学術総会, 2018.9.27-29, 大阪.
7. Sequential Oncogene Mutations Profoundly Influence the Outcome of Cell Competition.
藤田 恭之
KEYSTONE SYMPOSIA, 2019.2.24-28, Tahoe, アメリカ.
8. 正常上皮細胞と変異細胞に生じる細胞競合
藤田 恭之
第18回日本再生医療学会総会, 2019.3.21-23, 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」

次世代がん医療実用化研究事業（代表）：

「細胞競合を応用した前がん病変部に対する新規診断法・予防的治療法の開発」

株式会社カン研究所（平成 30 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 30 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わる創薬」

田守 洋一郎

国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）（代表）：

「新規腫瘍原性ニッチである上皮内在性 Tumor Hotspot の構造」

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」

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」

石橋 公二郎

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（2017.4–2018.3）

小橋 功紀

優秀発表賞（2019. 3. 4）

平成 30 年度北大細胞生物研究集会

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
客員准教授 岡本 章玄

(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、理解はまだ不十分です。その大きな原因は、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にあります。

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等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、通常電解質溶液に含まれる不純物がリチウムイオンの電析反応にどのような影響を与えるかを表面増強ラマン分光法によりその場追跡することによって明らかにした（図1）。また、鉄腐食細菌が細胞外電子移動を介して細胞外の固体材料から電子を引き抜き、エネルギー源として活用することを1細胞レベルの質量分析法によって明らかにした。（図2）。

