

北海道大学 大学院理学研究院化学部門

Annual Report 2014 発刊にあたって

化学部門の平成26年度の活動をご報告いたします。

理学と工学の融合教育を目指す総合化学院が設置されて5年がたち、総合化学院で修士から博士後期課程の教育を受けた最初の学生達に学位が授与されました。5年の間に理学系と工学系の連携も進み、平成27年2月の外部評価では、高い評価を受けました。総合化学院の真の評価となる、卒業生諸君の今後の活躍に期待しています。一方、平成25年10月からスタートした総合化学院を中心とした北海道大学博士課程教育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」も活発に活動しています。プログラム生は所属する研究室での研究に加え、英語、プレゼンテーション、研究コーディネートなど、グローバルリーダーとして必要な多方面の教育プログラムに取り組み、多忙な毎日を送っています。多忙でありながらも、それを楽しんでいる様子なのは頼もしい限りです。そして、学生達の活動はリーディングプログラムのスタッフの熱意あるサポートにより支えられていることを忘れてはなりません。また、総合化学院の教育活動は、触媒化学研究センター、電子科学研究所、遺伝子病制御研究所、および物質・材料研究機構の協力研究の先生方のご努力と、化学部門支援室のメンバーのサポートがあって、はじめて成り立つものであり、関係の方々にはこの場を借りて深く感謝いたします。

学部教育では、総合入試制度で化学科に移行してきた最初の学生が卒業・進学しました。これらの学生の中には第二希望、第三希望の学科として化学科に進学した学生もいるのですが、研究発表会では、皆立派な研究成果を発表していました。これも、学生の努力とそれを支援する化学部門の教育システムおよび指導にあたった先生方の努力の賜です。総合入試制度が始まってから、種々の機会を通して化学科の魅力を総合理系の1年生にアピールしていますが、残念ながら理学部化学科の人気は他の化学系の学科に比べて高いわけではありません。どうやら、理学部化学科のカリキュラムは厳しいという評判や、すぐに社会に役立つ成果を求める学生にとって基礎研究が魅力的でない、ということが背景にあるようです。最小の努力での最大の成果やわかりやすい成果を求める傾向がある最近の学生に、理学部の本質である、自然の謎を解く楽しさや原理・基礎知識に基づいた応用のもつパワーをいかに伝えるかが、今後のわれわれの課題になると考えています。

研究面の成果についてご紹介するスペースがなくなりましたが、本 Annual Report に記載致しました研究室ごとの詳細をご覧頂けば、充実した研究状況をご理解頂けるかと思います。

本 Annual Report の取りまとめは小林厚志准教授が中心となり、化学部門広報委員会（委員長 谷野圭持教授）が担当し、化学部門支援室より配布させていただいております。

平成27年7月

北海道大学大学院理学研究院 化学部門
部門長 村上洋太

表紙写真：雪の古川記念講堂（坂口和靖教授より提供）

構 成 員

(平成27年6月20日現在)

物理化学系

物理化学研究室

教 授	村越	敬
准教授	保田	諭
助 教	南本	大穂

量子化学研究室

教 授	武次	徹也
准教授	前田	理
助 教	小林	正人
助 教	岩佐	豪
特任助教	赤間	知子

構造化学研究室

教 授	石森浩一郎
准教授	内田 毅
助 教	竹内 浩
助 教	齋尾 智英

液体化学研究室

教 授	武田 定
助 教	丸田 悟朗
助 教	景山 義之

固体化学研究室

教 授	稲辺 保
准教授	原田 潤
助 教	高橋 幸裕
特任助教	長谷川裕之

物質化学研究室

教 授	佐田 和己
准教授	角五 彰
助 教	小門 憲太
特任助教	平井 健二

無機・分析化学系

無機化学研究室

教 授	日夏	幸雄
准教授	分島	亮
助 教	土井	貴弘

錯体化学研究室

教 授	加藤	昌子
准教授	小林	厚志
助 教	吉田	将巳

分析化学研究室

教 授	喜多村	昇
准教授	三浦	篤志
助 教	藤井	翔

有機化学系

有機化学第一研究室

教 授	鈴木	孝紀
准教授	藤原	憲秀
助 教	上遠野	亮

有機化学第二研究室

教 授	谷野	圭持
准教授	鈴木	孝洋
助 教	吉村	文彦

有機金属化学研究室

教 授	澤村	正也
准教授	大宮	寛久
助 教	岩井	智弘

有機反応論研究室

教 授	及川	英秋
助 教	南	篤志

生物化学系

生物化学研究室

教 授 坂口 和靖
准教授 今川 敏明
助 教 鎌田 瑠泉
特任助教 北原 圭
特任助教 小笠原慎治

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）

触媒化学研究センター

物質変換化学研究部門

教 授 福岡 淳
准教授 中島 清隆
助 教 小林 広和

集合機能化学研究部門

教 授 中野 環
准教授 小山 靖人

触媒理論化学研究部門

教 授 長谷川淳也
准教授 中山 哲
特任助教 中谷 直輝

電子科学研究所

生体分子デバイス研究分野

教 授 居城 邦治
准教授 新倉 謙一
准教授 松尾 保孝
助 教 三友 秀之

光電子ナノ材料研究分野

教 授 西井 準治
准教授 海住 英生

遺伝子病制御研究所

分子生体防御分野

教 授	高岡	晃教
助 教	佐藤	精一
助 教	亀山	武志

分子腫瘍分野

教 授	藤田	恭之
助 教	昆	俊亮

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	魚崎	浩平
客員准教授	野口	秀典

超伝導材料化学研究室

客員教授	室町	英治
客員教授	山浦	一成

光機能材料化学研究室

客員教授	葉	金花
客員准教授	梅澤	直人

イオニクス材料化学研究室

客員教授	森	利之
客員准教授	増田	卓也

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	6
構造化学研究室	15
液体化学研究室	19
固体化学研究室	22
物質化学研究室	25
無機化学研究室	32
錯体化学研究室	35
分析化学研究室	40
有機化学第一研究室	45
有機化学第二研究室	50
有機金属化学研究室	55
有機反応論研究室	62
生物化学研究室	67
生物有機化学研究室	72

触媒化学研究センター

物質変換化学研究部門	74
集合機能化学研究部門	81
触媒理論化学研究部門	85

電 子 科 学 研 究 所

生体分子デバイス研究分野	90
光電子ナノ材料研究分野	95

遺 伝 子 病 制 御 研 究 所

分子生体防御分野	99
分子腫瘍分野	103

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	107
超伝導材料化学研究室	112
光機能材料化学研究室	116
イオニクス材料化学研究室	123

物理化学研究室

(現教員)

教授 村越 敬

准教授 保田 諭 (平成26年10月昇任)

助教 南本 大穂 (平成27年4月着任)

(旧教員)

准教授 池田 勝佳 (平成27年3月転出、現 名古屋工業大学大学院工学研究科 教授)

(研究概要)

当研究室では、物理化学をベースにナノからメソスコピック領域にある無機・有機材料の新規合成や構造制御を行い、従来にはない新しい機能を物質系に賦与・発現させる研究を行っています。例えば、局在プラズモン励起特性の制御された金属ナノ構造を作製し、色素分子系の励起子と光が強く相互作用して形成される新しい物質相の電気化学的特性を評価しています (Fig. (a))。また金属ナノ構造によって、光の回折限界を遥かに越えた極小空間に光エネルギーを閉じ込めて電子移動反応を誘起する系の構築や (Fig. (b))、多電子移動反応を効率的に進行させる酸素還元活性サイト被覆ナノチューブ触媒の開発を行っています (Fig. (c))。これらの知見を基に、化学エネルギーや光エネルギー、さらに熱や運動エネルギーなどをあわせて相互に自在変換することを可能とする新しいエネルギー変換システムの構築を進めています。

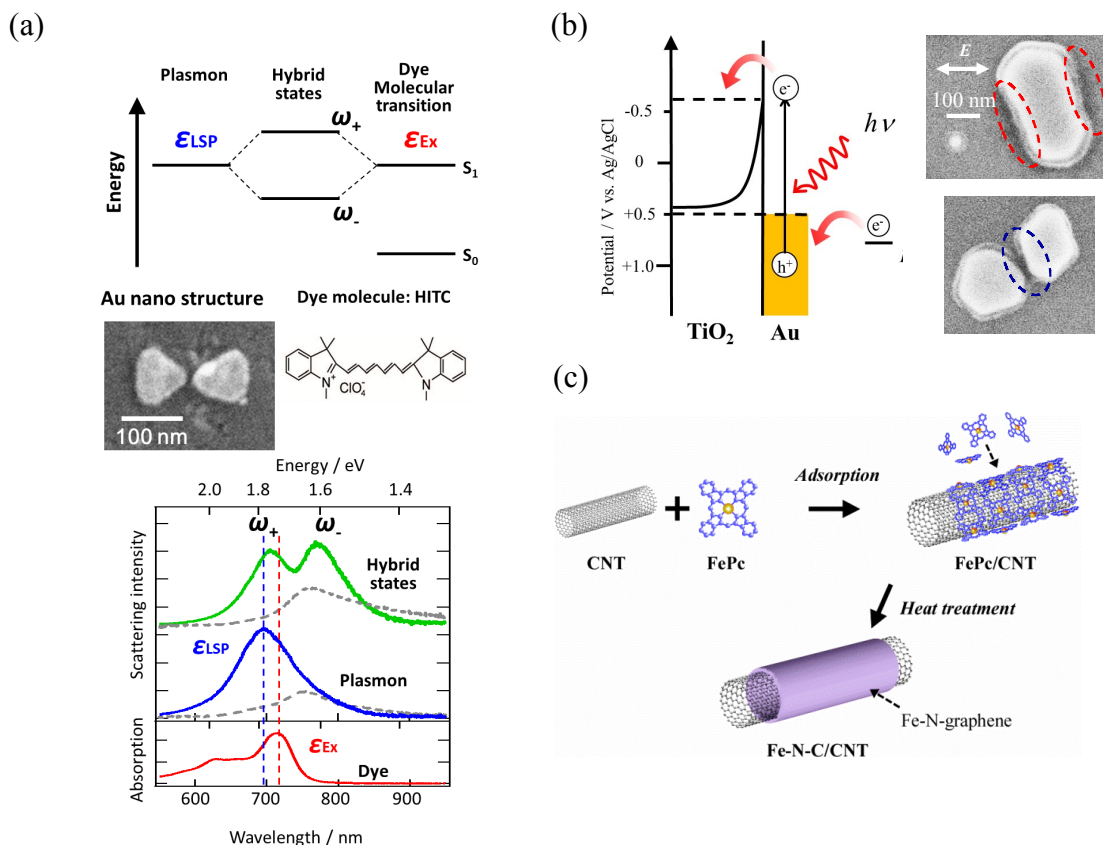


Fig. (a) 金属ナノ構造間に担持した色素分子系の励起子と局在プラズモンが強結合して形成される物質系の概念図; (b) 金属ナノ構造の局在プラズモンを用いた局所光電気化学反応の例; (c) 酸素還元活性サイト被覆ナノチューブ触媒開発の概念図.

A. 原著論文

1. Hydrogen-Induced Tuning of Plasmon Resonances in Palladium-Silver Layered Nanodimer Arrays
K. Ikeda, S. Uchiyama, M. Takase and K. Murakoshi
ACS Photon., Vol. 2, 66-72 (2015).
2. Control of Two-Dimensional Molecular Structure by Cooperative Halogen and Hydrogen Bonds
S. Yasuda, A. Furuya and K. Murakoshi
RSC Adv., Vol. 4, 58567-58572 (2014).
3. Molecule Manipulation at Electrified Interfaces using Metal Nanogates
T. Motegi, B. Takimoto, H. Nabika and K. Murakoshi
Electrochemistry, Vol. 82, 712-719 (2014).
4. Plasmon-Assisted Water Splitting Using Two Sides of the Same SrTiO₃ Single-Crystal Substrate: Conversion of Visible Light to Chemical Energy
Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi, T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue and H. Misawa
Angew. Chem., Int. Ed., Vol. 53, 10350-10354 (2014).
5. Nanoscale Optical and Mechanical Manipulation of Molecular Alignment in Metal-Molecule-Metal Structures
K. Ikeda, N. Fujimoto and K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 21550-21557 (2014).
6. Effective Brownian Ratchet Separation by a Combination of Molecular Filtering and Self-Spreading Lipid Bilayer System
T. Motegi, H. Nabika, Y. Fu, L. Chen, Y. Sun, J. Zhao and K. Murakoshi
Langmuir, Vol. 30, 7496-7501 (2014).
7. Effects of Atomic Geometry and Electronic Structure of Platinum Surfaces on Molecular Adsorbates Studied by Gap-Mode SERS
J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki and K. Ikeda
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 10299-10307 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 局在プラズモンを用いた単一カーボンナノチューブの局所ラマン散乱分光技術の開発
保田 諭, 村越 敬
分光研究, Vol. 63, 235-245 (2014).

C. 著書

1. Single Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering as a Probe for Adsorption Dynamics on Metal Surfaces. *Frontiers of Surface-Enhanced Raman Scattering*
M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika and K. Murakoshi

Frontiers of Surface-Enhanced Raman Scattering: Single-Nanoparticles and Single Cells, Eds. Y. Ozaki, K. Kneipp, and R. P. Aroca, Chap.5, pp. 89 -105, John Wiley & Sons, NY (2014)

D. 招待講演

1. Characteristics of Reaction Intermediates at Plasmon-Inducted Water Oxidation Processes
K. Suzuki, S. Yasuda and K. Murakoshi
249th ACS National Meeting, 2015.3.25, Denver, USA.
2. Plasmonic spectroscopy and photochemistry on highly damping platinum group metals
K. Ikeda
249th ACS National Meeting, 2015.3.23, Denver, USA.
3. 金属-分子界面の構造規制と表面増強ラマン分光法
池田 勝佳
電気化学会第82回大会, 2015.3.15, 横浜市.
4. 局在プラズモンによる物質光励起プロセス制御
村越 敬
日本分光学会 高感度表面・界面部会 第6回シンポジウム, 2015.3.6, 仙台市.
5. Polariton Chemistry at Electrified Interface
K. Murakoshi
Pioneers in Photonic Nanostructures and Nanophotonics 2014, 2014.12.5, Seoul, South Korea.
6. Plasmon-Induced Photoexcitation of Nanomaterials
S. Yasuda and K. Murakoshi
27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2014.11.5, Fukuoka, Japan.
7. Modulation of Photoexcitation Process at Nanostructured Metal Surface
K. Murakoshi
8th Asian Photochemistry Conference, 2014.11.11, Thiruvananthapuram, India.
8. Carbon Nanotube Electrocatalyst for Oxygen Reduction
S. Yasuda, A. Furuya and K. Murakoshi
BIT's 4th Annual World Congress of Nano-Science & Technology 2014, 2014.10.30, Qingdao, China.
9. Photoexcitation in Confined Space at Electrified Interface
K. Murakoshi
2014 年光化学討論会, 2014.10.12, 札幌市.
10. 局在プラズモン場中におけるカーボナノチューブの所分光と物性評価
保田 諭
第4回光科学異分野横断萌芽研究会, 2014.8.7, 下呂市.
11. Plasmonic Applications of Lossy Transition Metals
K. Ikeda

第75回応用物理学会秋季学術講演会 JSAP - OSA Joint Symposia 2014, 2014.9.20, Sapporo, Japan.