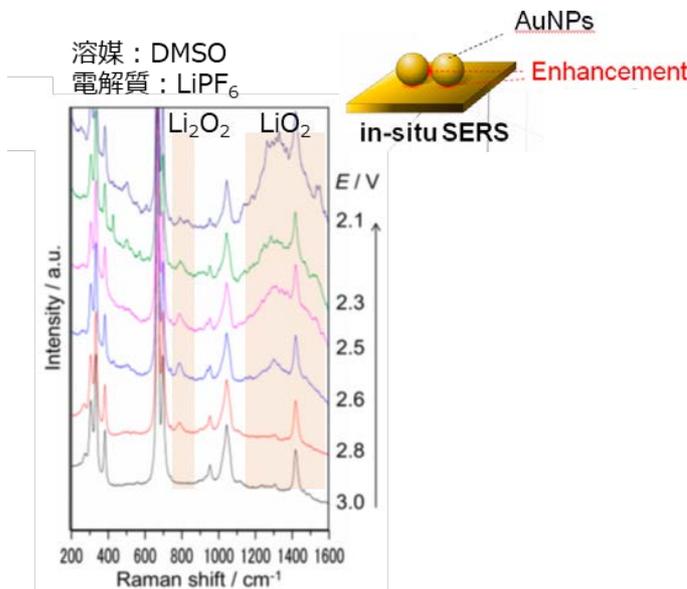


図1 Liイオンの電析反応時に生成するリチウム酸化物のラマンスペクトル

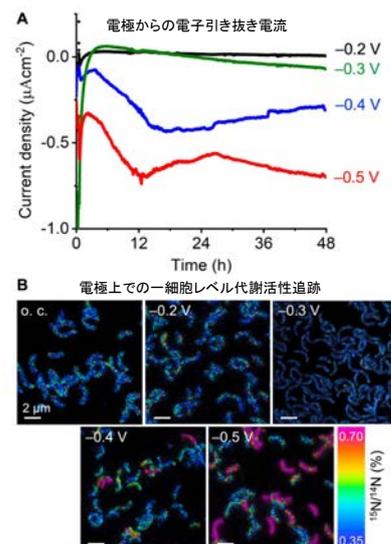


図2 鉄腐食細菌による外膜シトクロムを介して電極からの電子をエネルギー源として活用する細菌の一細胞代謝活性追跡。

A. 原著論文

1. Effect of Water and HF on the Distribution of Discharge Products at Li–O₂ Battery Cathode
K. Tomita, H. Noguchi, K. Uosaki
ACS Applied Energy Materials, Vol. 1, 3434-3442 (2018).
2. An efficient electrocatalyst for oxygen reduction to water - boron nitride nanosheets decorated with small gold nanoparticles (~ 5 nm) of narrow size distribution on gold substrate
G. Elumalai, H. Noguchi, H. C. Dinh, K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 819, 107-113 (2018).
3. Electronic Structure of CO Adsorbed on Electrodeposited Pt Thin Layers on Polycrystalline Au Electrodes Probed by Potential-Dependent IR/Visible Double-Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy
S. Yang, H. Noguchi, K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 122, 8191-8201 (2018).
4. Application of windowless energy dispersive spectroscopy to determine Li distribution in Li-Si alloys
H. Lin, H. Noguchi, K. Uosaki
Appl. Phys. Lett., Vol. 112, 073903 (2018).
5. 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).
6. Electrode Potential Dependency of Single-Cell Activity Identifies the Energetics of Slow Microbial Electron Uptake Process
X. Deng, and A. Okamoto
Front. Microbiol., Vol. 9, 3267org1-9 (2018).
7. Inter-Kingdom Microbial Consortia Mechanisms to Guide Biotechnological Applications
S. Zhang, N. Merino, A. Okamoto, P. Gedalanga
Microbial Biotechnol. Vol. 5, 837-847 (2018).
8. Biosynthesized Iron Sulfide Nanocluster Enhanced Anodic Current Generation by Sulfate Reducing Bacteria in Microbial Fuel Cells
M. Murugan, W. Miran, T. Masuda, D. S. Lee, A. Okamoto
ChemElectroChem Vol. 5, 4015-4020 (2018).
5. “微生物燃料電池によるエネルギーと物質生産の同時実現へ向けて”
岡本 章玄
月刊バイオインダストリー, Vol. 35, 75-83 (2018).

6. Whole-cell circular dichroism difference spectroscopy reveals an in vivo-specific deca-heme conformation in bacterial surface cytochromes
Y. Tokunou, P. Chinotaikul, S. Hattori, T. A. Clarke, L. Shi, K. Hashimoto, K. Ishii, A. Okamoto
Chem. Comm. Vol. 54, 13933-13936 (2018).
7. Self-Standing Electrochemical Set-up to Enrich Anode-respiring Bacteria On-Site
A. Okamoto, A. R. Rowe, X. Deng, K. H. Nealon
J. Vis. Exp., Vol. 137, e57632-1-e57632-7 (2018).
8. Energy Acquisition via Electron Uptake by the Sulfate-Reducing Bacterium *Desulfovibrio ferrophilus* IS5
X. Deng, and A. Okamoto
Extremophiles, Vol. 2, 66-74 (2018).
9. 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. Nealon
mBio, Vol. 9, e02203-17 (2018).
10. 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., Vol. 134, e57584 (2018).
11. Isolation and Characterization of Human Gut Bacteria Capable of Extracellular Electron Transport by Electrochemical Techniques.
D. Naradasu, W. Miran, M. Sakamoto, A. Okamoto.
Front. Microbiol. Vol. 9, 3267 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. “表面振動分光法による生体分子の構造解析”
野口 秀典
Colloid & Interface Communication Vol. 43, 28-31 (2018).

C. 著書

1. Electrochemical Sum Frequency Generation
H. Noguchi
Compendium of Surface and Interface Analysis,
Ed. The Surface Science Society of Japan, p97-101, Springer Nature Singapore Pte. Ltd., Singapore (2018).

2. Electrochemical techniques and application to characterize single- and multi-cellular electric microbial functions
J. Saito, M. Murugan, X. Deng, A. Guinen, W. Miran, A. Okamoto
Bioelectrochemical Interface Engineering,
Ed. R. Navanietha, Krishnaraj and Rajesh, K.Sani, Chapter 3, p37.-p52, Wiley & Son, Inc., USA (2019).

D. 招待講演

1. Proton-Coupled Extracellular Electron Transport via Microbial Outer Membrane Flavocytochromes
A. Okamoto
2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018.11.27, Boston, USA

E. 外部資金の取得状況 (2018.4–2019.3)

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 (新日鐵住金株式会社) (分担) :

「電池材料の電極表面の電気化学特性の解明」

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が顕著な物質(量子物質)を中核とする高機能材料・デバイスの社会実装を目指して、NIMSの卓越した研究環境を背景に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)を越える機能性をもつ物質を指すようですが、直接的には高温超伝導体、強相関物質、トポロジカル物質、フラストレート磁性体などを指す場合が多いようです。

液晶の分子が流動性を保ちながらある方向に整列することを液晶ネマティック状態といいます。その類似性から超伝導ペアが流動性を保ちながらある方向に整列する状態をネマティック超伝導と呼びます。鉄系超伝導体では、常伝導状態でネマティック状態が観測されましたが、超伝導状態では明瞭ではありませんでした。当研究室では強相関結晶の研究の過程で、鉄系超伝導体のネマティック超伝導を明瞭に観測することに成功しました。鉄系超伝導体の機構解明につながる重要な一歩と考えています。