12. Enhanced Raman Scattering from Exciton-Polariton System
K. Murakoshi
XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy, 2014.8.13, Jena, Germany.
13. 貴金属を用いない酸素還元触媒創製に向けた構造制御ナノカーボン材料合成
保田 諭
第30回ライラックセミナー・第20回若手研究者交流会, 2014.6.28, 小樽市.
14. Tunable Optical Antenna Effect of Palladium-Based Dimeric Nanostructures
K. Ikeda
225th ECS Meeting, 2014.5.13, Orlando, USA.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4–2015.3)

村越 敬

基盤研究(A) (代表) :

「プラズモン誘起電子遷移過程の制御」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「局在光電場を駆動力とする光起電力発生デバイスの探索」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「規制異相界面メタマテリアル」

池田 勝佳

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) :

「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

若手研究(A) (代表) :

「キラルなナノ空間に閉じ込めた光とスピンの協同効果」

受託研究・文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」

ナノ材料科学環境拠点 (分担) :

「電極触媒界面の最適化と構造解析」

保田 諭

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) :

「自己組織化集合能による高触媒活性サイトのプログラマブル合成」

公益財団法人泉科学技術振興財団 平成25年度研究助成 (代表) :

「ドーピンググラフェンの自在ドーピング制御合成と酸素還元触媒材料への応用」

公益財団法人村田学術振興財団 平成25年度研究助成 (代表) :

「燃料電池用カーボン触媒創製に向けた高活性酸素還元活性サイトの

F. 受賞関係

佐藤 志野

日本化学会第 94 春季年会 (2014) 学生講演賞 (2014. 4. 10)

「Co ポルフィリン修飾単分子層を介した電子移動過程の速度論的解析」

第 8 回分子科学討論会 (広島) 2014 分子科学会優秀講演賞 (2014. 10. 28)

「分子層を介した電気化学反応における分子コンダクタンスの影響」

鈴木 健太郎

2014 年光化学討論会 優秀学生発表賞 (ポスター) (2014. 10. 12)

「Au/TiO₂ 界面でのプラズモン誘起光水酸化反応メカニズム」

熊谷 諒太

化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会 優秀講演賞 (口頭部門) (2015. 2. 12)

「Au(111)上に成長したグラフェンの表面構造観察」

戸田 貴大

第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 ポスター賞 (2014. 9. 4)

「金ナノ構造担持酸化チタン電極を用いたプラズモニック光電返還電極の構造・特性制御」

量子化学研究室

(現教員)

教授 武次 徹也

准教授 前田 理

助教 小林 正人

助教 岩佐 豪 (平成 26 年 10 月着任)

特任助教 赤間 知子 (平成 27 年 1 月着任)

(研究概要)

I. 第一原理ダイナミクス手法の開発と応用

近年の分子理論の進展と計算機性能の向上により、反応素過程の反応経路やダイナミクスを第一原理的にシミュレートすることが可能となってきた。量子化学計算で得られるエネルギー勾配を on-the-fly に用いて古典軌道計算を行う *ab initio* 分子動力学(AIMD)法は、ポテンシャル関数を用いる従来の分子動力学計算に比べて計算コストはかかるが任意の化学反応過程に適用できる強みを持ち、その適用範囲はますます広がっている。当研究室では、AIMD 法の汎用的な手法およびプログラム開発を目的とし、AIMD プログラムへの(i)状態間遷移アルゴリズム、(ii)溶媒効果を考慮するための QM/MM 法、(iii)トンネル分裂を見積もる半古典法の実装を行ってきた。26 年度は、研究室で開発した動力学プログラムを適用し、(1) スチルベン光異性化反応、(2) 希ガスマトリックス中の蟻酸光分解反応、(3) 金クラスター分岐反応経路への応用研究を行った。

II. 反応経路自動探索法の開発と応用

近年、Anharmonic Downward Distortion Following (ADDF) 法および Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法の開発により、化学反応経路の系統的な自動探索が可能になった。これらを用いれば、これまで不可能であった未知反応機構の系統的な解析や予測を実現できる。26 年度は、Base-mediated Borylation with Silylborane (BBS)法の機構解明や、トリエチルボラン/酸素系の自動酸化機構等への応用を展開した。また、single component AFIR (SC-AFIR)法と spin-flip TDDFT 法を利用して円錐交差点を探索する手法を開発し、芳香族炭化水素分子の蛍光量子収率の円錐交差の高さとの相関を明らかにした。さらに、SC-AFIR 法の開発を進め、Hessian 行列を一切用いないアルゴリズムの実装や大域的最適化への拡張などを行った。

III. 電子状態計算手法の開発と応用

大規模系の高精度電子状態計算を可能とする新しい電子状態計算理論の開発を推進している。26 年度は特に、電子相関理論の一つである 2 次 Møller-Plesset 摂動(MP2)理論に対する有限温度表式を大規模計算理論である分割統治(DC)法に適用して高精度化を行ったほか、有限温度 MP2 理論と密度行列 Laplace MP2 理論の表式の間に密接な関係性があることを見出した。

VI. 光物理化学計算手法の開発と応用

近接場光の様な空間的に非一様な電場と分子振動の相互作用を記述するための方法論を多重極ハミルトニアンに基づいて開発し、有機分子への適用を行い近接場光を用いた局所的な赤外吸収や表面反射赤外吸収スペクトルの計算・解析を行い、スペクトルの解析から分子の構造や配向の手がかりを得られる事を実証した。

V. 実験との共同研究プロジェクト

元素戦略に基づき、NIMS の魚崎グループとの共同研究により絶縁体である窒化ホウ素が金電極表面に担持されると酸素還元反応の電極触媒として機能することを理論計算から提案し、実験的に証明することに成功した。その他、担持金属クラスター触媒、有機金属触媒、希土類発光錯体材料、プタジエン光電子分光、金クラスター発光特性について実験との共同研究を推進した。

A. 原著論文

1. Multiple Reaction Pathways Operating in the Mechanism of Vinylogous Mannich-type Reaction Activated by a Water Molecule
R. Uematsu, S. Maeda, and T. Taketsugu
Chem. Asian J., Vol. 9, 305-312 (2014).
2. Exploring Transition State Structures for Intramolecular Pathways by the Artificial Force Induced Reaction (AFIR) Method
S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma
J. Comput. Chem., Vol. 35, 166-173 (2014).
3. Vibrational Shifts of HXeCl in Matrix Environments
K. Niimi, A. Nakayama, Y. Ono, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 380-387 (2014).
4. Direct Pathway for Water-Gas Shift Reaction in Gas Phase
Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Ohno
Chem. Lett., Vol. 43, 193-195 (2014).
5. Ab Initio Studies on the Photophysics of Uric Acid and Its Monohydrates: Role of the Water Molecule
S. Yamazaki, S. Urashima, H. Saigusa, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 1132-1141 (2014).
6. Application of Automated Reaction Path Search Methods to a Systematic Search of Single-Bond Activation Pathways Catalyzed by Small Metal Clusters: A Case Study on H-H Activation by Gold
M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu
J. Chem. Theory Comput., Vol. 10, 1623-1630 (2014).
7. Catalytic Transfer Hydrogenation by Trivalent Phosphorus Compound: Phosphorus-Ligand Cooperation Pathway or P^{III}/P^V Redox Pathway?
G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, and S. Sakaki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 126, 4721-4725 (2014).
8. Boron Nitride Nanosheet on Gold as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction – Theoretical Suggestion and Experimental Proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, and T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 6542-6545 (2014).
9. Ultrafast Relaxation Dynamics in trans-1,3-Butadiene Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy with High Harmonic Pulses
A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 5, 1760-1765 (2014).

10. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Top. Catal., Vol. 57, 1032-1041 (2014).
11. Dynamics simulations with spin-flip time dependent density functional theory:
photoisomerization and photocyclization mechanisms of Cis-Stilbene in $\pi\pi^*$ States
Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 11987-11998 (2014).
12. Quantum chemical investigations on the nonradiative deactivation pathways of cytosine
derivatives
A. Nakayama, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 9429-9437 (2014).
13. Systematic exploration of minimum energy conical intersection structures near the
Franck-Condon region
S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 12050-12058 (2014).
14. Ab Initio Reaction Pathways for Photodissociation and Isomerization of Nitromethane on Four
Singlet Potential Energy Surfaces with Three Roaming Paths
M. Isegawa, F. Liu, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Phys., Vol. 140, 244310/1-12 (2014).
15. Theoretical Mechanistic Studies on Methyltrioxorhenium-Catalyzed Olefin Cyclopropanation:
Stepwise Transfer of a Terminal Methylene Group
G. Luo, Y. Luo, S. Maeda, J. Qu, Z. Hou, and K. Ohno
Organometallics, Vol. 33, 3840-3846 (2014).
16. Complete active space second order perturbation theory (CASPT2) study of $N(^2D) + H_2O$
reaction paths on D_1 and D_0 potential energy surfaces: direct and roaming pathways
M. Isegawa, F. Liu, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Phys., Vol. 141, 154303/1-9 (2014).
17. Predicting Pathways for Terpene Formation from First Principles – Routes to Known and New
Sesquiterpenes
M. Isegawa, S. Maeda, D. J. Tantillo, and K. Morokuma
Chem. Sci., Vol. 5, 1555-1560 (2014).
18. Exploration of Isomers of Benzene by GRRM/SCC-DFTB
H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno
Chem. Lett., Vol. 43, 702-704 (2014).
19. Conductometric and UV-Visible Spectroscopic Studies on the Strong Association between
Polysulfonic or Dicarboxylic Acids and Their Conjugate Anions in Acetonitrile
M. Hojo, Y. Kondo, K. Zei, K. Okamura, Z. Chen, and M. Kobayashi
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 98-109 (2014).

20. Gradient of Molecular Hartree-Fock-Bogoliubov Energy with a Linear Combination of Atomic Orbital Quasiparticle Wave Functions
M. Kobayashi
J. Chem. Phys., Vol. 140, 084115 (2014).
21. Theoretical Study on the Ligand Exchange Reactions of Hypervalent Antimony and Tellurium Compounds
M. Kobayashi and K.-y. Akiba
Organometallics, Vol. 33, 1218-1226 (2014).
22. Conductometric and UV-Visible Spectroscopic Studies on the Strong Association between Polysulfonic or Dicarboxylic Acids and Their Conjugate Anions in Acetonitrile
M. Hojo, Y. Kondo, K. Zei, K. Okamura, Z. Chen, and M. Kobayashi
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 98-109 (2014).
23. Formation and Control of Ultrasharp Metal/Molecule Interfaces by Controlled Immobilization of Size-Selected Metal Nanoclusters onto Organic Molecular Films
M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and A. Nakajima
Adv. Funct. Mater., Vol. 24, 1202-1210 (2014).
24. Physical properties of mononuclear organoeuropium sandwich complexes ligated by cyclooctatetraene and bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraene
T. Tsuji, S. Fukazawa, R. Sugiyama, K. Kawasaki, T. Iwasa, H. Tsunoyama, N. Tokitoh, and A. Nakajima
Chem. Phys. Lett., Vol. 595-596, 144-150 (2014).
25. Liquid-Phase Synthesis of Multidecker Organoeuropium Sandwich Complexes and Their Physical Properties
T. Tsuji, N. Hosoya, S. Fukazawa, R. Sugiyama, T. Iwasa, H. Tsunoyama, H. Hamaki, N. Tokitoh, and A. Nakajima
J. Chem. Phys., Vol. 118, 5896-5907 (2014).
26. Formation of a superatom monolayer using gas-phase-synthesized Ta@Si₁₆ nanocluster ions
M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and A. Nakajima
Nanoscale, Vol. 6, 14702-14707 (2014).
27. Experimental and theoretical studies of the structural and electronic properties of vanadium-benzene sandwich clusters and their anions: V_nBz_n^{0/-} (n=1-5) and V_nBz_{n-1}^{0/-} (n=2-5)
T. Masubuchi, T. Iwasa, and A. Nakajima
J. Chem. Phys., Vol. 141, 214304/1-8 (2014).
28. Synthesis of yellow and red fluorescent 1,3a,6a-triazapentalene and theoretical investigation of optical properties
K. Namba, A. Osawa, A. Nakayama, A. Mera, F. Tano, Y. Chuman, E. Sakuda, T. Taketsugu, K. Sakaguchi, N. Kitamura, and K. Tanino
Chemical Science, Vol. 6, 1083-1093 (2015).

29. HXeI and HXeH in Ar, Kr, and Xe matrices: experiment and simulation
C. Zhu, K. Niimi, T. Taketsugu, M. Tsuge, A. Nakayama, and L. Khriachtchev
J. Chem. Phys., Vol. 142, 054305/1-10 (2015).
30. Reactivity of gold clusters in the regime of structural fluxionality
M. Gao, A. Lyalin, M. Takagi, S. Maeda, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 119, 11120-11130 (2015).
31. Matrix site effects on vibrational frequencies of HXeCCH, HXeBr, and HXeI: a hybrid quantum-classical simulation
K. Niimi, T. Taketsugu, and A. Nakayama
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 17, 7872-7880 (2015).
32. Reaction mechanism of the anomalous formal nucleophilic borylation of organic halides with silylborane: combined theoretical and experimental studies
R. Uematsu, E. Yamamoto, S. Maeda, H. Ito, and T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc., Vol. 137, 4090-4099 (2015).
33. Mechanisms for Breakdown of Halomethanes through Reactions with Ground State Cyano Radicals
P. Farahani, S. Maeda, J. S. Francisco, and M. Lundberg
ChemPhysChem, Vol. 16, 181-190 (2015).
34. Heterodimerization via the Covalent Bonding of Ta@Si₁₆ Nanoclusters and C₆₀ Molecules
M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and A. Nakajima
J. Phys. Chem. C, Vol. 119, 10962-10968 (2015).
35. Development of efficient time-evolution method based on three-term recurrence relation
T. Akama, O. Kobayashi, and S. Nanbu
J. Chem. Phys., Vol. 142, 204104/1-6 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. Anharmonic downward distortion following for automated exploration of quantum chemical potential energy surfaces
S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, and K. Ohno
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 1315-1334 (2014).
2. Intrinsic reaction coordinate: calculation, bifurcation, and automated search
S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Morokuma
Int. J. Quantum Chem., Vol. 115, 258-269 (2015).
3. From roaming atoms to hopping surfaces: mapping out global reaction routes in photochemistry
S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, and K. Morokuma
J. Am. Chem. Soc. (Perspective), Vol. 137, 3433-3445 (2015).

4. 人工力誘起反応法による化学反応経路の自動探索:有機合成化学への応用と展望
前田 理, 畑中 美穂, 植松 遼平, 武次 徹也, 諸熊 奎治
有機合成化学協会誌, Vol. 72, 567-579 (2014).

C. 著書

1. 新版 すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル
武次徹也 (編著), 平尾公彦 (監修), 橋本智裕 (著), 中尾嘉秀 (著), 八木清 (著),
前田理 (著), 小林正人 (著), 小野ゆり子 (著)
講談社サイエンティフィク、東京、2015.

D. 招待講演

1. エネルギー・環境問題に資する大規模理論計算先導型革新的触媒開発
武次 徹也
ポスト京に向けた TCCI インフォーマル研究会 - 社会的な貢献を考えた計算分子科学の
研究課題 ; 5年後を見据えて -, 2014.5.21, 名古屋.
2. Automated Search for Chemical Reaction Pathways with Quantum Chemical Calculations
Satoshi Maeda
Recent Advances in Modeling Rare Events: Methods and Applications (RARE2014), 2014.5.29
-6.1, Kerala, India.
3. Static Electron Correlations Described via Two-Electron Wave Functions
Masato Kobayashi
Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014, 2014.6.23-27, Incheon, South
Korea.
4. Theoretical Elucidation of Excited-State Elementary Processes: Reaction, Vibration, and
Tunneling
Tetsuya Taketsugu
*New Frontiers in Chemistry: The 10th Hokkaido Univ.-Nanjing Univ. Joint symposium: 2014
HU-NU-NIMS/MANA Jopint symposium*, 2014.8.22-24, Sapporo.
5. 電子対に基づく量子化学理論 : 静的電子相関計算のブラックボックス化を目指して
小林 正人
北大理論化学合同ワークショップ2014, 2014.9.1, Sapporo.
6. 大規模理論計算先導による革新的触媒開発への挑戦
武次 徹也
第2回TCCI インフォーマルミーティング, 2014.9.27, 名古屋.
7. 計算化学による有機反応の解析入門
武次 徹也
化学技術基礎講座『製品開発に必要な有機合成化学の基礎』, 2014.10.9-10,お茶の水.

8. Theoretical Studies on Excited-State Elementary Processes
Tetsuya Taketsugu
Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, 2014.11.7-9, Hanoi.
9. 反応経路自動探索法の開発と応用
前田 理
先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会 次世代CCWG 「次世代計算化学技術セミナー」, 2014.11.14, 東京.
10. Parallel implementation of divide-and-conquer quantum chemistry
Masato Kobayashi
4th International Workshop on Massively Parallel Programming Now in Quantum Chemistry and Physics, 2014.11.23-24, Tokyo.
11. 理論が提案し実験が実現する新しい酸素還元触媒の開発
武次 徹也
第二回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム, 2014.11.28, 秋葉原.
12. 反応経路分岐現象への新しいアプローチ
武次 徹也
GRRM 誕生十周年・GRRM14 発表 記念講演会「GRRM で拓く化学のニューフロンティア」～未知の化学を切り拓く～, 2014.11.30, 東京.
13. GRRM 最新版で拓く化学反応研究の最前線
前田 理
GRRM 誕生十周年・GRRM14 発表 記念講演会「GRRM で拓く化学のニューフロンティア」～未知の化学を切り拓く～, 2014.11.30, 東京.
14. Automated Exploration of Chemical Structures and Reaction Pathways
Satoshi Maeda
The 2nd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2014.12.9-10, Toyonaka.
15. 元素戦略に基づく触媒開発:理論計算と実験のインタープレイ
武次 徹也
ESICB 電子論グループ分科会, 2014.12.26-27, 東岡崎.
16. 反応経路自動探索法の開発と応用: 分子の生成分解過程の解析と予測
前田 理
シミュレーションによる自然科学における階層と全体, 2015.1.19, 名古屋.
17. 元素戦略に基づく触媒設計における理論計算の役割
武次 徹也
TCCI 第4回産学連携シンポジウム, 2015.1.23, 東京.
18. Development and Applications of Methods for Automated Search of Chemical Structures and

Reaction Pathways

Satoshi Maeda

Second China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC-II), 2015.1.20-23, Kobe.