図1 (右) 超伝導転移温度近傍の磁気抵抗の面内異方性。正方格子にもかかわらず2回対称的な特徴を示す。(左) 測定に使用したデバイスの模式図。

当研究室では、複合アニオン格子を特徴とする亜鉛酸硫化物($\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$)の新規合成とフラックス法による単結晶の育成に成功しました。反転対称のない極性構造と酸化亜鉛よりも大きなエネルギーギャップ(3.86 eV)が非線形光学結晶としての機能性を示唆していたため、研究を進めたところ、実際に従来から知られている非線形光学結晶 KDP の約2倍の強度の第2高調波の発生を確認しました。この強い第2高調波の発生は、酸硫化物ではじめてとなる位相整合を示唆しています。さらに650°Cまで熱的に安定なため、実用材料に向けた可能性が高く、材料化を目指す研究を継続しています。

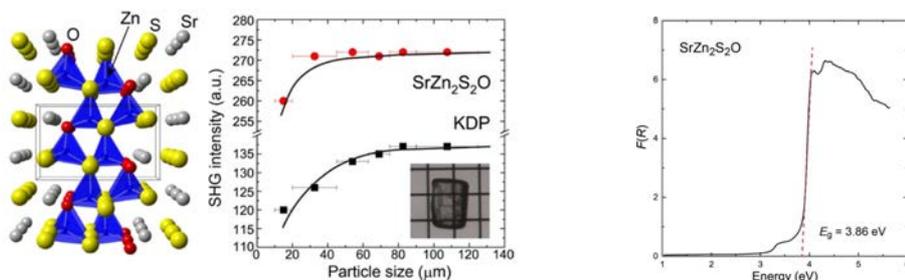


図2 (左) 亜鉛を含む新物質の結晶構造と従来材料との第2高調波発生強度の比較。(右) 実験で観測したバンドギャップ。

A. 原著論文

1. Crystal and Magnetic Structures and Properties of $(\text{Lu}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{MnO}_3$ Solid Solutions
L. Zhang, A. Donni, V. Y. Pomjakushin, K. Yamaura, and A. A. Belik
Inorganic Chemistry, Vol. 57, 14073-14085 (2018).
2. Evolution of the Magnetic Excitations in NaOsO_3 through its Metal-Insulator Transition
J. G. Vale, S. Calder, C. Donnerer, D. Pincini, Y. G. Shi, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, M. M. Sala, J. van den Brink, A. D. Christianson, and D. F. McMorrow
Physical Review Letters, Vol. 120, 227203 (2018).
3. Crossover from itinerant to localized magnetic excitations through the metal-insulator transition in NaOsO_3
J. G. Vale, S. Calder, C. Donnerer, D. Pincini, Y. G. Shi, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, M. M. Sala, J. van den Brink, A. D. Christianson, and D. F. McMorrow
Physical Review B, Vol. 97, 184429 (2018).
4. Function of Tetrahedral ZnS_3O Building Blocks in the Formation of $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$: A Phase Matchable Polar Oxysulfide with a Large Second Harmonic Generation Response
Y. Tsujimoto, C. A. Juillerat, W. G. Zhang, K. Fujii, M. Yashima, P. S. Halasyamani, and H. C. zur Loye
Chemistry of Materials, Vol. 30, 6486-6493 (2018).
5. Growth of Black Phosphorus Nanobelts and Microbelts
J. Li, Z. S. Gao, X. X. Ke, Y. Y. Lv, H. L. Zhang, W. Chen, W. H. Tian, H. C. Sun, S. Jiang, X. J. Zhou, T. T. Zuo, L. Y. Xiao, M. L. Sui, S. F. Tong, D. M. Tang, B. Da, K. Yamaura, X. C. Tu, Y. Li, Y. Shi, J. Chen, B. B. Jin, L. Kang, W. W. Xu, H. B. Wang, and P. H. Wu
Small, Vol. 14, 1702501 (2018).
6. Fighting at the Interface: Structural Evolution during Heteroepitaxial Growth of Cyanometallate Coordination Polymers
F. Q. Li, W. Zhang, A. Carne-Sanchez, Y. Tsujimoto, S. Kitagawa, S. Furukawa, and M. Hu
Inorganic Chemistry, Vol. 57, 8701-8704 (2018).
7. Magnetic structures of the rare-earth quadruple perovskite manganites $\text{RMn}_7\text{O}_{12}$
R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel, L. Zhang, K. Yamaura, and A. A. Belik
Physical Review B, Vol. 98, 104423 (2018).
8. High-Pressure Phase Relations and Crystal Structures of Postspinel Phases in MgV_2O_4 , FeV_2O_4 , and MnCr_2O_4 : Crystal Chemistry of AB_2O_4 Postspinel Compounds
T. Ishii, T. Sakai, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, and M. Akaogi
Inorganic Chemistry, Vol. 57, 6648-6657 (2018).
9. Direct observation of electron density reconstruction at the metal-insulator transition in NaOsO_3
N. Gurung, N. Leo, S. P. Collins, G. Nisbet, G. Smolentsev, M. Garcia-Fernandez, K. Yamaura, L. J. Heyderman, U. Staub, Y. Joly, D. D. Khalyavin, S. W. Lovesey, and V. Scagnoli
Physical Review B, Vol. 98, 115116 (2018).

10. Experimental and Theoretical Soft X-Ray Absorption Study on Co^{3+} Ion Spin States in $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3\text{F}$
Y. Y. Chin, Z. W. Hu, Y. Su, Y. Tsujimoto, A. Tanaka, and C. T. Chen
Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, Vol. 12, 1800147 (2018).
11. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Semimetallic Properties of HgPbO_3
J. Chen, Y. Matsushita, T. Kolodiazhnyi, A. A. Belik, Y. Tsujimoto, Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Su, Y. G. Shi, and K. Yamaura
Inorganic Chemistry, Vol. 57, 7601-7609 (2018).
12. Intrinsic Triple Order in A-site Columnar-Ordered Quadruple Perovskites: Proof of Concept
A. A. Belik, D. D. Khalyavin, L. Zhang, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, R. D. Johnson, and K. Yamaura
Chemphyschem, Vol. 19, 2449-2452 (2018).
13. Pressure-induced enhancement of non-polar to polar transition temperature in metallic LiOsO_3
E. I. P. Aulestia, Y. W. Cheung, Y. W. Fang, J. F. He, K. Yamaura, K. T. Lai, S. K. Goh, and H. H. Chen
Applied Physics Letters, Vol. 113, 012902 (2018).

B. 総説・解説・その他

1. Low-temperature solid-state reduction approach to highly reduced titanium oxide nanocrystals
Y. Tsujimoto
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 126, 609-613 (2018).
2. Property Engineering in Perovskites via Modification of Anion Chemistry
Yoji Kobayashi, Yoshihiro Tsujimoto, Hiroshi Kageyama
Annual Review of Materials Research Vol. 48, 303-326 (2018).

D. 招待講演

1. High-pressure and high-temperature synthesis of perovskite osmium oxides and related compounds
K. Yamaura
13th National Conference on X-ray Diffraction and ICDD Workshop, 2018.7.28-8.1, Lanzhou, China.
2. High-pressure crystal growth of Fe-based superconductors and a nematic superconducting state
K. Yamaura
Frontier Lectures for New Materials and the Applications, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, 2018.8.2, Lanzhou, China.
3. $\text{Ba}_2\text{NiOsO}_6$: a Dirac-Mott insulator with ferromagnetism near 100 K
K. Yamaura

Frontier Lectures for New Materials and the Applications, School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, 2018.8.2, Lanzhou, China.

4. 層状酸ハロゲン化物ペロブスカイトを舞台とした配位制御と新奇物性の開拓
辻本 吉廣
第 31 回秋季シンポジウム, 2018.9.5-9.7, 札幌
5. Relationship between the polar structure and second-harmonic generation of a new zinc oxysulfide
Y. Tsujimoto
第 28 回日本 MRS 年次大会, 2017.12.18-20, 横浜

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

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」

(公財) 日本板硝子材料工学助成会研究助成 (代表) :

「ディラク電子由来のバルク性を持つ層状半金属の特性向上と新物質探索」

辻本 吉廣

若手研究(B) (代表) :

「配位構造変換を伴う異常スピン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、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で、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。