19. 多成分ナノクラスターの電子物性と複合化による機能発現
岩佐 豪
研究会「凝縮系の理論化学」, 2015.3.9, 琉球.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

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>」(分担) :
「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」

戦略的創造研究推進事業「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための
先導的な物質変換技術の創出」(分担) :
「量子シミュレーションに基づくC-H結合不斉官能基化触媒の開発」

文部科学省・委託事業「ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関
するアプリケーション開発・研究開発」(分担) :
「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)(代表) :
「複合的因子を考慮した励起反応ダイナミクス of 理論研究」

非営利活動法人量子化学探索研究所研究助成(代表) :
「グローバル反応経路地図への分岐反応経路概念の導入」

前田 理

若手研究(A)(代表) :
「生化学反応機構の系統的解明のための化学反応経路自動探索法の開発」

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」

小林 正人

若手研究(B)(代表) :
「大規模強相関系のブラックボックス量子化学理論の確立と応用」

北海道大学総長室事業推進経費若手研究者自立支援(A)(代表) :
「ペア行列を利用した強相関電子系分子の量子化学計算」

岩佐 豪

若手研究(B)(代表) :
「非一様電場と分子振動の相互作用に基づいた光学応答理論」

小野 ゆり子

日本学術振興会 特別研究員奨励費（代表）：

「遷移金属錯体のマトリックス振動分光における特異的希ガス効果の理論的解明」

F. 受賞関係

前田 理

科学技術への顕著な貢献 2014（ナイスステップな研究者）（2014.12.20）

「化学反応の経路をコンピュータによって系統的に探索し予測する量子化学計算手法の開発」

高木 牧人

平成 26 年度夏季日本化学会北海道支部優秀講演賞（2014.7.12）

「 $\text{Au}_n\text{-mAg}_m$ クラスター($n = 7\text{-}9$)を触媒とした H-H 結合活性化：GRRM 法を用いた理論予測」

原 祐

日本化学会第 95 春季年会優秀講演賞(学術)（2015.3.29）

「無輻射失活経路の自動探索：蛍光量子収率の定性的な予測へ向けて」

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

助教 齋尾 智英

(平成 26 年 10 月着任)

(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、その多くが高次構造をとらない変性状態の基質タンパク質との相互作用によって機能する。我々は高分解能溶液 NMR 法による構造解析・ダイナミクス解析を主体とした研究により、分子シャペロンの作用機序解明に取り組んでいる。さらにタンパク質の構造変化・ダイナミクスを詳細に明らかにするため、常磁性プローブを用いた NMR 手法の開発にも取り組んでいる。



図 1. クライオプローブ装着
600MHz NMR

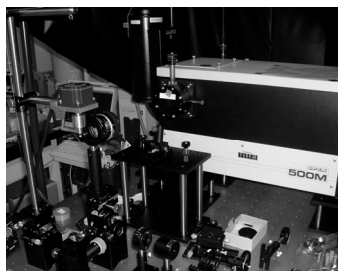


図 2. 共鳴ラマン測定装置



図 3. 電子伝達タンパク質シト
クロム c

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

A. 原著論文

1. Spectroscopic Studies on HasA from *Yersinia pseudotuberculosis*
S. Ozaki, T. Sato, Y. Sekine, C. T. Migita, T. Uchida and K. Ishimori
J. Inorg. Biochem., Vol. 138, 31-38 (2014).
2. Molecular Mechanism for Heme-Mediated Inhibition of 5-Aminolevulinic Acid Synthase 1
C. Kitatsuji, M. Ogura, T. Uchida, K. Ishimori and S. Aono
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 997-1004 (2014).
3. Heme-Binding Properties of HupD Functioning as a Substrate-Binding Protein in a Heme-Uptake ABC-Transporter System in *Listeria monocytogenes*
Y. Okamoto, H. Sawai, M. Ogura, T. Uchida, K. Ishimori, T. Hayashi and S. Aono
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 1140-1146 (2014).
4. Binary Lennard-Jones Atomic Clusters: Structural Features Induced by Large-Sized Atoms
H. Takeuchi
Comput. Theoret. Chem., Vol. 1050, 68-73 (2014).
5. Molecular Structure and Internal Rotation of CF₃ Group of Methyl Trifluoroacetate: Gas Electron Diffraction, Microwave Spectroscopy, and Quantum Chemical Calculation Studies
N. Kuze, A. Ishikawa, M. Kono, T. Kobayashi, N. Fuchisawa, T. Tsuji and H. Takeuchi
J. Phys. Chem. A, Vol. 119, 1774-1786 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. Unique Heme Environmental Structures in Heme-Regulated Proteins Using Heme as the Signaling Molecule (Highlight Review)
K. Ishimori and Y. Watanabe
Chem. Lett., Vol. 43, 1680-1689 (2014).

D. 招待講演

1. Key Interactions for Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase in Respiratory Chain : Thermodynamic Characterization of Complex Formation for Electron Transfer
K. Ishimori
225th Electrochemical Society Meeting, 2014.5.11-15, Orlando, USA.
2. Electron Transfer Mechanism from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase in Mitochondrial Respiratory Chain
K. Ishimori
International Conference on Porphyrin and Phthalocyanine, 2014.6.22-27, Istanbul, Turkey.

3. Key Interactions for Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase in Respiratory Chain
K. Ishimori
New Frontiers in Chemistry, 10th Hokkaido University–Nanjing University Joint Symposium 2014 HU–NU–NIMS/MANA Joint Symposium, 2014.8.22–23, Sapporo.
4. Heme-Iron Uptake Proteins from *Vibrio cholerae*
内田 毅
第52回日本生物物理学会年会, 2014.9.25–27, 札幌.
5. Key Interactions for Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase in Respiratory Chain
K. Ishimori
Vietnam Malaysia International Chemical Congress, 2014.11.7–10, Hanoi, Vietnam.
6. Heme Uptake Proteins in Bacterial Pathogens
内田 毅
Frontiers in Chemical Sciences 2014 @ SNU & HU, 2014.11.28, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4–2015.3)

石森 浩一郎

基盤研究(B) (代表) :

「ナノディスクを利用したミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達機構の解析」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「サブユニット特異的部分同位体ラベル化による巨大膜蛋白質の構造解析」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「ヘムをシグナリング分子とする情報伝達システムの構造化学的基盤」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「活性部位の複合化による感応性化学種の制御を利用した酸化酵素の設計と創製」

戦略的創造研究推進事業 (末松ガスバイオロジープロジェクト) (分担) :

「新規ヘムタンパク質のガス応答機構における分光・構造学的解析」

大学連携研究設備ネットワークによる設備相互利用と共同研究の促進共同事業 (分担) :

「蛋白質相互作用系における分子論的構造解明とその機能発現機構の制御」

内田 毅

基盤研究(C) (代表) :

「病原性細菌の鉄取り込みに関与するタンパク質の構造・機能に関する研究と創薬への応用」

齋尾 智英

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」(代表) :
「過渡的複合体を介したシャペロンネットワークの分子機構解明」

関根 由可里

特別研究員奨励費(代表) :
「コレラ菌の鉄代謝機構の解明とその阻害による創薬への応用」

F. 受賞関係

渡部 祐太

第 24 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 (2014.6.16)
「蛍光偏光解消度測定による鉄代謝制御タンパク質 IRP-標的 mRNA 相互作用に
対するヘムの影響」

小倉 麻梨子

第 24 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 (2014.6.16)
「鉄制御蛋白質 IRP におけるシグナル伝達分子としての特異的なヘム配位環境」

佐藤 航

日本生物物理学会北海道支部例会発表賞 (2015.3.13)
「シトクロムc-シトクロムc酸化酵素間の電子伝達反応における浸透圧を用いた相互
作用解析」

佐々木 美穂

第 47 回酸化反応討論会ポスター賞 (2014.11.15)
「コレラ菌由来DyP型ペルオキシターゼの色素分解反応における活性部位の同定」

今野 翔平

日本化学会北海道支部 2014 年夏季研究発表会優秀講演賞 (2014.7.12)
「シトクロム c の立体構造形成過程における脱水和機構; 圧力効果を用いた解析」

第 4 回 CSJ 化学フェスタ優秀ポスター賞 (2014.10.16)
「圧力効果を用いたシトクロム c の立体構造形成過程 における脱水和機構の解析」

柴田 明宏

日本化学会北海道支部 2014 年夏季研究発表会優秀講演賞 (2014.7.12)
「ヒト由来タンパク質PGRMC1のナノディスク化とステロール生合成系酵素CYP51
との分子間相互作用」

西谷 雄大

第 24 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 (2014.6.16)
「ヘム依存性酸化修飾による鉄代謝制御タンパク質 IRP2 の機能制御機構」

液体化学研究室

(現教員)

教授 武田 定
 助教 丸田 悟朗
 助教 景山 義之

当研究室では、「動くものは魅力的」というキーワードのもと、分子や原子が集合体となって初めて発現する機能・物性やダイナミクスの解明、及びその制御などの研究を進めており、有機物、金属錯体、無機結晶などの広い物質群を研究対象としています。今年度は、1. Y やランタノイドイオンが造るキラルな一次元チャンネルを持つ一連の錯体物質の気体吸蔵と発光特性変化、2. Co^{2+} イオンなどを含む錯体の原子価互変異生現象の固体 NMR などによる研究、3. 錯体結晶の非対称な一次元チャンネルにおけるプロトン伝導とプロトンポンプの研究、4. 微量なアゾベンゼン誘導体を導入したオレイン酸からなる螺旋状集合体の光照射による可逆的な回転・逆回転およびこの螺旋の $\sim 1\text{ cm}$ までの自己成長メカニズムの研究のなどを展開しました。

ここでは、例として 4. 螺旋状自己集合体について述べます。

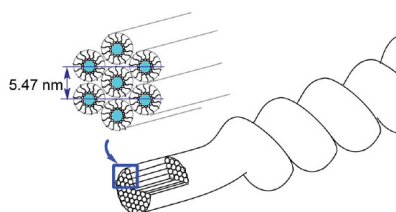


図 1. μ ビーム X 線散乱から求めた螺旋のヘキサゴナル構造

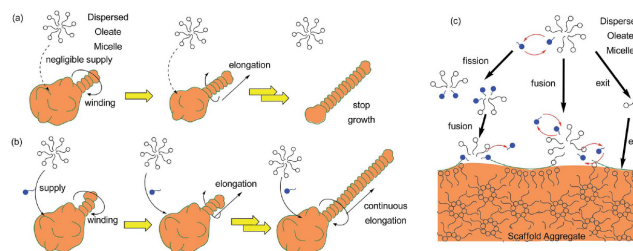


図 3. 小分子が螺旋の原料を塊 B へ運ぶ



図 2. 塊 B から作られる螺旋 A



図 4. *Soft Matter* 誌の裏表紙に紹介された概念図

図 2 には塊状 B のオレイン酸自己集合体から生み出された螺旋状のオレイン酸自己集合体 A の顕微鏡写真を示している。マイクロビーム X 線小角散乱の結果は、塊状の自己集合体 B も螺旋状の自己集合体 A もよく似たヘキサゴナル構造をしていることを示した。塊 B から螺旋 A が成長していくことから、塊 B は準安定な構造であり螺旋 A は熱力学的に安定な構造と考えられる。ここで、図 2 に示す自己集合体が分散する溶液中に特定の小分子を少量添加すると、螺旋 A は少なくとも $\sim 1\text{ cm}$ 程度まで自己成長することを見いだした。驚くことに、螺旋 A が $\sim 1\text{ cm}$ まで成長する間に原料であるオレイン酸分子は塊 B から螺旋 A に移動しているはずであるのに、塊 B の大きさは変化しない。これは、系中に微量添加した特定の小分子が、系中に漂っているオレイン酸のミセルを不安定化させ、さらにヘキサゴナル構造を持つ塊 B にオレイン酸分子を供給し続けるためであることを様々な測定により突き止めた。

A. 原著論文

1. A Tricky Water Molecule Coordinated to a Verdazyl Radical-Iron(II) Complex: a Multitechnique Approach
H.Kamebuchi, M.Okubo, A.Okazawa, M.Enomoto, J.Harada, K.Ogawa, G.Maruta, S.Takeda, N.Kojima, C.Train and M.Verdaguer.
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 9086 - 9095 (2014).
2. Hydrogen-induced structural transformation of AuCu nanoalloys probed by synchrotron X-ray diffraction techniques
M.Yamauchi, K.Okubo, T.Tsukuda, K.Kato, M.Takata and S.Takeda
Nanoscale, Vol. 6, No. 8, 4067 - 4071 (2014).
3. Crystal Structures, CO₂ Adsorption, and Dielectric Properties of [Cu(II)₂(R-Benzate)₄(pyrazine)]_∞ Polymers (R = m-F, 2,3-F₂, m-Cl, and m-CH₃)
K.Takahashi, N.Hoshino, T.Takeda, S.Noro, T.Nakamura, S.Takeda and T.Akutagawa
Dalton Transactions, Vol. 43, No. 24, 9081 - 9089 (2014).
4. Intrinsic Surface-Drying Properties of Bio-adhesive Proteins
Y.Akdogan, W.Wei, K-Y.Huang, Y.Kageyama, E.W.Danner, D.R.Miller, N.R.Martinez Rodriguez, J. H. Waite, and S.Han
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 53, 11253 - 11256 (2014).
5. Formation of Monodisperse Hierarchical Lipid Particles Utilizing Microfluidic Droplets in a Nonequilibrium State
M.Mizuno, T.Toyota, M.Konishi, Y.Kageyama, M.Yamada, and M.Seki
Langmuir, Vol. 31, 2334 - 2341 (2015).
6. Structure and Growth Behavior of Centimeter-Sized Helical Oleate Assemblies Formed with Assistance of Medium-Length Carboxylic Acids
Y.Kageyama, T.Ikegami, N.Hiramatsu, S.Takeda, T.Sugawara
Soft Matter, Vol. 11, 3550 - 3558 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. 分子集合体の巨視的運動の仕組み解明を目指して (2)
景山 義之
Photon Factory Activity Report 2013 #31 B No.371 (2014).

D. 招待講演

1. 固体 NMR で見る原子価互変異性のスピンドYNAMIXと磁性ナノ粒子の表面状態および単結晶ナノチャンネルによるプロトンポンプ
武田 定
福岡大学セミナー, 2014.7.25, 福岡.

2. Synthesized Molecular Machine
Yoshiyuki KAGEYAMA
The 52nd Annual Meeting of the Biophysical Society Japan (the Symposium for "Biomolecular machinery driven by surrounding water"), 2014.9.25-27, 札幌.
3. 複雑系の中の化学-生命の仕組みを模倣した協同現象の化学への挑戦
景山 義之
第13回北海道大学若手研究者交流会, 2015.1.23, 札幌.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

武田 定

基盤研究(B) (代表) :

「非対称およびキラルな単結晶一次元ナノチャンネルによるプロトンポンプ」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「巨大自己集合体の規則的運動制御に向けた走査NMR顕微鏡による分子レベル動態解析」

北海道大学 創成研究機構研究部特定研究部門プロジェクト (分担) :

「金属錯体によるガス分子分離・貯蔵システムの開発」

丸田 悟朗

基盤研究(C) (代表) :

「金属錯体のスピン転移と格子欠陥：固体高分解能NMRによるキャラクターゼーション」

景山 義之

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「分子集合体を取り囲む水のレオロジーを計測する—水が介在する生命現象の理解に向けて」

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) :

「方向性をもったヘテロ集積分子集合体の遊泳」

固 体 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 稲辺 保
准教授 原田 潤
助 教 高橋 幸裕
特任助教 長谷川裕之

(研究概要)

分子結晶で注目される物性（導電性、磁性、誘電性、非線形光学効果など）の発現には、「結晶」の適切な設計が不可欠である。我々は、結晶としての機能発現のための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を進めている。

有機結晶を貼り合わせた界面で電荷注入が起る接触ドーピングについて調べてきているが、並行して基板結晶に結晶または蒸気が接触することで導電性錯体薄膜が表面に形成される現象についてもその詳細を調べた。中性交互積層型 TCNQ 電荷移動錯体結晶を基板とし TTF 蒸気を接触させると、TTF-TCNQ の繊維状結晶が一方方向に揃って密に詰まった金属的温度依存性示す導電性薄膜が形成されることを見いだした。これは基板中で一次元方向に働く電荷移動相互作用に起因した結晶成長機構によるもので（図 1）、有機半導体表面に導電性薄膜をヘテロ接合させる有効な手法となる。