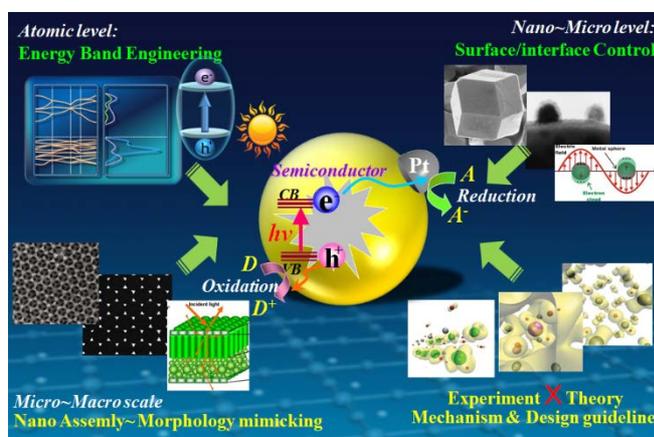


図1 研究内容のイメージ図

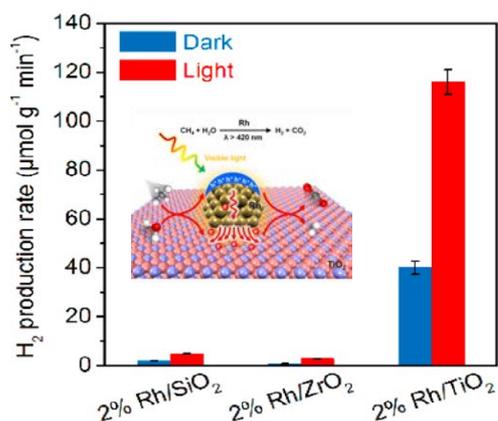


図2 Rh/TiO₂における光誘起メタン改質反応

H30年は太陽光エネルギーを利用した光誘起メタン改質の低温化・高活性化に関し、重要な知見を得た。図2に示すように、プラズモニック金属ナノ粒子 Rh を様々な酸化物に担持したところ、Rh/TiO₂において、水蒸気メタンから水素を高活性で生成できることを見出した。フェムト秒時間分解赤外分光測定および密度汎関数理論計算から、Rh/TiO₂界面でホットキャリアが超高速的に分離し、その結果、界面に電子欠乏状態の Rh^{δ+}が形成され、それによって、C-H結合の活性化エネルギーが約50%も減少することが明らかとなった (ACS Catal. 2018, 8, 7556)。

H30はアルキル終端することで発光量子収率を増強したシリコンナノクリスタルを活性層に使用した発光ダイオードを作製し、外部量子収率3.3%を超える強いエレクトロルミネッセンス光を得た (J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 5400)。特に、デバイスの積層を Inverted 構造にしたところ、従来の Conventional 構造では解決することが難しかった「高電圧で安定した発光」を実現できることが明らかとなった。

A. 原著論文

1. The promising application of optical hexagonal TaN in photocatalytic reactions
H. Liu, H. Song, W. Zhou, X. Meng and J. Ye
Angew. Chem. Int. Ed., 57(51), 16781-16784 (2018)
2. Visible-light-mediated methane activation for efficient steam methane reforming under mild conditions: A case study of Rh/TiO₂ catalysts
H. Song, X. Meng, Z. Wang, Z. Wang, H. Chen, Y. Weng, F. Ichihara, M. Oshikiri, T. Kako, and J. Ye
ACS Catal., 8(8), 7556-7565, (2018).
3. A rapidly room-temperature-synthesized Cd/ZnS:Cu nanocrystal photocatalyst for highly efficient solar-light-powered CO₂ reduction
X. Meng, G. Zuo, P. Zong, H. Pang, J. Ren, X. Zeng, L. Shanshan, Y. Shen, W. Zhou, and J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 237(5), 68-73, (2018)
4. Fabricating a Au@TiO₂ Plasmonic System to Elucidate Alkali-Induced Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution: Surface Potential Shift or Methanol Oxidation Acceleration?
M. Zhao, H. Xu, S. Ouyang, H. Tong, H. Chen, Y. Li, L. Song, and J. Ye
ACS Catal., 8, 4266-4277 (2018)
5. Small Freestanding Amorphous Molybdenum Sulfide Colloidal Nanodots for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction
K. Chang, H. Pang, X. Hui, G. Zhao, H. Zhang, L. Shi, F. Ichihara, and J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 232 (15), 446-453, (2018).
6. Efficient photocatalytic CO₂ reduction over Co(II) species modified CdS in aqueous solution
G. Zhao, W. Zhou, Y. Sun, X. Wang, H. Liu, X. Meng, K. Chang, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 226, 252-257 (2018).
7. Interfacing Photosynthetic Membrane Protein with Mesoporous WO₃ Photoelectrode for Solar Water Oxidation
H. Pang, G. Zhao, G. Liu, H. Zhang, X. Hui, S. Wang, H. Song and J. Ye
Small, 14, 1800104 (2018)
8. Two-dimensional titanium oxide nanosheets rich in titanium vacancies as an efficient cocatalyst for photocatalytic water oxidation
T. Wang, L. Liu, G. Ge, M. Liu, W. Zhou, K. Chang, F. Yang, D. Wang, J. Ye
J. Catal., 367, 296-305 (2018)
9. Integrating g-C₃N₄ Nanosheet with B-H Bonding Decorated Metal-organic Framework for CO₂ Activation and Photo-reduction
G. Xu, H. Zhang, J. Wei, H. Zhang, X. Wu, Y. Li, C. Li, J. Zhang, and J. Ye
ACS Nano 12, 5333-5340 (2018).

10. Interfacing Photosynthetic Membrane Protein with Mesoporous WO_3 Photoelectrode for Solar Water Oxidation
H. Pang, G. Zhao, G. Liu, H. Zhang, X. Hui, S. Wang, H. Song and J. Ye
Small, 14, 1800104 (2018)
11. Synergetic Exfoliation and Lateral Size Engineering of MoS_2 for Enhanced Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Generation,
L. Yin, X. Hui, K. Chang, F. Ichihara, and J. Ye
Small, 14(14), 1704153 (2018)
12. Photo-assisted construction of holey defective $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts for efficient visible-light-driven H_2O_2 production
L. Shi, L. Yang, W. Zhou, Y. Liu, L. Yin, X. Hui, H. Song, and J. Ye
Small, 14(9), 1703142 (2018)
13. Light-Enhanced Carbon Dioxide Activation and Conversion by Effective Plasmonic Coupling Effect of Pt and Au Nanoparticles
H. Song, X. Meng, T. D. Dao, W. Zhou, H. Liu, L. Shi, H. Zhang, T. Nagao, T. Kako, and J. Ye
ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (1), 408–416, (2018)
14. Sb doped SnO_2 -decorated porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet heterostructures with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation
L. Yang, J. Huang, L. Shi, L. Cao, H. Liu, Y. Liu, Y. Li, H. Song, Y. Jie and J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 221, 670-680 (2018)
15. Implantation of Iron(III) in Porphyrinic Metal Organic Frameworks for Highly Improved Photocatalytic Performance
L. Shi, L. Yang, H. Zhang, K. Chang, G. Zhao, T. Kako, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 224, 60-68 (2018)
16. Boosting the Photocatalytic Activity of P25 for Carbon Dioxide Reduction using a Surface-Alkalinized Titanium Carbide MXene as Co-catalyst
M. Ye, X. Wang, E. Liu, J. Ye, and D. Wang
ChemSusChem, 2018, 11, 1606-1611.
17. Enhanced Visible-Light-Driven Hydrogen Production of Carbon Nitride by Band Structure Tuning
H. Wang, W. Zhou, P. Li, X. Tan, Y. Liu, W. Hu, J. Ye, Tao Yu
The Journal of Physical Chemistry 122 (30), 17261-17267(2018)
18. Inverted Device Architecture for Enhanced Performance of Flexible Silicon Quantum Dot Light-Emitting Diode
B. Ghosh, H. Yamada, S. Chinnathambi, İ. N. G. Özbilgin, N. Shirahata
Journal of Physical Chemistry Letters 2018, 9, 5400-5407

19. Fabrication and H₂-sensing Properties of SnO₂ Nanosheet Gas Sensors
G. P. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda
ACS Omega 2018, 3, 14592-14596
20. Preparation of Double-shelled Fluorescent Silicon Nanocrystals and Fabrication of Its Thin Layer by Electrophoretic Deposition Process
N. Shirahata, T. Uchikoshi, T. K. Ngan. Nguyen, Y. Masuda, Y. Sakka
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy 2018, 65, 108-113

B. 総説・解説・その他

1. Single-Atom Catalysts: Emerging Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis
H. Zhang, G. Liu, L. Shi, J. Ye
Adv. Energy Mater. 8(1), 1701343 (2018)
2. Nitrogen Fixation Reaction Derived from Nanostructured Catalytic Materials
S. Wang, F. Ichihara, H. Pang, H. Chen, and J. Ye
Adv. Func. Mater., Vol. 28, 1803309 (2018)
3. Constructing and controlling of highly dispersed metallic sites for catalysis
G. Zhao, H. Liu, J. Ye
Nano Today 19, 108-125 (2018)
4. Semiconductor-based Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide: Stepping Towards Artificial Photosynthesis
H. Pang, T. Masuda and J. Ye
Chem. Asian J., 13, 127-142 (2018)
5. シリコン量子ドット：単分子による発光増強
白幡直人
Colloid & Interface Communication 43, 4, 38-40 (2018)
6. 強発光する間接遷移型半導体を創製する表面制御技術
白幡直人
粉体の表面処理・複合化技術集大成」527-534 (株) テクノシステム (2018)

D. 招待講演

1. Design and Construction of Photocatalytic Materials for CO₂ Reduction
J. Ye
中国化学会第31届学术年会 2018.5.05-8, Hangzhou, China.
2. Design and Engineering of Active Site for Efficient Solar Fuel Production
J. Ye
Energy and Environmental Catalysis, 2018.5.26-28, Beijing, China.