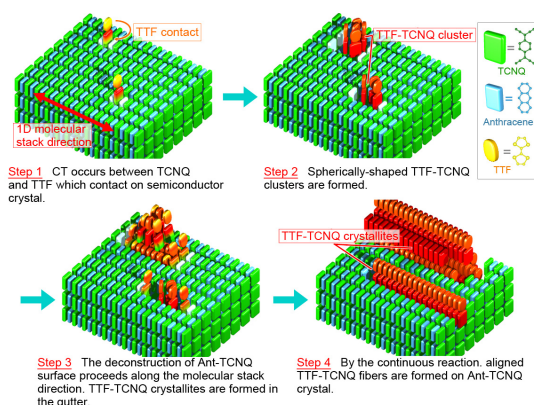


図 1. TTF-TCNQ 薄膜形成機構

分子運動因子を組み込んだ有機機能物質の開拓では、電荷移動相互作用の弱い交互積層型錯体について、分子配向の束縛力が弱いために起こる分子運動を利用し、外部電場に応答する誘電特性の創出に取り組んでいる。無水フタル酸臭素置換体をアクセプタとする電荷移動錯体の構造研究によって、極性分子の乱れた分子配向（無秩序状態）が相転移温度

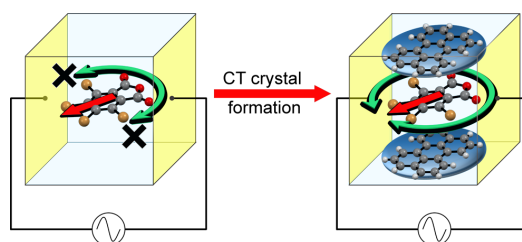


図 2. 電荷移動錯体化による誘電応答誘起

以下で一つの配向に整列する現象が見出された。無秩序状態では二つの配向間での分子運動に起因する誘電応答が現れることから、新しい強誘電体設計の指針となることを提唱した（図 2）。

高効率な太陽電池として注目されている有機・無機ハイブリッドペロブスカイトについては基礎的な構造・物性研究を続けているが、ヨウ化スズ系で見いだされた自発的ドーピングが臭化スズ、臭化鉛の層状ペロブスカイトでも起きていることが見いだされた。

フタロシアニン系の研究と平行して π 共役系を縮小したポルフィリン系にも取り組み、Co 錯体の磁性および薄膜化研究と、軸配位型アニオン錯体の合成と導電体作製へと研究を進めている。

A. 原著論文

1. Hole Doping of Tin Bromide and Lead Bromide Organic-Inorganic Hybrid Semiconductors
G. S. Lorena, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe
Chem. Lett., Vol. 43, 1535-1537 (2014).
2. Site-selective Electrochemical Fabrication of Lithium Phthalocyanine Nanocrystals
H. Hasegawa
Sci. Adv. Mater., Vol. 6, 1548-1552 (2014).
3. Structural and Physical Properties of a Series of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Salts with Dications Bearing Two Terminal Pyridinium Rings
H. Kubota, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe
Cryst. Growth Des., Vol. 14, 5575-5584 (2014).
4. Giant Photoconductivity in NMQ[Ni(dmit)₂]
T. Naito, T. Karasudani, N. Nagayama, K. Ohara, K. Konishi, S. Mori, T. Takano, Y. Takahashi, T. Inabe, S. Kinose, S. Nishihara and K. Inoue
Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2014, 4000-4009 (2014).
5. What Molecules Are Likely or Unlikely To Undergo Pedal Motions in Crystals?
J. Harada, and K. Ogawa
Cryst. Growth Des., Vol. 14, 5182-5188 (2014).
6. One-dimensional phthalocyanine-based conductor with $S = 3/2$ isotropic magnetic centers
Y. Takita, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada, A. Kanda, N. Hanasaki and T. Inabe
J. Porphyrins Phthalocyanines, Vol. 18, 814-823 (2014).
7. Molecular Motion, Dielectric Response, and Phase Transition of Charge-Transfer Crystals: Acquired Dynamic and Dielectric Properties of Polar Molecules in Crystals
J. Harada, M. Ohtani, Y. Takahashi and T. Inabe
J. Am. Chem. Soc., Vol. 137, 4477-4486 (2015).
8. Highly ordered alignment of conducting nano-crystallites on organic semiconductor single crystal surfaces
T. Mikasa, Y. Takahashi, K. Hayakawa, S. Yokokura, H. Hasegawa, J. Harada and T. Inabe
Thin Solid Films, Vol. 579, 38-43 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. 軸配位型フタロシアニン系導電体の構造制御と機能創出
稲辺 保
表面化学, 公益社団法人日本表面科学会編, Vol. 35, 202-208 (2014).

D. 招待講演

1. 可溶性有機-無機ハイブリッド金属ハロゲン化物半導体
稲辺 保
有機エレクトロニクス第205回研究会, 2014.6.27, 東京都.
2. Solube Organic-Inorganic Hybrid Semiconductors
Tamotsu Inabe
The 10th Hokkaido Univ.-Nanjing Univ. Joint Symposium 2014 HU-NU-NIMS/MANA Joint Symposium, 2014.8.22-23, Hokkaido.
3. Contact doping: A new method for modifying electronic structure of molecular solids
Tamotsu Inabe
Core-to-Core/Leverhulme Trust Joint Workshop, Sapporo 2014 "Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems", 2014.10.24-25, Hokkaido.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

稲辺 保

基盤研究 (B) (代表) :

「化学的電荷注入による結晶表層電子機能開拓」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST (分担) :

「有機・無機ハイブリッド半導体を用いた光-電流変換素子と分子性2次電池の開発」

原田 潤

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「電荷移動錯体結晶内分子環境の動的制御による強誘電性の獲得」

基盤研究 (C) (分担) :

「スピロピラン類縁体の新規固相フォトクロミック反応の開拓」

長谷川 裕之

基盤研究 (C) (代表) :

「有機ナノ単結晶の形成制御による機能発現とデバイス化」

F. 受賞関係

Giancarlo Soriano Lorena

Core-to-Core/Leverhulme Trust Joint Workshop, Sapporo 2014 “Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems” 優秀講演賞 (2014.10.25)

「Electronic Properties of Hybrid Organic-Inorganic Perovskites and Its Application to Solution Processable Devices」

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 平井 健二 (平成26年11月着任)

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

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

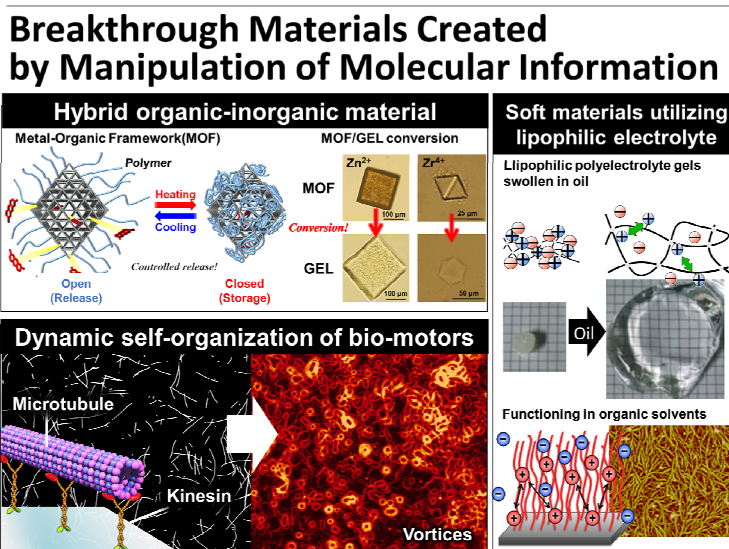
当研究室では、このような立場から、分子間の引力・斥力を巧みに利用して、有機低分子・金属錯体・高分子・無機ナノ粒子・タンパク質などの様々な物質群を構成成分として、それらの混合物から作られる新奇な構造体や新しい機能の発現に取り組んできました。

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

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

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

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



A. 原著論文

1. Stimuli-Responsive Fluorescence of AIE Elastomer Based on PDMS and Tetraphenylethene
R. Taniguchi, T. Yamada, K. Sada and K. Kokado
Macromolecules, Vol. 47, 6382–6388 (2014).
2. Preparation and morphology variation of lipophilic polyelectrolyte brush functioning in nonpolar solvents
T. Yamada, K. Kokado, Y. Higaki, A. Takahara and K. Sada
Chem. Lett., Vol. 43, 1300–1302 (2014).
3. Direct synthesis of liquid metal colloids and their transmetalation into noble metal nanoparticles
S. Sudo, S. Nagata, K. Kokado and K. Sada
Chem. Lett., Vol. 43, 1207–1209 (2014).
4. Formation of ring-shaped microtubule assemblies through active self-organization on dynein
M. Ito, A. M. R. Kabir, D. Inoue, T. Torisawa, Y. Toyoshima, K. Sada and K. Kakugo
Polym. J., Vol. 46, 220–225 (2014).
5. Biomolecular Motor Modulates Mechanical Property of Microtubule
A. M. R. Kabir, D. Inoue, Y. Hamano, H. Mayama, K. Sada and A. Kakugo
Biomacromolecules, Vol. 15, 1797–1805 (2014).
6. Prolonged morphometric study of barnacles grown on soft substrata of hydrogels and elastomers
N. Ahmed, T. Murosaki, T. Kurokawa, A. Kakugo, S. Yashima, Y. Nogata and J. P. Gong
Biofouling, Vol. 30, 271–279 (2014).
7. Diffusion-Coupled Molecular Assembly: Structuring of Coordination Polymers Across Multiple Length Scales
K. Hirai, J. Reboul, N. Morone, J. E. Heuser, S. Furukawa and S. Kitagawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 14966–14973 (2014).
8. Confined synthesis of CdSe quantum dots in the pores of metal–organic frameworks
T. Wakaoka, K. Hirai, K. Murayama, Y. Takano, H. Takagi, S. Furukawa and S. Kitagawa
J. Mater. Chem. C, Vol. 2, 7173–7175 (2014).
9. Trapping of a Spatial Transient State During the Framework Transformation of a Porous Coordination Polymer
M. Kondo, S. Furukawa, K. Hirai, T. Tsuruoka, J. Reboul, H. Uehara, S. Diring, Y. Sakata, O. Sakata and S. Kitagawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 4938–4944 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 超分子相互作用を駆使した新しい温度応答性高分子の開発
佐田 和己, 小門 憲太
高分子, 高分子学会, Vol. 63, 844–846 (2014).

2. 結晶のようなゲルをつくる
小門 憲太, 佐田 和己
現代化学, Vol. 524, 42–46 (2014).
3. MOF を用いた新しい結晶重合
佐田 和己, 小門 憲太
高分子, 高分子学会, Vol. 63, 225–226 (2014).

C. 著書

1. ATP-Driven Bio-Machine
D. Inoue, A. M. R. Kabir, K. Sada, J. P. Gong and A. Kakugo
Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications, and Future Perspectives, Springer, pp.475–487 (2014).
2. ATP駆動型運動素子
上西 恭平, 井上 大介, 佐田 和己, 角五 彰
新版ゲルテクノロジーハンドブック, エヌ・ティー・エス, pp.167–172 (2014).
3. Chemo-Sensitive Soft Matters
K. Iseda, S. Amemori, K. Kokado and K. Sada
Synergy in Supramolecular Chemistry, Taylor&Francis, pp. 75–90 (2014).
4. 有機溶媒高吸収性親油性高分子電解質ゲル
佐田 和己, 小門 憲太
新版ゲルテクノロジーハンドブック, エヌ・ティー・エス, pp.97–103 (2014).
5. 多孔性配位高分子のクリックケミストリー
小門 憲太, 佐田 和己
クリックケミストリー, シーエムシー出版, pp.161–173 (2014).
6. *有機機能材料 基礎から応用まで (エキスパート応用化学 テキストシリーズ)*
松浦 和則, 角五 彰, 岸村 顕広, 佐伯 昭紀, 竹岡 敬和, 内藤 昌信, 中西 尚志, 舟橋 正浩, 矢貝 史樹
講談社出版, (2014).
7. Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications
K. Hirai, P. Falcaro, S. Kitagawa and S. Furukawa
Structure and Bonding, Vol. 157, Springer, pp. 167–186 (2014).

D. 招待講演

1. 多孔性配位高分子への高分子修飾による新しいインターフェースの構築
佐田 和己
日本化学会第95 春季年会, 2015.3.26–29, 船橋.

2. Molecular Design of Thermo-sensitive Polymers and Phase Separation Induced by Organic Reaction
Kazuki Sada
The 3rd International Symposium on Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions, 2015.1.9–10, Shima, Japan.
3. 非水系媒質中で機能する刺激応答性高分子の創製ならびに配位高分子の架橋を利用した結晶重合系の開発
佐田 和己
第156回高分子講演会 (東海), 2014.12.12, 津.
4. 親油性高分子電解質の分子設計と機能性材料への応用
佐田 和己
第27回アイオノマーシンポジウム, 2014.11.20, 東京.
5. Clickable Metal Organic Frameworks for Surface Modification and Crystal Cross-Linking
Kazuki Sada
4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, 2014.9.28–10.1, Kobe, Japan.
6. 結晶架橋法による多面体高分子ゲルの構築
佐田 和己
第31回有機合成化学セミナー, 2014.9.17–19, 福岡.
7. Cross-Linking of Metal Organic Frameworks
Takumi Ishiwata, Yuki Furukawa, Kenta Kokado and Kazuki Sada
Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, 2014.7.17–20, Nara, Japan.
8. 親油性電解質を用いたソフトマテリアルの開発
佐田 和己
第63回高分子学会年次大会, 2014.5.28–30, 名古屋.
9. 表面探索する自己推進型マイクロプローブ
角五 彰
日本化学会第95 春季年会, 2015.3.26–29, 船橋.
10. 生体分子モーターが作り出す散逸構造とその外場応答特性
角五 彰
第3回エキゾチック自己組織化材料シンポジウム, 2014.12.18, 鳥取.
11. Sensing surface deformation by self-propelled molecular motors
Akira Kakugo
The 15th Ries-Hokudai International Symposium 響, 2014.12.16–17, Sapporo, Japan.

12. Roles of internal and external factors in active self-organization of bio-molecular motors
Akira Kakugo
The International Conference on Small Science (ICSS 2014), 2014.12.8–11, Hong Kong, China.
13. Preferential Self-organization of Dynamic Microtubule Network
Akira Kakugo
Second International Conference, Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2014 (KASChem-2014), 2014.9.4–7, Kathmandu, Nepal.
14. 生体分子モーターをモジュールとしたスワーム型分子ロボットの研究開発
角五 彰
第26回生体機能関連化学若手の会サマースクール, 2014.7.25, 蔵王.
15. Importance of inert chamber in the nanotechnological applications of biomolecular motor protein systems
Akira Kakugo
International Workshop on Micro- and Nanomachines (MNM-2014), 2014.7.2–5, Hannover, Germany.
16. 結晶架橋法を用いた精密ネットワーク高分子
小門 憲太
第30回ライラックセミナー・第20回電気化学会北海道支部若手研究者交流会, 2014.6.28–29, 小樽.