3. Solar Fuel Production by Artificial Photosynthesis: Current Status and Prospect
J. Ye
Chinese Materials Conference, 2018.7.12-16, Xiamen, China.
4. Recent Progress on Solar Driven CO₂ Conversion
J. Ye
中国第16回全国光化学および光触媒学会, 2018.10.11-13, Shanghai, China.
5. Design and Engineering of Active Sites for Efficient Solar Fuel Production
J. Ye
The 2nd International Symposium on Chemistry of Nanomaterials, 2019.03.28-29, Tsukuba, Japan.
6. What can we benefit from Nanochemistry of Crystalline Silicon ?
N. Shirahata
AVS 65th International Symposium & Exhibition, American Vacuum Society, Long Beach CA, USA, Oct. 21-26, 2018

E. 外部資金の取得状況 (2018.4-2019.3)

葉 金花

科研費基盤研究 (B) (一般) :

「二酸化炭素の資源化に向けた耐熱合金プラズモニックナノ触媒の創成」

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

「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」

泉科学技術振興財団

「シリコンナノ結晶に発現する新しい光物性を利用した環境光源素子の創製」

F. 受賞関係

葉 金花

2018 Highly Cited Researcher に選出 (Clarivate Analytics) (2018.11.27)

宋 輝

22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, ACS Applied Energy Materials Poster Awards (2018.8.2)

「Surface-Plasmon-Enhanced Carbon Dioxide Activation and Conversion」

Pang Hong

北海道大学大塚賞 (2019.3.22)

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

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、アクチュエータ、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。

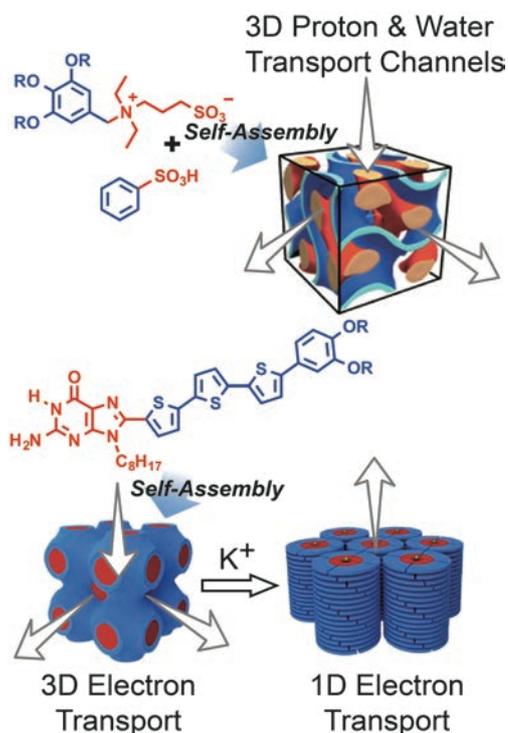


図1. イオンや電子を伝導する超分子液晶

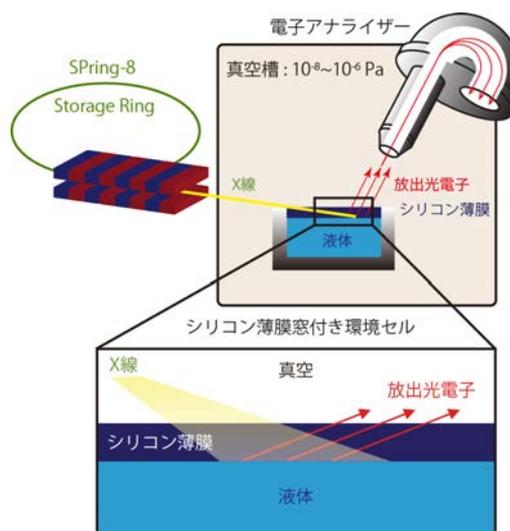


図2. 固液界面その場 XPS 測定の模式図

A. 原著論文

1. Nanostructured virus filtration membranes based on two-component columnar liquid crystals.
K. Hamaguchi, D. Kuo, M. Liu, T. Sakamoto, M. Yoshio, H. Katayama, T. Kato,
ACS Macro Letters, Vol. 8(1), 24-30 (2019).
2. Switching of ionic conductivities in columnar liquid-crystalline anilinium salts: effects of alkyl chains, ammonium cations and counter anions on thermal properties and switching temperatures.
D. Kuo, B. Soberats, K. R. S. Kumar, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno, X. Zeng, G. Ungar, T. Kato,
Molecular Systems Design & Engineering, Vol. 4(2), 342-347 (2019).
3. Self-assembled liquid-crystalline ion conductors: Odd-even effects of flexible spacers binding a carbonate moiety and an aliphatic rod-like core on phase transition properties and ion conductivities.
Y. Mizumura, D. Högberg, K. Arai, J. Sakuda, B. Soberats, M. Yoshio, T. Kato,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 92(7), 1226-1233 (2019).
4. In situ X-ray photoelectron spectroscopy using a conventional Al-K α source and an environmental cell for liquid samples and solid-liquid interfaces.
R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, T. Masuda,
Applied Physics Letters, Vol. 114(17), 173702 (2019).
5. New sights into electrochemical interface provided by in situ XAFS and SXS.
T. Masuda, T. Kondo,
Current Opinion in Electrochemistry, Vol. 14, 81-88 (2019).
6. Surface State Change of Lithium Metal Anode in Full Cell during Long Term Cycles.
M. Nagasaki, T. Masuda, K. Nishikawa, K. Kanamura,
Electrochemistry, Vol. 87(1), 84-88 (2019).
7. Quantitative cross-sectional mapping of nanomechanical properties of composite films for lithium ion batteries using bimodal mode atomic force microscopy.
H. Sakai, Y. Taniguchi, K. Uosaki, T. Masuda
Journal of Power Sources, Vol. 413, 29-33 (2019).
8. 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
Advanced Science, Vol. 5(1), 1700405 (2018).
9. 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).
10. 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
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 91(1), 1-5 (2018).

11. Liquid-crystalline behavior and ion transport properties of block-structured molecules containing a perfluorinated ethylene oxide moiety complexed with a lithium salt.
T. Onuma, M. Yoshio, M. Obi, K. Kashiwagi, S. Tahara, T. Kato
Polymer Journal, Vol. 50(9), 889-898 (2018).
12. Various spectroelectrochemical cells for in situ observation of electrochemical processes at solid-liquid interfaces.
T. Masuda
Topics in Catalysis, Vol. 61(20), 2103-2113 (2018).
13. Biosynthesized iron sulphide nano clusters enhanced anodic current generation by the sulphate reducing bacteria.
M. Murugan, W. Miran, T. Masuda, D.-S. Lee, A. Okamoto
ChemElectroChem, Vol. 5(24), 4015-4020 (2018).
14. Change in surface chemistry of magnesium by alkylbromide immersion pretreatment.
M. Egashira, K. Hiratsuka, T. Masuda
Electrochemistry, Vol. 86(5), 226-228 (2018).
15. Semiconductor-based photoelectrochemical conversion of carbon dioxide: Stepping towards artificial photosynthesis.
H. Pang, T. Masuda, J. Ye
Chemistry An Asian Journal, Vol. 13(2), 127-142 (2018).

B. 総説・解説・その他

C. 著書

1. 5.11 電気化学セルと組み合わせた固液界面反応の「その場」観察.
増田 卓也
高桑雄二 編著, X線光電子分光法, pp282-289, 講談社サイエンティフィク, 東京 (2018)
2. Chapter 20 Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure.
Takuya Masuda
Edited by Surface Science Society of Japan, Compendium of Surface and Interface Analysis, pp. 113-118, Springer (2018).
3. Chapter 21 Electrochemical X-ray Photoelectron Spectroscopy.
Takuya Masuda

Edited by Surface Science Society of Japan, Compendium of Surface and Interface Analysis, pp. 119-125, Springer (2018).

D. 招待講演

1. 液晶自己組織化を活用するイオンのナノ配列制御と機能開拓
吉尾正史
18-2 超分子研究会「機能性高分子での電荷のやり取り：ナノメータースケールの構造制御」, 2019年1月25日, 中央大学後楽園キャンパス.
2. in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy for Electrode/electrolyte Interfaces
Takuya Masuda
American Chemical Society National Meeting & Exposition, August 19-23, 2018, Boston, USA.
3. 固液界面その場観察技術の開発と電池材料への応用
増田卓也
第279回 SPring-8 セミナー, 2018年8月6日, SPring-8 上坪記念講堂
4. Applications of In Situ X-ray/Electron Spectroscopy for Solid/Liquid Interfaces
T. Masuda
5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS 2018), June 6-8, 2018, Krakow, Poland.
5. Supramolecular Liqui-Crystalline Materials for Mass Transport and Stimuli-Responsive Emission
M. Yoshio
The 14th Hokkaido University-Nanjing University-NIMS/MANA Joint Symposium Program, December 7, 2018, Hokkaido University.
6. 液晶分子自己組織化による機能材料開発
吉尾正史
生命環境化ゼミ, 2018年10月31日, 埼玉工業大学.
7. 液晶の自己組織化を活用する機能性有機ナノ材料創成
吉尾正史
トヨタグループ18社有機材料関係の技術者勉強会, 2018年12月10日, 豊田中央研究所.
8. Supramolecular Liquid-Crystalline Materials for Ion and Electron Transport and Stimuli-Responsive Emission.
M. Yoshio
International Congress on Pure & Applied Chemistry, March 10, 2018, Siem Reap, Cambodia.

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

基盤研究(B) (代表) :

「電極-固体電解質相におけるイオン輸送と化学状態の同時その場解析」