E. 外部資金の取得状況（2014.4–2015.3）

佐田 和己

基盤研究（B）（代表）：

「超分子相互作用を用いた温度応答性高分子システムの開発」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「配位高分子由来精密ネットワーク高分子を利用した融合マテリアルの構築」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「動的秩序形成を利用した化学反応応答システムの開発」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「親油性イオン対の導入によるポリペプチドの有機溶媒への可溶化とヘリックス形成」

角五 彰

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「擬似植物細胞モデルにおける微小管の力学応答特性」

新学術領域研究（研究領域提案型）（分担）：

「アメーバ型分子ロボット実現のための要素技術開発とその統合」

小門 憲太

基盤研究 (B) (分担) :

「超分子相互作用を用いた温度応答性高分子システムの開発」

挑戦的萌芽研究 (分担) :

「親油性イオン対の導入によるポリペプチドの有機溶媒への可溶化とヘリックス形成」

日揮・実吉奨学会 平成 26 年度研究助成 (代表) :

「凝集形成を必要としない凝集誘起型発光現象の惹起」

小笠原科学技術振興財団 平成 26 年度研究助成 (代表) :

「超分子錯体形成を駆動力とする凝集誘起型発光現象の開発」

平井 健二

特別研究員奨励費 :

「配位空間を用いたナノ粒子配列の自在制御」

井上 大介

特別研究員奨励費 :

「微小管能動的自己組織化における力学刺激の効果」

石渡 拓己

特別研究員奨励費 :

「ピラードレイヤー型多孔性配位高分子を鋳型とした高度周期性単層二次元ポリマーの創製」

永田 俊次郎

特別研究員奨励費 :

「ゲートを修飾した多孔性配位高分子の創製と展開」

F. 受賞関係

小門 憲太

第26回高分子ゲル研究討論会 Soft Matter講演賞 (2015.1.20)

「AIE骨格で架橋されたゲルの機械的性質と発光特性」

井上 大介

The 15th Ries-Hokudai International Symposium 響 Poster Award (2014.12.17)

「Pattern formation of microtubules triggered by stretch stimuli」

石渡 拓己

第4回 CSJ フェスタ 優秀ポスター発表賞 (2014.11.10)

「結晶架橋法による高分子ゲルの形状と構造の制御」

第 23 回有機結晶シンポジウム 最優秀講演賞 (2014.9.17)

「Metal-Organic Frameworkの結晶構造を反映した高分子ゲルの作製」

The 3rd FCC International Symposium Poster Award (2014.6.14)

「Preparation of Polyhedral Polymer Gels from Metal-Organic Frameworks as Templates」

第 63 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞 (2014.5.30)

「Metal-Organic Frameworkを鋳型とした異方膨潤ゲルの作製」

永田 俊次郎

第 63 回高分子学会年次大会 優秀ポスター賞 (2014.5.30)

「温度応答性高分子を修飾したMetal-Organic Frameworkにおけるゲスト分子の放出制御」

谷口 諒輔

2014 年北海道高分子若手研究会 優秀ポスター賞 (2014.8.30)

「AIE骨格を架橋点に導入したネットワークポリマーの機械的性質と発光特性」

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

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・磁氣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氣的相互作用が生じ、その結果、興味ある様々な磁氣的挙動を示すことを見い出してきた。これらの化合物については中性子回折実験を行い、磁気構造の解析も行っている。また、これらの研究は日本原子力研究所東海研究所や東北大学金属材料研究所など外部研究機関との共同研究という形でも展開している。

最近では、オスミウムを含んだ希土類複合酸化物に関して合成に成功し、その構造的・磁氣的性質に関して成果を得た。オスミウムはその **5d** 電子に起因する異常な物性が注目を集めているが、その高い揮発性と酸化状態の制御の困難さ、毒性により研究の進展が妨げられてきた。ダブルペロブスカイト $\text{Ba}_2\text{NdOsO}_6$ はその構造中で **Nd** と **Os** が規則配列し、この物質群としては高い **65 K** の反強磁性転移 (図 1) を示す事を見出し、中性子回折測定によりその磁気構造 (図 2) の決定に成功した。また、フルオライト派生構造を持つ Ln_3OsO_7 にも成功し、希土類の **4f** 電子、**Os** の **5d** 電子の反強磁性転移を **8, 73 K** で起こすことを見出した。また、対称性の異なる 2 つの斜方晶間での構造相転移を起こすことも明らかにした。

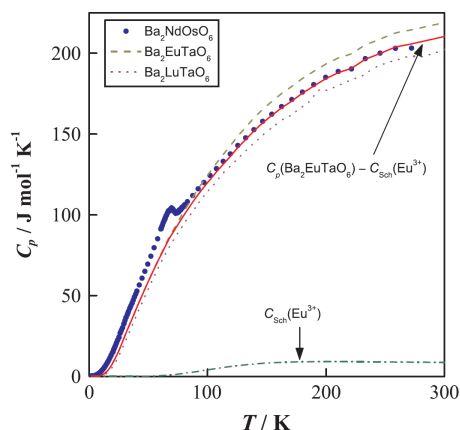


図 1. $\text{Ba}_2\text{NdOsO}_6$ の比熱の温度依存性

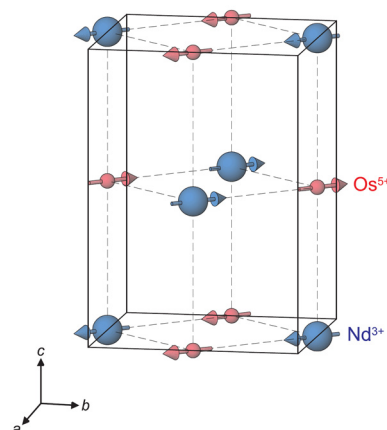


図 2. $\text{Ba}_2\text{NdOsO}_6$ の磁気構造

A. 原著論文

1. Structural Phase Transition and Antiferromagnetic Transition of Tb_3RuO_7
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Solid State Chem., Vol. 220, 22-27 (2014).
2. Metal-insulator Transition in Pyrochlore Oxide $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($0.7 \leq x \leq 1$)
K. Matsuhira, K. Kuroda, T. Sakakibara, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
JPS Conf. Proc., Vol. 3, 013017-1-6 (2014).
3. Enhancement of Optical Faraday Effect of Nonanuclear Tb(III) Complexes
T. Nakanishi, Y. Suzuki, Y. Doi, T. Seki, H. Koizumi, K. Fushimi, K. Fujita, Y. Hinatsu, H. Ito, K. Tanaka, and Y. Hasegawa
Inorg. Chem., Vol. 53, 7635–7641 (2014).
4. High-temperature X-ray Diffraction Measurements of Fluorite-related Rare Earth Antimonates Ln_3SbO_7 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}$) and their Magnetic Properties
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Solid State Chem., Vol. 217, 16-21 (2014).
5. Versatile Simple Doping Technique for Diamond by Solid Dopant Source Immersion during Microwave Plasma CVD
T. Tamura, T. Yanase, T. Nagahama, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and T. Shimada
Chem. Lett., Vol. 43, 1569-1571 (2014).
6. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Novel Sodium Cobalt Tellurate $\text{Na}_5\text{Co}_{15.5}\text{Te}_6\text{O}_{36}$
Y. Shan, Y. Yoshioka, M. Wakeshima, K. Tezuka, and H. Imoto
J. Solid State Chem., Vol. 211, 63-68 (2014).

D. 招待講演

1. 希土類含有ペロブスカイト化合物の多形構造と磁氣的性質
日夏 幸雄
日本セラミックス協会 2015 年 年会 (受賞講演), 2015.3.18-20, 岡山.
2. 層状遷移金属オキシカルコゲナイドの結晶構造と磁性
分島 亮
第 6 回 新機能無機物質探索研究センター・シンポジウム 講演会, 2015.2.16, 仙台.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4–2015.3)

日夏 幸雄

基盤研究(C) (代表) :

「ペロブスカイトを基本構造に持つ希土類複合酸化物の結晶構造とその磁氣的

性質」

F. 受賞関係

日夏 幸雄

第 69 回 日本セラミックス協会 学術賞(2015. 3. 19)

「希土類複合酸化物の多彩な構造とその磁氣的性質」

井上 博貴

平成 26 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(2014. 11. 6-7)

「一次元鎖構造を有するホウ酸塩化合物 $\text{Sr}_6\text{LnFe}(\text{BO}_3)_6$ (Ln = 希土類元素)の合成と結晶構造、および磁氣的性質」

錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子

准教授 小林 厚志 (平成26年10月昇任)

助教 吉田 将己

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。これにより、外部刺激に応答して鋭敏な色変化や発光色変化を示す様々な環境感応型発光性クロミック金属錯体を開発し、新たな超分子系や多孔性配位高分子への展開を行っている(図1、図2)一方、金属錯体のユニークな光反応性にも注目し、白金錯体の光二量化反応やレドックス活性配位子を含む3d金属錯体の光水素発生反応等を見出している(図3)。また新たに、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展開している(図4)。

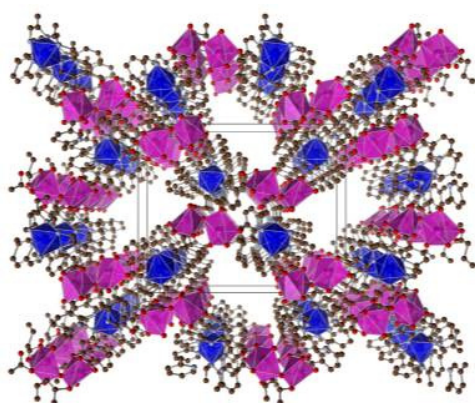


図1. 光増感作用を有する多孔性配位高分子 $\{Cd_2[Ru(dcbpy)_3] \cdot nH_2O\}_n$ (dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) の細孔構造

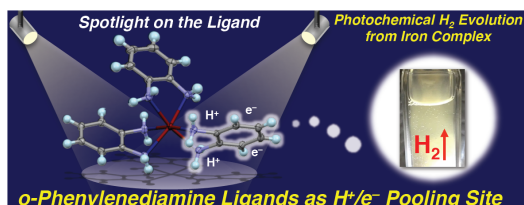


図3. o-フェニレンジアミン/ Fe^{2+} /ヒドロキノン/THF系による光水素発生反応

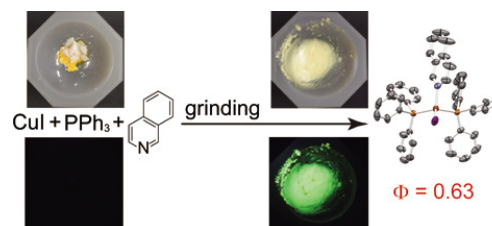


図2. 強発光性銅(I)単核錯体 $[CuI(PPh_3)_2(iq)]$ (PPh_3 = triphenylphosphine, iq = isoquinoline) のすりつぶし合成

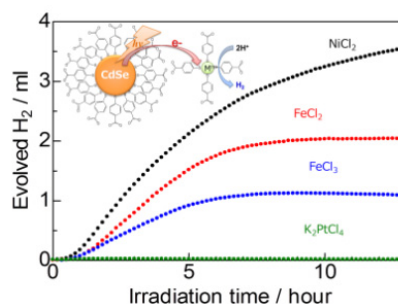


図4. 無機半導体ナノクラスターと金属錯体触媒を組み合わせた光水素発生系

A. 原著論文

1. Enhanced Electric Dipole Transition in Lanthanide Complex with Organometallic Ruthenocene Units
Y. Hasegawa, N. Sato, Y. Hirai, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, A. Kobayashi, M. Kato, T. Seki, H. Ito, and K. Fushimi
J. Phys. Chem. A, Vol. 119, 4825-4833 (2015).
2. Syntheses and Structures of Molybdenum-oxo Complexes Prepared by the Reactions of $[\text{Mo}^{\text{VI}}_2(\text{OAc})_4]$ with tert-Butyl- or Bromo-substituted Catechols
T. Matsumoto, H. Yano, M. Wakizaka, A. Kobayashi, M. Kato, and H.-C. Chang
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 88, 74-83 (2015).
3. Systematic Syntheses and Metalloligand-Doping of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of a Co(III)-metalloligand
A. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Ohba, T. Ogawa, T. Matsumoto, S. Noro, H.-C. Chang, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 54, 2522-2535 (2015).
4. Tribo-, Thermo-, and Vapochromic Behavior of Hydrazone-Pt(II) Complexes Induced by Protonation/Deprotonation in the Solid State, and their Luminescence Properties in Solution
Y. Yamashita, T. Tateishi, K. Sawaguchi, A. Kobayashi, M. Kato, and K. Nakajima
Chem. Lett., Vol. 43, 1912-1914 (2014).
5. Simple and Extremely Efficient Blue Emitters Based on Mononuclear Cu(I)-Halide Complexes with Delayed Fluorescence
H. Ohara, A. Kobayashi, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 43, 17317-17323 (2014).
6. Simple Manual Grinding Synthesis of Highly Luminescent Mononuclear Cu(I)-Iodide Complexes
H. Ohara, A. Kobayashi, and M. Kato
Chem. Lett., Vol. 43, 1324-1326 (2014).
7. Immobilization of a Redox-active Catecholato Pt(II) Complex on an Indium-doped Tin Oxide Electrode via Phosphonate Anchors
H. Honda, T. Matsumoto, R. Tamura, K. Kanaizuka, A. Kobayashi, M. Kato, M. Haga, and H.-C. Chang
Chem. Lett., Vol. 43, 1189-1191 (2014).
8. Synthesis and Vapor-adsorption Behavior of a Flexible Porous Coordination Polymer Built from a Bis(bipyridyl)-Cu(I) Metalloligand
A. Kobayashi, A. Sugiyama, T. Ohba, Y. Suzuki, H.-C. Chang, and M. Kato
Chem. Lett., Vol. 43, 1070-1072 (2014).
9. Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands
A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang, and M. Kato

Inorg. Chem., Vol. 53, 2910-2921 (2014).

10. Hysteretic Vapour Response of a Platinum(II)-Copper(II) Heterodinuclear Complex Derived from the Dimer-of-Dimer Motif and the Guest-Absorbable Site
T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang, T. Kouyama, T. Kato, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 43, 7514-7521 (2014).
11. Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands
A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 53, 2910-2921 (2014).
12. Photo-induced dimerization reaction coupled with oxygenation of a platinum(II)-hydrazone complex
A. Kobayashi, D. Yamamoto, H. Horiki, K. Sawaguchi, T. Matsumoto, K. Nakajima, H.-C. Chang, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 53, 2573-2581 (2014).
13. Variable-Rung Design for a Mixed-Valence Two-Legged Ladder System Situated in a Dimensional Crossover Region
K. Otsubo, A. Kobayashi, K. Sugimoto, A. Fujiwara, and H. Kitagawa
Inorg. Chem., Vol. 53, 1229-1240 (2014).
14. Linkage and geometrical isomers of dichloridobis(triphenylphosphine)ruthenium(II) complexes with quinoline-2-carboxaldehyde (pyridine-2-carbonyl)hydrazone: Their molecular structures, and electrochemical and spectroscopic properties
A. Mori, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, A. Kobayashi, M. Kato, M. Kojima and K. Nakajima
Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2014, 186-197 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. Vapochromic Platinum(II) Complexes: Crystal Engineering toward Intelligent Sensing Devices
A. Kobayashi and M. Kato
Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2014, 4469-4483 (2014).
2. 発光性クロミック銅(I)錯体
加藤 昌子
日本結晶学会誌, Vol. 57, pp.110-115 (2015).
2. 頑張れば誰かが見ていてくれるよ
加藤 昌子
化学, Vol. 69, pp. 32-33 (2014).
3. 人生におけるしごと.
加藤 昌子
高分子, Vol. 64, No.2, p.102 (2015).

C. 著書

1. 金属錯体, 配位化合物の光化学
加藤 昌子
光化学の事典, 光化学協会&光化学の事典編集委員会編, pp. 176-177, 朝倉書店, 東京 (2014).

D. 招待講演

1. 金属間相互作用を利用したマルチクロミック錯体系の構築
小林 厚志
日本化学会第95 春季年会, 2015.3.26-29, 船橋.
2. Luminescent Chromic Metal Complexes
Masako Kato
Hokkaido University-Université de Montréal-Université de Strasbourg Joint Symposium 2015, 2015.3.24, Sapporo, Japan.
3. Simple and Highly Luminescent Mononuclear Copper(I)-Halide Complexes and the Related Copper(I) Clusters
Masako Kato
Hokkaido University - NIMS 10th Anniversary Ceremony and Joint Symposium, 2015.1.14, Tsukuba, Japan.
4. Luminescent Chromic Metal Complexes
Masako Kato
South Europe - Japan Joint Forum on Inorganic Chemistry and its Interfaces, 2014.10.17-18, France.
5. Syntheses of Flexible Porous Coordination Polymers Composed of Multifunctional Metalloligands
Atsushi Kobayashi
10th Hokkaido University-Nanjing University Joint Symposium, 2014.8.22-23, Sapporo, Japan.
6. 発光性クロミック金属錯体の最前線
加藤 昌子
錯体化学若手の会 夏の学校 2014, 2014.8.1-3, 千葉.
7. Construction of photochemical hydrogen evolution systems based on the effective utilization of 3d metals
Masako Kato
The 3rd Frontier Chemistry Center International Symposium –Challenges at the Frontier of Chemical Sciences, 2014.6.13-14, Sapporo, Japan.
8. Chromic Metal Complexes with Photofunctionality
Masako Kato

Supramolecular Coordination Chemistry Joint Japan Canada Symposium, 2014.5.31-6.2, Canada.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

加藤 昌子

新学術領域研究 (代表) :

「元素活用型 3d 金属錯体水素発生光触媒の構築」

特別研究費奨励費 (代表) :

「ダブルデッカー型発光白金 (II) 錯体フレームワークの構築とクロミック応答性」

概算要求特別経費 (分担) :

「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 厚志

基盤研究(C) (代表) :

「発光性配位高分子ナノ結晶の励起エネルギーダイナミクスの研究」

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) :

「自己組織化を活用した超ナノ結晶人工光合成デバイスの構築」

吉田 将己

研究活動スタート支援 (代表) :

「金属錯体の光励起を鍵とした新奇な小分子変換システムの創製」

F. 受賞関係

小林 厚志

平成 26 年度 北海道大学研究総長賞 奨励賞 (2015.3.11)

小川 知弘

錯体化学若手の会夏の学校 2014 優秀ポスター賞(2014. 8. 1-3)

「パラトリルピリジンを含むアニオン性白金 (II) 錯体の対イオンによる発光挙動変化」

岡野 友香

第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 優秀ポスター賞(2014. 10. 14-16)

「強発光性銅(I)複核錯体のジホスフィン配位子による発光色制御」

齋藤 賢人

化学系学協会北海道支部 2015 冬季研究発表会 優秀ポスター賞 (2015.1.27-28)

「メソポーラス有機シリカ上への白金(II)錯体の固定化及びその光機能」

分 析 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 喜多村 昇

准教授 三浦 篤志 (平成 26 年 5 月着任)

助 教 藤井 翔 (平成 27 年 4 月着任)

(旧職員)

助 教 作田 絵里 (平成26年12月転出・現 長崎大学大学院工学研究科 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』をキーワードとして『微小空間の化学 (マイクロ化学)』から『有機・遷移金属錯体の光化学』等まで幅広い研究を展開している。具体的には、『微小空間の化学』として単一微粒子のレーザー捕捉・顕微分光法 (Fig. 1 および Fig. 2) に基づく 1) 単一エアロゾル微小液滴に関する研究や, 2) マイクロ空間におけるレーザー誘起相分離現象・単一微粒子生成の分析化学的応用を試み成果を得ている。また, 3) 分子によるレーザー光の散乱によって発生する放射圧を用いたタンパク質結晶化や, 4) レーザー光照射によって発生するマイクロ・ナノバブルに関する研究も行っている。さらに、『有機・遷移金属錯体の光化学』としては, 5) 新規なトリアリールホウ素誘導体やトリアリールホウ素基を配位子上に有する Ru(II), Re(I), Pt(II)錯体等の合成とその光化学物性に関する研究や, 6) 正八面体型金属 6 核クラスター錯体 ($[M_6E_8L_6]^Z$ ($M = Mo(II), W(II), Re(III)$; $E = S, Se, X (=Cl, Br, I)$; $L = X$, カルボン酸類等) の励起三重項状態のゼロ磁場分裂に関する研究を発光分光測定システム (Fig. 3) や液体ヘリウムクライオスタット (Fig. 4) を用いた 3 K から 300 K にわたる温度制御発光分光法等に基づいて研究を行い, 世界的に高い評価を得ている。その他、光やレーザーを巧みに利用した新しい化学の探索と解明に関する研究を進めている。

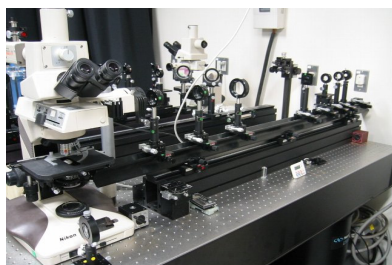


Fig. 1. レーザー捕捉・顕微分光 (吸収・蛍光) システム



Fig. 2. 3次元空間分解顕微分光 (蛍光・ラマン) 分光システム

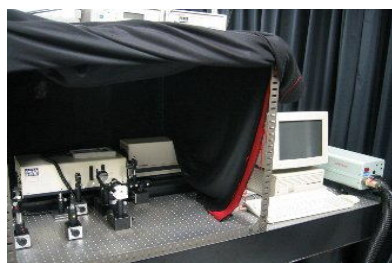


Fig. 3. ストレージスコープ型発光分光測定システム

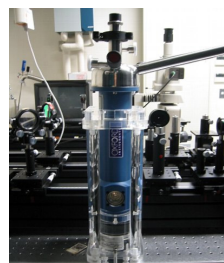


Fig. 4. 分光測定用液体ヘリウムクライオスタット

A. 原著論文

1. Controlled Synthesis and Luminescence Properties of *trans*-[Re₆S₈(CN)₄(OH)_{2-n}(H₂O)_n]ⁿ⁻⁴ Octahedral Rhenium(III) Cluster Units (n = 0, 1 or 2).
A. Y. Ledneva, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, Y. Molard, S. Cordier, N. Kitamura, and N. G. Naumov.
Polyhedron, Vol. 67, 351-359 (2014).
2. Synthetic Control of Spectroscopic and Photophysical Properties of Triarylborane Derivatives Having Peripheral Electron-donating Groups.
A. Ito, K. Kawanishi, E. Sakuda, and N. Kitamura.
Chem. Eur. J., Vol. 20, 3940-3953 (2014).
3. Constrained-induced Structural Deformation of Planarized Triphenylboranes in the Excited State.
T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irle, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi.
Chem. Sci., Vol. 5, 1296-1304 (2014).
4. A Highly Emissive Inorganic Hexamolybdenum Cluster Complex as a Handy Precursor for the Preparation of New Luminescent Materials.
O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, and A. J. Sutherland.
Dalton Trans., Vol. 43, 6021-6025 (2014).
5. The First Water-soluble Hexarhenium Cluster Complexes with a Heterocyclic Ligand Environment: Synthesis, Luminescence, and Biological Properties.
M. A. Shestopalov, K. E. Zubareva, O. P. Khripko, Y. I. Khripko, A. O. Soloviera, N. V. Kurtieva, Y. V. Mironov, N. Kitamura, V. E. Fedorov, and K. A. Brylev.
Inorg. Chem., Vol. 53, 9006-9013 (2014).
6. Polymerizable Octahedral Rhenium Cluster Complexes as Precursors for Photo/Electroluminescent Polymers.
O. A. Efremova, K. A. Brylev, O. Kozlova, M. S. White, M. A. Shestopalov, N. Kitamura, Y. V. Mironov, S. Bauer, and A. J. Sutherland.
J. Mater. Chem. C, Vol. 2014, 8630-8638 (2014).
7. Reversible Control of the Equilibrium Size of a Single Aerosol Droplet by Change in Relative Humidity.
S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura.
Anal. Sci., Vol. 30, 1075-1079 (2014).
8. New Mixed-ligand Cyanohydroxo Octahedral Cluster Complex *trans*-[Re₆S₈(CN)₂(OH)₄]⁴⁻, Its Luminescence Properties and Chemical Reactivity.
Y. V. Mironov, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, A. V. Ermolaev, N. Kitamura, and V. E. Fedorov.
RSC Adv., Vol. 2014, 60808-60815 (2014).

9. Crystal Growth of Lysozyme Controlled by Laser Trapping.
J. R. Tu, A. Miura, K. Yuyama, H. Masuhara, and T. Sugiyama.
Crystal Growth & Design, Vol. 14, 15-22 (2014).
10. Synthesis of Yellow and Red Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalenes and the Theoretical Investigation of Their Optical Properties.
K. Namba, A. Osawa, A. Nakayama, A. Mera, F. Tano, Y. Chuman, E. Sakuda, T. Taketsugu, K. Sakaguchi, N. Kitamura, and K. Tanino.
Chem. Sci., Vol. 6, 1083-1093 (2015).
11. A Method for an Approximate Determination of a Polymer-rich-domain Concentration in Phase-Separated Poly(N-isopropyl acrylamide) Aqueous Solution by Means of Confocal Raman Microspectroscopy Combined with Optical Tweezers.
T. Shoji, R. Nohara, N. Kitamura, and Y. Tsuboi.
Anal. Chim. Acta, Vol. 854, 118-121 (2015).
12. Photoinduced Electron Transfer Reactions of Hexarhenium(III) Cluster: Oxidative Quenching of $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^{4-}$ Emission by Electron Acceptors.
N. Kitamura, N. Kobayashi, S. Ishizaka, T. Yoshimura, H.-B. Kim, and Y. Sasaki.
J. Cluster Sci., Vol. 26, 211-221 (2015).
13. Dual Emissions from Ruthenium(II) Complexes Having 4-Arylethynyl-1,10-phenanthroline at Low Temperature.
E. Sakuda, C. Matsumoto, Y. Ando, A. Ito, K. Mochida, A. Nakagawa, and N. Kitamura.
Inorg. Chem., Vol. 54, 3245-3252 (2015).
14. Supramolecular Frameworks Built up from Red-phosphorescent *trans*- Re_6 Cluster Building Blocks: One Pot Synthesis, Crystal Structures, and DFT Investigations.
R. E. Osta, A. Demont, N. Audebrand, Y. Molard, T. T. Nguyen, R. Gautier, K. A. Brylev, Y. V. Mironov, N. G. Naumov, N. Kitamura, and S. Cordier.
Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 641, 1156-1163 (2015).

C. 著書

- 1 光化学の辞典
喜多村 昇 (分担執筆)
光化学協会編, 朝倉出版 (2014).
- 2 発光の辞典
喜多村 昇 (分担執筆)
木下修一, 太田信廣, 永井健治, 南不二雄 編 朝倉書店 (2015)

D. 招待講演

- 1 Dual Laser-induced Extended Phase Separation of Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) in Solution under Laser Trapping.
A. Miura
The 10th Hokkaido Univ. - Nanjin Univ. Joint Symposium, 2014 HU-NU-NIMS/MANA Joint Symposium, Oct. 8, 2014, Sapporo, Japan.
- 2 Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters.
N. Kitaura (Keynote lecture)
International Workshop on Transition Metal Clusters IWTMC-IV, Sept. 8 - 11, 2014, Novosibirsk, Russia,
- 3 Photophysical Properties and Application of Transition Metal Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units
作田 絵里
錯体化学討論会第64回討論会, Oct. 18 - 20, 2014, 東京都.
- 4 Experimental Approaches to Photoreduction of Carbon Dioxide Using Boron as a Key Element -Towards Artificial Photosynthesis in Water.
E. Sakuda
International Symposium for Women Scientists 2014, Oct. 27 - 29, 2014, Sapporo, Japan.
- 5 Photophysical Properties of Ruthenium(II) Complexes Having Arylborane-appended Ligands.
N. Kitamura
8th Asian Photochemistry Conference, Nov. 10 - 13, 2014, Trivndrum, Kerala, India.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

喜多村 昇

基盤研究 (A) (代表) :

「強発光・長励起寿命遷移金属錯体の創製と機能材料への展開」

挑戦的萌芽研究 (代表)

「ゼロ磁場分裂制御による遷移金属錯体の発光制御」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (公募班・代表)

「アリールホウ素置換遷移金属錯体による二酸化炭素の光還元反応」

作田 絵里

若手研究(B) (代表) :

「平面型新規アリールホウ素化合物の構造と光化学特性に関する研究」

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) :

「アリールホウ素化合物による化学的光エネルギー変換への展開」

F. 受賞関係

喜多村 昇

Niokolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ロシア科学アカデミー, ニコラエフ無機化学研究所) 名誉学位 (Honorary Doctor)
(2014.9.12)

石崎 七海

第 26 回配位化合物の光化学討論会 優秀ポスター賞 (2014.8.7)
「アリールホウ素置換基を有する Ru(II)錯体を用いた二酸化炭素光還元反応の高効率化
へ向けた試み (1) 光還元と電気化学的還元の比較検討」

須郷 大毅

The ICPEPA-9 Student Paper Award (Poster) (2014.10.2)
「High-sensitive Fluorescence Detection Based on a Micro-assembly of Polymer Chains
Formed by Plasmon-based Trapping (Tu-P-12)」

若林 遼

第 63 回高分子討論会 優秀ポスター賞 (2014.9.26)
「水和構造の異なるポリアクリルアミド系温度応答性高分子における水溶液の相分離ダイナミクス」

有機化学第一研究室

(現教員)

教授 鈴木 孝紀

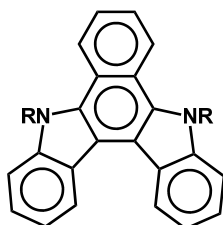
准教授 藤原 憲秀

助教 上遠野 亮

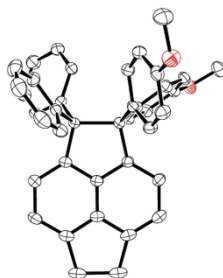
(研究概要)

錬金術師 *alchemist*—卑金属を貴金属に変換する、さらには不老不死の薬を合成しようと試みた、いにしへの魔術師たち—の夢は実現しなかった。しかし、彼らの非常に強い探求心と研究に対する情熱は、人類の役に立つ新物質を開発しようとする現代の化学者 *chemist* に脈々と受け継がれている。もちろん我々は宗教的神秘主義を信奉する魔術師ではない。科学的根拠に基づき、「昨日の不可能が、今日可能になる」よう、日夜努力している有機化学者である。

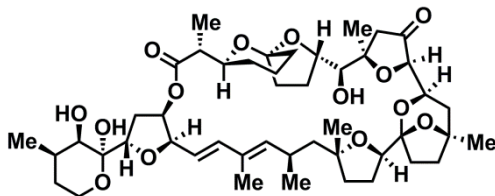
我々の扱っている有機化合物の特徴はその多様性にある。炭素同士をいくらかでも長く連結できること、そして炭素原子の結合方法にいくつかの種類があることなどのために、有機分子の種類は無限であり、その数だけ性質の異なる物質が存在する。頭の中でデザインしたものをうまく合成することができれば、どんな特性を持った有機化合物も手に入れることができるはずである。当研究室では機能性有機化合物を研究対象としている。ナノテクノロジーに供する分子素子の開発から、天然に微量しか存在しない海洋産毒物の全合成までと、その守備範囲は広い。「なぜそのような機能が発現するのか?」「どのようにしたら望む物質に変換できるのか?」これらの課題に全力を挙げて取り組んでいるのである。こうした有機化学に精通し合成法を駆使すれば、たとえ「貴金属」ができなくても、金属と同じように電気を通す有機物を得ることができる。たとえ「不老不死の薬」ができなくても、難病を治す薬や人畜無害な次世代の農薬などを、目の前のフラスコの中に創り出すことができるのである。



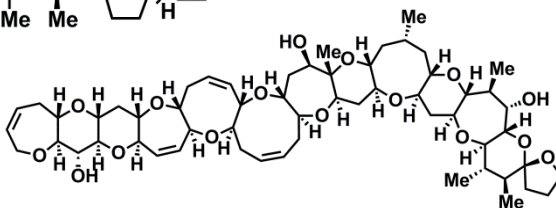
UV-Vis-NIR 吸収と蛍光
ON/OFF スwitchingが
可能な縮環型電子供与体



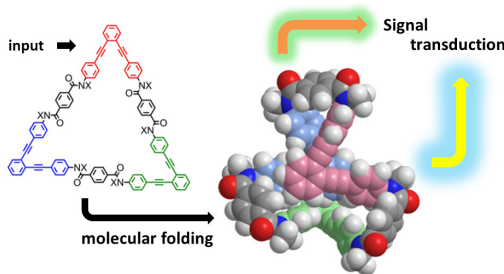
きわめて長い C-C 結合とその
特異な性質にせまる
ヘキサアールエタン型化合物



渦鞭毛藻由来の下痢性貝毒、
ペクテノトキシン 2。強力な
癌細胞増殖抑制活性が注目さ
れている。



シガテラ食中毒の
原因物質の一つ、シガトキシン 3C。シガ
テラ毒は、1 トンの魚あたり 1 ミリグラ
ムの存在量でも強い活性を示す。



環状分子の折りたたみ
を利用したキラリティ
創出：ゲスト分子の存
在下、温度変化に際し
て大きなキロプティカ
ル変化を示す。

A. 原著論文

1. Total synthesis of pectenotoxin-2
K. Fujiwara, Y. Suzuki, N. Koseki, Y. Aki, Y. Kikuchi, S. Murata, F. Yamamoto, M. Kawamura, T. Norikura, H. Matsue, A. Murai, R. Katoono, H. Kawai, T. Suzuki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 53, 780-784 (2014).
2. Chiral memory units based on dynamic redox systems with a dibenzoxepinone skeleton: drastic change in racemization barrier and electrochemical bistability
K. Wada, Y. Chiba, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Heterocycles, Vol. 88, 945-952 (2014).
3. Expandability of ultralong C-C bond: largely different C1-C2 bond length determined by low-temperature X-ray analyses on pseudopolymorphs of 1,1-bis(4-fluorophenyl)-2,2-bis(4-methoxyphenyl)pyracene
T. Suzuki, Y. Uchimura, F. Nagasawa, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, K. Murakoshi, T. Fukushima, A. Nagaki, J. Yoshida
Chem. Lett., Vol. 43, 86-88 (2014).
4. Preparation and structure of acenaphthylene-1,2-diyl di(9-acridine) derivatives with a long C=C bond
T. Takeda, Y. Uchimura, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. Commun., Vol. 50, 3924-3927 (2014).
5. Complexation-induced inversion of helicity by an organic guest in a dynamic molecular propeller based on a tristerephthalamide host with a two-layer structure
R. Katoono, H. Kawai, M. Ohkita, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. Commun., Vol. 50, 5438-5440 (2014).
6. Wurster's Blue-type Cation Radicals Framed in a 5,10-Dihydrobenzo[a]indolo[2,3-c]carbazole (BIC) Skeleton: Dual Electrochromism with Drastic Changes in UV/Vis/NIR and Fluorescence
T. Suzuki, Y. Sakano, Y. Tokimizu, Y. Miura, R. Katoono, K. Fujiwara, N. Yoshioka, N. Fujii, H. Ohno
Chem. Asian J., Vol. 9, 1841-1846 (2014).
7. Cyanoazulene-based multi-stage redox systems prepared from vinylcyclopropanecarbonitrile and cyclopentenone via divinylcyclopropane-rearrangement approach
K. Tanino, Y. Yamada, F. Yoshimura, T. Suzuki
Chem. Lett., Vol. 43, 607-609 (2014).
8. Oxidative protonolysis of the expanded central C-C bond in a di(spiroacridan)-type hexaphenylethane derivative accompanied by UV-vis, FL, and CD spectral changes
T. Suzuki, Y. Kuroda, K. Wada, Y. Sakano, R. Katoono, K. Fujiwara, F. Kakiuchi, T. Fukushima
Chem. Lett., Vol. 43, 887-889 (2014).
9. Electrochiroptical response in aqueous media: 9,10-dihydrophenanthrene-9,10-diyl dications with Michlar's hydrol blue chromophores attached with oligoethylene glycol units
T. Suzuki, K. Hanada, R. Katoono, Y. Ishigaki, S. Higasa, H. Higuchi, H. Kikuchi, K. Fujiwara, H. Yamada, T. Fukushima

Chem. Lett., Vol. 43, 982-984 (2014).

10. Preparation, redox properties, and X-ray structures of electrochromic 11,11,12,12-tetraarylanthraquinodimethane and its bianthraquinodimethane analogue: drastic geometrical changes upon interconversion with dicationic dyes
Y. Sakano, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. Lett., Vol. 43, 1143-1145 (2014).
11. Alkylbenzoquinone involved in development of cellular slime molds
Y. Takaya, R. Hotta, K. Fujiwara, R. Otani, Y. Uchiyama, M. Sakakibara, E. Fukuda, M. Niwa, K. Inouye, A. A. Oohata
Org. Lett., Vol. 16, 1143-1145 (2014).
12. Controlled Dynamic Helicity of a Folded Macrocyclic Based on a Bisterephthalamide with a Twofold Z-Shaped Structure
R. Katoono, K. Kusaka, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. Asian J., Vol. 9, 3182-3187 (2014).
13. Chiroptical molecular propellers based on hexakis(phenylethynyl)benzene through the complexation-induced intramolecular transmission of local point chirality
R. Katoono, K. Kusaka, S. Kawai, Y. Tanaka, K. Hanada, T. Nehira, K. Fujiwara, T. Suzuki
Org. Biomol. Chem., Vol. 12, 9352-9538 (2014).
14. A Foldable Cyclic Oligomer: Chiroptical Modulation through Molecular Folding upon Complexation and a Change in Temperature
R. Katoono, Y. Tanaka, K. Fujiwara, T. Suzuki
J. Org. Chem., Vol. 79, 10218-10225 (2014).
15. Three-Way Output Molecular Response System based on Tetrakis(3,4-dialkoxyphenyl)-3,4-dihydro[5]helicenes: Perturbation of Properties by Long Alkyl Chains
Y. Ishigaki, S. Yoshida, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima, T. Suzuki
Heterocycles, Vol. 90, 126-135 (2015).
16. Bis(diarylethenyl)thiophene, -bithiophene, and -terthiophene: A New Series of Violen-Cyanine Hybrid-Type Electron Donors
Y. Ishigaki, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Heterocycles, Vol. 90, 136-143 (2015).
17. Stereoselective Synthesis of the A-ring of Armatol A from a Bromo-substituted Chiral Building Block Based on Ireland-Claisen Rearrangement and Ring-closing Olefin Metathesis
Y. Hirose, K. Fujiwara, T. Saito, R. Katoono, T. Suzuki
Heterocycles, Vol 91, 76-103 (2015).
18. New Insights into the Hexaphenylethane Riddle: Formation of an α,α -Dimer
Y. Uchimura, T. Takeda, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 54, 4010-4013 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox-Active Functionalized Dyes and Novel Structures
T. Suzuki, T. Takeda, E. Ohta, K. Wada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara
Chem. Rec., Vol. 15, 280-294 (2015).
2. Electrochromic and unique chiroptical properties of helically deformed tetraarylquinodimethanes generated from less-hindered dicationic precursors upon reduction
T. Suzuki, Y. Sakano, T. Iwai, S. Iwashita, Y. Miura, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, Y. Tsuji, T. Fukushima
Pure Appl. Chem., Vol. 86, 507-516 (2014).

C. 著書

1. Design of chirality-sensing systems based on supramolecular transmission of chirality
R. Katoono
Synergy in Supramolecular Chemistry, 247-260 (2015).

D. 招待講演

1. Can Packing Change the Bond Length of Ultralong C-C Bonds?
T. Suzuki, Y. Uchimura, T. Takeda, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara
CGOM11 (Crystal Growth of Organic Materials), 2014.6.17-20, Nara Prefectural New Public Hall, Nara.
2. ビス（10-メチルアクリジニウム）型色素の化学：多重出力型エレクトロクロミズムから世界記録を持つ特異な構造まで
鈴木 孝紀
2014 年電気化学秋季大会, 2014.9.27-28, 北海道大学, 札幌.
3. テレフタルアミドをモチーフとした動的らせん分子の設計とキラリティセンシング
上遠野 亮
2014 高分子・ハイブリッド材料研究センター(PHyM)若手フォーラム, 2014. 12.12, 仙台.

E. 外部資金の取得状況（2014.4-2015.3）

鈴木 孝紀

挑戦的萌芽研究(代表)：

「超分子ロッド：MFMS 概念に基づく分子設計の検証」

藤原 憲秀

基盤研究 (C) (代表)：

「有糸分裂阻害天然物ニグリカノシド類とその多様な人工類縁体の合成研究」

上遠野 亮

若手研究 (B) (代表):

「テレフタルアミドを基本骨格とした動的プロペラ型ホストによる
キラリティ創出」

玉置 瞳美

特別研究員奨励費 (代表):

「パーフルオロビフェニル骨格を多重連結した動的酸化還元系の構築とその複
合応答の調査」

内村 康人

特別研究員奨励費 (代表):

「世界最長の共有結合への挑戦：究極的結合の伸長性と炭素－ヘテロ結合への
展開」

鈴木 悠記

特別研究員奨励費 (代表):

「ペクテノトキシン類の生理活性部位およびその作用機構の解明を
目指した合成研究」

F. 受賞関係

田中 優貴

第25回基礎有機化学討論会、ポスター賞 (H26.9.7)

「動的な8の字型キラリティを有する環状テレフタルアミド誘導体の合成、構造
およびキラリティ制御」

花田 佳祐

第25回基礎有機化学討論会、ポスター賞 (H26.9.7)

「架橋鎖で連結された4,4'-フェニルエチニリデンジアニリン類の合成とその
動的酸化還元挙動に基づくエレクトロクロミズム」

鈴木 悠記

日本化学会第95春季年会、優秀講演賞(学術) (H27.3.29)

「ペクテノトキシン 2 の安定化アナログの合成研究」

有機化学第二研究室

(現教員)

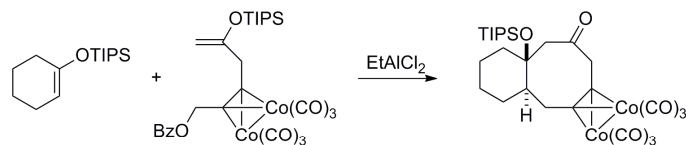
教授 谷野 圭持
准教授 鈴木 孝洋
助教 吉村 文彦

(研究概要)

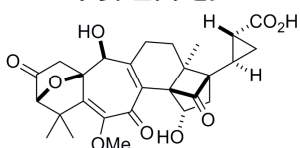
有機合成が扱う対象は、医薬・農薬や光量から色素・液晶などの機能性分子、さらにプラスチック・合成繊維などの等分しまで広範囲に及ぶ。このため有機合成化学は学術的な枠に留まらず、現代社会を根幹から支える「ものづくり」を分子レベルで先導する役割を果たしてきた。有機合成は、積木やブロックの組み立てに似ており、望みとする有機分子に到達するためには、様々な変換反応を組み合わせた「多段階合成」が必要となる。複雑な構造を持つ有機分子には、未だ合成不可能であったり、合成できても数十工程の変換反応を要するものがあり、この理由から製品化できない医薬も少なくない。目的とする有機化合物を必要な量だけ入手するためには、真に効率的な変換反応の開発と、出来る限り短い合理的な合成スキームの設計が必要となる。

有機化学第二研究室では、新しい有機合成方法論、特に有機金属および遷移金属錯体を用いる高選択的変換反応を開発している。さらに、それらを基軸とする合成スキームを設計し、生理活性天然物や生物毒、生体関連物質などの全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の開発」、「アセチレンジコバルト錯体を用いる環骨格構築法の開発」、「ニトリル誘導体を利用する炭素骨格形成法の開発」、「アザジラクチンなど高次構造天然物の全合成研究」、「多置換ビシクロ[2.2.2]オクタンを有する天然物の合成研究」などを手がけている。

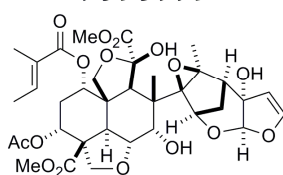
アセチレンジコバルト錯体を用いる[6+2]型付加環化反応



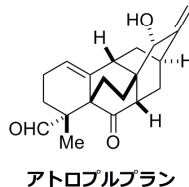
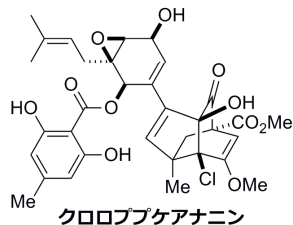
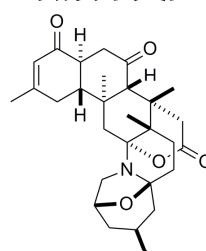
新世代の農薬として期待される
ソラノエクレピン



昆虫摂食阻害活性化合物
アザジラクチン



骨粗鬆症治療薬として期待される
ノルゾアンタミン



A. 原著論文

1. Synthetic Studies on Taxanes: Construction of the Tricyclic Skeleton on the Basis of a [6+2] Cycloaddition Reaction
R. Hanada, K. Mitachi, and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 55, 1097–1099 (2014).
2. Stereoselective Synthesis of the Right-hand Segment of Tubiferal A
T. Hiramatsu, M. Takahashi, and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 55, 1145–1147 (2014).
3. Synthesis of 1-Acetyl-2-silyoxycycloheptane Derivatives via Highly Stereoselective formal [5+2] Cycloaddition Reaction
M. Kudo, F. Kondo, H. Maekawa, T. Shimizu, M. Miyashita, and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 55, 1192–1195 (2014).
4. Efficient Synthesis of Dibarrelane, a Dibicyclo[2.2.2]octane Hydrocarbon
T. Suzuki, H. Okuyama, A. Takano, S. Suzuki, I. Shimizu, and S. Kobayashi
J. Org. Chem., Vol. 79, 2803–2808 (2014).
5. Cyanoazulene-based Multi-stage Redox Systems Prepared from Vinylcyclopropane-carbonitrile and Cyclopentenone via Divinylcyclopropane-rearrangement Approach
K. Tanino, T. Yamada, F. Yoshimura, and T. Suzuki
Chem. Lett., Vol. 43, 607–609 (2014).
6. Nucleophilic Addition Reactions of Nitriles to Nitrones under Mild Silylation Conditions
F. Yoshimura, T. Abe, and K. Tanino
Synlett, Vol. 25, 1863–1868 (2014).
7. N-Acyl-N-tosylhydrazine as a Synthon to Construct Tetrasubstituted Carbon Centers Possessing a Nitrogen Group
K. Namba, Y. Shobo, K. Fujimoto, I. Shoji, M. Yoshida, and K. Tanino
Eur. J. Org. Chem., Vol. 2014, 5196–5203 (2014).
8. Inhibition of C-terminal Truncated PPM1D Enhances the Effect of Doxorubicin on Cell Viability in Human Colorectal Carcinoma Cell Line
Y. Kozakai, R. Kamada, Y. Kiyota, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi
Bioorg. Med. Chem. Lett., Vol. 24, 5593–5596 (2014).
9. Multimodal Biopanning of T7 Phage-displayed Peptide Reveals Angiomotin as a Potential Receptor of an Anti-angiogenic Macrolide Roxithromycin
K. Takakusagi, Y. Takakusagi, T. Suzuki, A. Toizaki, A. Suzuki, Y. Kawakatsu, M. Watanabe, Y. Saito, R. Fukuda, A. Nakazaki, S. Kobayashi, K. Sakaguchi, and F. Sugawara
Euro. J. Med. Chem., Vol. 90, 809–821 (2015).
10. Synthetic Study of Spiroiridal Triterpenoids: Construction of Functionalized Spiro[4.5]decane Skeleton using Claisen Rearrangement of 2-(Alkenyl)dihydropyran

N. Takanashi, K. Tamura, T. Suzuki, A. Nakazaki, and S. Kobayashi
Tetrahedron Lett., Vol. 56, 327–330 (2015).

11. Synthetic Studies on Azadirachtin: Construction of the ABC Ring System via the Diels-Alder Reaction of a Vinyl Allenylsilane Derivative
K. Sakurai and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 56, 496–499 (2015).
12. Synthesis of Yellow and Red Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene and Theoretical Investigation of Optical Properties
K. Namba, A. Osawa, A. Nakayama, A. Mera, F. Tano, Y. Chuman, E. Sakuda, T. Taketsugu, K. Sakaguchi, N. Kitamura, and K. Tanino
Chem. Sci., Vol. 6, 1083–1093 (2015).
13. A highly Stereoselective Intramolecular Diels–Alder Reaction for Construction of the AB Ring Moiety of Bruceantin
K. Usui, T. Suzuki, and M. Nakada
Tetrahedron Lett., Vol. 56, 1247–1251 (2015).
14. Acid-Catalyzed [4+3] Cycloaddition Reaction of *N*-Nosyl Pyrroles
M. Shibata, R. Fuchigami, R. Kotaka, K. Namba, and K. Tanino
Tetrahedron, Vol. 71, 4495–4499 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. Recent Developments in the Synthesis of Zoanthamine Alkaloids
F. Yoshimura, K. Tanino and M. Miyashita
Tetrahedron Lett., Vol. 55, 2895–2903 (2014).
2. ポツンと離れた第四級不斉炭素を構築する
吉村 文彦
化学, Vol. 69, 62–63 (2014).
3. シストセンチュウふ化促進物質の不斉全合成
谷野 圭持
化学と生物, Vol. 53, 34–37 (2015).

D. 招待講演

1. Diels-Alder反応を鍵とする高度に縮環した天然有機化合物の合成研究
鈴木 孝洋
第二回慶應有機化学若手シンポジウム, 2014. 5.10, 横浜.
2. 社会に役立つ有機合成を求めて：シストセンチュウふ化促進物質の全合成
谷野 圭持

- 徳島大学 特別講演会, 2014. 6.4, 徳島.
3. 化学の力でジャガイモを救う：農薬でない農薬の開発研究
谷野 圭持
北海道大学化学系への二日体験入学 特別講義, 2014. 8.5, 札幌.
 4. 社会に役立つ有機合成を求めて：シストセンチュウふ化促進物質の全合成
谷野 圭持
有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」, 2014. 8.29, 大阪.
 5. シストセンチュウふ化促進物質ソラノエクレピンAの不斉全合成
谷野 圭持
大塚 有機合成シンポジウム2014, 2014. 9.16-17, 徳島.
 6. Asymmetric Total Synthesis of Solanoeclipin A
Keiji Tanino
The 2nd International Symposium on Natural Product Synthesis and Process Methods for Drug Manufacture, 2014.10.21-24, Nanjing, China.
 7. シストセンチュウ孵化促進物質の不斉全合成
谷野 圭持
九州大学 生物有機化学講演会, 2014.10.20-21, 福岡.
 8. 社会に役立つ有機合成を求めて：シストセンチュウふ化促進物質の全合成
谷野 圭持
筑波大学 特別講演会, 2014.11.14, つくば.
 9. Diels-Alder反応による骨格構築を基盤とした天然物の合成研究
鈴木 孝洋
若手研究者のための有機化学札幌セミナー, 2014.11.17, 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2014.4–2015.3）

谷野 圭持

基盤研究(B)（代表）：

「コンパクトな多機能性官能基としてのシアノ基を活用した天然物合成」

レギュラトリーサイエンス新技術開発事業（分担）：

「ジャガイモシストセンチュウの根絶を目指した防除技術の開発と
防除モデルの策定」

塩野義製薬（株）共同研究（代表）：

「高次構造天然物の全合成研究」

キョーリン製薬（株）共同研究（代表）：

「Psiguadial B の全合成研究」

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」

鈴木 孝洋
基盤研究(C)（代表）：
「連続的環化反応を基盤としたNF- κ B阻害活性を有するent-カウレン類の合成」

公益財団法人倉田記念日立科学技術財団 倉田奨励金（代表）：
「超高压反応を鍵とするChloropupukeananinの生合成模倣の全合成研究」

吉村 文彦
基盤研究(C)（代表）：
「環上に四級不斉炭素が密集した天然物の全合成研究と機能解明」

F. 受賞関係

櫻井 健太郎
日本化学会第94春季年会 学生講演賞（2014.4.10）
「アザジラクチンの全合成研究」

竹内 公平
日本化学会第94春季年会 学生講演賞（2014.4.10）
「パラウアミンの全合成研究」

有機金属化学研究室

(現教員)

教授 澤村 正也

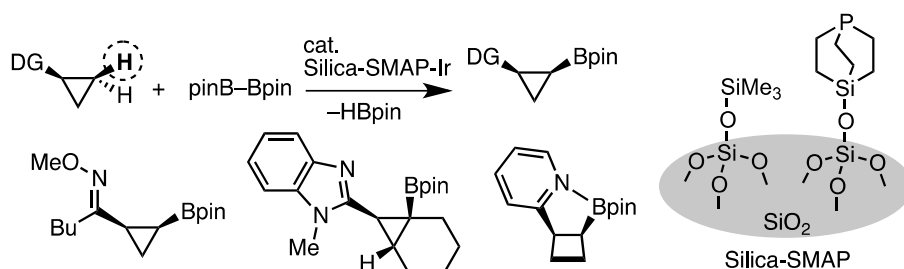
准教授 大宮 寛久

助教 岩井 智弘

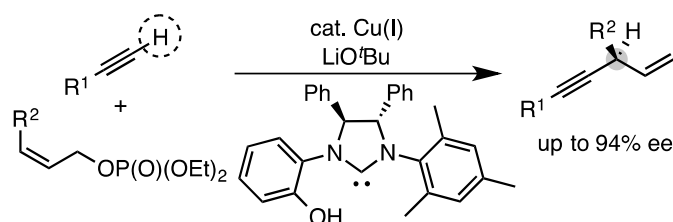
(研究概要)

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。

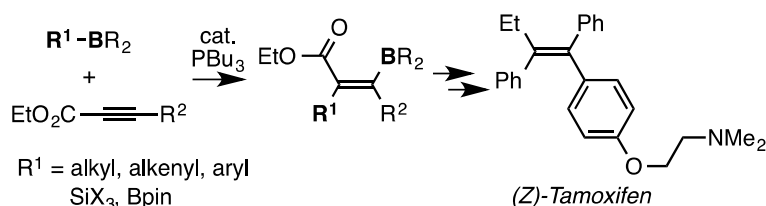
【炭素小員環化合物の触媒的立体選択的 C-H ホウ素化】 シリカ担持モノホスフィン (Silica-SMAP)-イリジウム触媒による、シクロプロパンおよびシクロブタン類の C-H 結合ホウ素化反応を開発した。反応は配位性元素から γ 位の C-H 結合で立体選択的に進行し、シス体のシクロプロピルおよびシクロブチルホウ酸エステル的一段階合成に成功した。本触媒系は、縮環シクロプロパンの第三級 C-H 結合のホウ素化にも適用可能である (論文 7)。



【銅触媒による末端アルキンの不斉アリル化】 末端アルキン C(sp)-H のエナンチオ選択的直接的アリル化反応による 1,4-エンイン誘導体の不斉合成法を開発した。フェノール性水酸基を有するキラル *N*-ヘテロ環カルベン-銅(I)錯体触媒を用いることで、温和な条件下、幅広い基質に適用可能である (論文 9)。



【有機分子触媒による多置換アルケニルホウ素誘導体合成】 9-BBN 型有機ホウ素化合物を用いたアルキノエートのホスフィン触媒アンチ選択的カルボホウ素化反応を開発し、多様な多置換アルケニルホウ素誘導体を合成した。この研究をシリルホウ素化やジホウ素化反応の開発に展開し、乳がん治療薬である (Z)-Tamoxifen とその誘導体の高選択的合成に成功した (論文 8,10)。



A. 原著論文

1. Friedel-Crafts Functionalization of Cyclopentadienyl Ligand in Bucky Metallocenes
Y. Matsuo, Y. Kuninobu, S. Ito, M. Sawamura, and E. Nakamura
Dalton Trans., Vol. 43, 7407–7412 (2014).
2. Site-selective C–H Borylation of Quinolines at the C-8 Position Catalyzed by a Silica-supported Phosphane-Iridium System
S. Konishi, S. Kawamorita, T. Iwai, P. G. Steel, T. B. Marder, and M. Sawamura
Chem. Asian J., Vol. 9, 434–438 (2014).
3. Tripod Immobilization of Triphenylphosphane on a Silica Gel Surface to Enable Selective Mono-P-ligation to Palladium: Application to Suzuki–Miyaura Cross-Coupling with Chloroarenes
T. Iwai, R. Tanaka, T. Harada, and M. Sawamura
Chem. Eur. J., Vol. 20, 1057–1065 (2014).
4. Silica-supported Tripod Triarylphosphines: Application to Palladium Catalyzed Borylation of Chloroarenes
T. Iwai, T. Harada, R. Tanaka, and M. Sawamura
Chem. Lett., Vol. 43, 584–586 (2014).
5. Silica-Supported Tripod Triarylphosphane: Application to Transition Metal Catalyzed C(sp³)–H Borylations
T. Iwai, R. Murakami, T. Harada, S. Kawamorita, and M. Sawamura
Adv. Synth. Catal., Vol. 356, 1563–1570 (2014).
6. Construction of Quaternary Stereogenic Carbon Centers through Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Cross-Coupling with Alkylboranes
K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 53, 4954–4958 (2014).
7. Stereoselective C–H Borylations of Cyclopropanes and Cyclobutanes with Silica-supported Monophosphane-Ir Catalysts
R. Murakami, K. Tsunoda, T. Iwai, and M. Sawamura
Chem. Eur. J., Vol. 20, 13127–13131 (2014).
8. Phosphine-Catalyzed *Anti*-Carboboration of Alkynoates with Alkyl-, Alkenyl-, and Arylboranes
K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 10605–10608 (2014).
9. Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Terminal Alkyne Pronucleophiles
A. Harada, Y. Makida, T. Sato, H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 13932–13939 (2014).
10. *Anti*-Selective Vicinal Silaboration and Diboration of Alkynoates through Phosphine Organocatalysis

K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 17, 1304–1307 (2015).

11. Copper(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroalkoxylation of Unactivated Alkenes
H. Murayama, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 17, 2039–2041 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. シリカ固定化かご型ホスフィン Silica-SMAP および Silica-TRIP に基づく有機合成触媒反応の開発
澤村 正也
和光純薬時報, Vol. 82, pp 2–6 (2014).
2. 超分子のアプローチによるキラル遷移金属錯体触媒の精密制御
岩井 智弘
有機合成化学協会誌, Vol. 72, pp 68–69 (2014).
3. High-Density Monolayer of Metal Complex: Preparation and Catalysis
K. Hara, M. Sawamura, and A. Fukuoka
Chem. Rec., Vol. 14, 869–878 (2014).
4. Copper-Catalyzed Allylic Substitution and Conjugate Addition with Alkylboranes
H. Ohmiya, and M. Sawamura
J. Synth. Org. Chem. Jpn., Vol. 72, 1207–1217 (2014).
5. Transition Metal Catalysis with Hollow-shaped Triethynylphosphine Ligands
T. Iwai, and M. Sawamura
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 1147–1160 (2014).

C. 著書

1. Carbon–Boron and Carbon–Silicon Bond Formation
M. Sawamura, and H. Ito
Copper-Catalyzed Asymmetric Synthesis, Ed. A. Alexakis, N. Krause, and S. Woodward,
Wiley-VCH: Weinheim, Chapter 6, pp 157–177 (2014).

D. 招待講演

1. Copper-catalyzed Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes: Stereoselective Synthesis of Chiral Skipped Enynes
Masaya Sawamura
The International Startup Symposium of Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (III),
2014.4.19–22, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.

2. 有機合成触媒の分子技術
澤村 正也
JST さきがけ第4回「分子技術と新機能創出」領域会議（アドバイザー特別講演）,
2014.5.17–18, 旅館「鈴岡」, 愛知県蒲郡市.
3. Solid Surfaces as Frontiers for Creating Active Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Chemistry Department Seminar, 2014.6.16, Hanyang University, Seoul, Korea.
4. Solid Surfaces as Frontiers for Creating Active Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Chemistry Department Seminar, 2014.6.17, Pohang University of Science and Technology,
Pohang, Korea.
5. Solid Surfaces as Frontiers for Creating Active Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Chemistry Department Seminar, 2014.6.18, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,
Korea.
6. Solid Surfaces as Frontiers for Creating Active Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Chemistry Department Seminar, 2014.6.19, Korea University, Seoul, Korea.
7. 銅触媒の機能化による高選択的有機合成反応
大宮 寛久
第47回有機金属若手の会 夏の学校, 2014.9.1–3, 休暇村 大久野島, 広島県竹原市.
8. Hydrogen-Bonding with a Nonpolar sp^3 -C–H Bond in Enantioselective Cooperative Copper(I)
Catalysis
Masaya Sawamura
8th Asian European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis, 2014.9.7–10,
Cezme/Izmir, Turkey.
9. 銅触媒の機能化による高選択的有機合成反応の開発
大宮 寛久
平成26年度 第1回有機金属若手研究者の会, 2014.9.22, 九州大学 馬出キャンパス, 福岡
市.
10. Design of Chiral Metal Catalysts Based on Cooperative Hydrogen Bonding
Masaya Sawamura
光学活性化合物シンポジウム, 2014.10.10, 日本薬学会長井記念館, 東京都渋谷区.
11. ケイ素官能基化第3級ホスフィンのシリカ担持と遷移金属触媒反応への応用
澤村 正也
第18回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014.10.17–18, リゾートホテル ラフォーレ那須,
栃木県那須郡.

12. 高活性固相担持遷移金属錯体触媒の設計
澤村 正也
日本触媒講演会, 2014.10.28, 株式会社日本触媒吹田研究所, 大阪府吹田市.
13. Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Terminal Alkynes
H. Ohmiya, A. Harada, Y. Makida, and M. Sawamura
18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC), 2014.11.3–5, Kuala Lumpur, Malaysia.
14. Copper-catalyzed Asymmetric Synthesis of β -Lactams through Coupling between Alkynes and Nitrones
M. Sawamura, T. Ishii, H. Ohmiya, M. C. Schwarzer, R. Konno, and S. Mori
Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC), 2014.11.7–9, Hanoi, Vietnam.
15. Phosphine-Catalyzed Carboboration of Alkynoates with Alkyl-, Alkenyl-, and Arylboranes
H. Ohmiya, K. Nagao, and M. Sawamura
Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC), 2014.11.7–9, Hanoi, Vietnam.
16. 銅触媒の機能化に基づく高選択的有機合成反応の開発
大宮 寛久
2014年度 創薬科学フロンティアシンポジウム, 2014.11.22–23, 京都薬科大学, 京都市.
17. Phosphine-Catalyzed Carboboration of Alkynoates with Alkyl-, Alkenyl-, and Arylboranes
K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
The 4th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia 2014 (JICCEOCA-4), 2014.11.28–12.1, Chulabhorn Research Institute (CRI) and Chulabhorn Graduate Institute (CGI), Thailand.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4–2015.3)

澤村 正也

科学技術振興機構 先導的物質変換領域 ACT-C (代表) :
「量子シミュレーションに基づく不斉C-H活性化触媒の開発」

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST (分担) :
「有機合成用鉄触媒の高機能化」

東ソー有機化学 (株) 共同研究 (代表) :
「ポリマー型新規触媒を利用したC-Nカップリングに関する研究」

大宮 寛久

若手研究 (A) (代表) :
「機能分子合成を指向した化学選択的炭素-炭素結合形成反応の開発」

挑戦的萌芽研究 (代表) :
「不飽和炭化水素類の環境調和型分子変換反応の開発」

岩井 智弘

若手研究 (B) (代表) :

「非白金族元素による実践的有機合成を指向した多点固定化触媒設計」

有機合成化学協会 高砂香料工業 研究企画賞 (代表) :

「固相担持触媒の構造特性を活かした不斉C-Hホウ素化反応の開発」

長尾 一哲

特別研究員奨励費 :

「有機ホウ素化合物を用いた高立体選択的アリル化反応の開発」

原田 友哉

特別研究員奨励費 :

「多機能性高分子架橋型ホスフィンの開発と触媒的C-H結合直接活性化反応への応用」

高山 ゆりえ

特別研究員奨励費 :

「不斉C-H官能基化触媒の開発」

村上 遼

特別研究員奨励費 :

「固相担持ホスフィン配位子を用いた特異的反応場形成と有機合成への応用」

F. 受賞関係

澤村 正也

有機合成化学協会 日産化学・有機合成新反応／手法 (2015.2.19)

「新規固相担持法に基づく高活性金属錯体触媒の開発」

大宮 寛久

Banyu Chemist Award (BCA) 2014 (2014.12.1)

「銅触媒の機能化に基づく高選択的有機合成反応の開発」

Thieme Chemistry Journal Award 2015 (2014.12.6)

有機合成化学協会 中外製薬 研究企画賞 (2015.2.26)

「求核性有機分子触媒による炭素-ホウ素結合活性化に基づく新合成反応の開発」

平成26年度 北海道大学教育総長賞 奨励賞 (2015.3.11)

平成26年度 北海道大学研究総長賞 奨励賞 (2015.3.11)

村上 遼

第61回 有機金属化学討論会 ポスター賞 (2014.10.15)

「シリカ担持モノホスフィン-イリジウム触媒によるシクロプロパンおよびシク

ロブタン類の立体選択的C-Hホウ素化反応」

北條 健太郎

第4回 CSJ化学フェスタ2014 優秀ポスター発表賞 (2014.11.10)

「アルキルボランと第1級塩化アリル類のエナンチオ選択的銅触媒カップリング
による第四級不斉炭素中心の構築」

安田 優人

第4回 CSJ化学フェスタ2014 優秀ポスター発表賞 (2014.11.10)

「第2級アルキルボランとリン酸アリルの γ 位選択的立体特異的銅触媒カップリ
ング反応」

有機反応論研究室

(現教員)

教授 及川 英秋

助教 南 篤志

(旧教員)

准教授 大栗 博毅 (平成 27 年 4 月転任、現 東京農工大学大学院工学研究院 教授)

(研究概要)

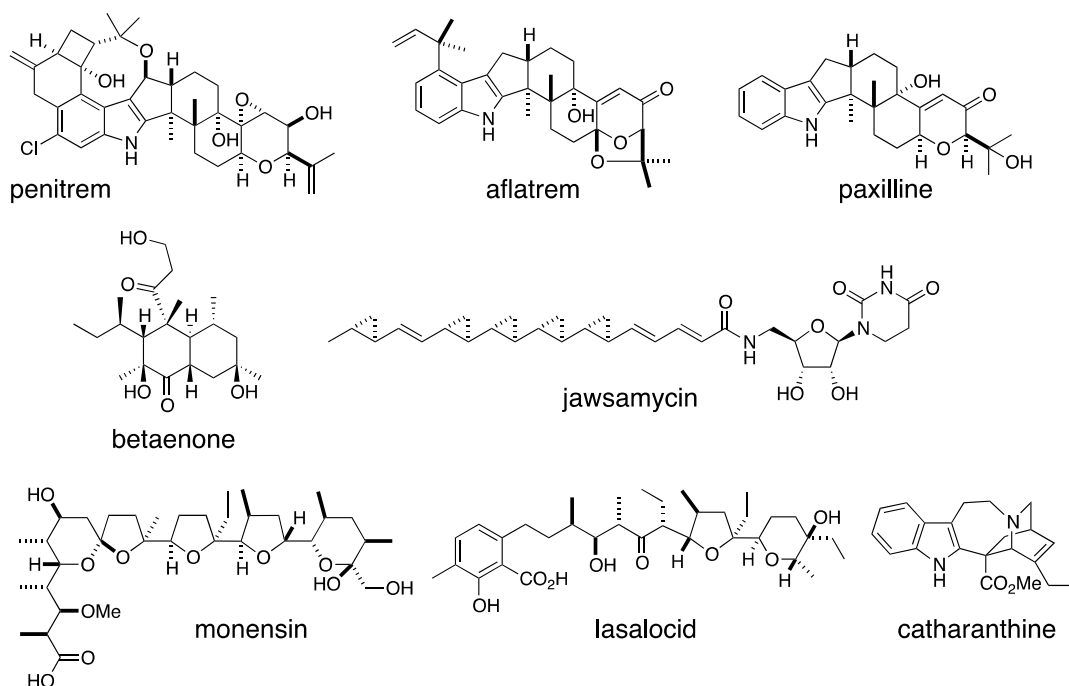
天然には多種多様な二次代謝産物が存在するが、その複雑な構造がいかにして合成されるか(生合成)を検討し、新規酵素反応を追い求めている。更に、これら生合成酵素の反応機構を解き明かし、有機合成に堪えるような触媒を作り出すことを目指している。

複雑な骨格を有する天然物の骨格構築機構の解明と酵素的全合成

麹菌異種発現系を利用した天然物生合成マシナリーの人為的な再構築により、17 個もの遺伝子が関与するインドールジテルペン・penitrem の生合成経路の解明に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**)。本成果は高い評価を受け、*Angewandte Chemie International Edition* 誌の Hot Paper に選ばれた。また、複数の遺伝子を同時に麹菌へと導入する手法を開発し、インドールジテルペン・aflatrem やポリケタイドである betaenone の酵素的全合成を達成した。一方、特異なポリシクロプロパン骨格を有する jawsamycin の生合成研究では、ポリケチド合成酵素と Radical-SAM 酵素が関与する新しいシクロプロパン化反応を明らかにした (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**)。さらに、ポリエーテル系抗生物質 monensin のエーテル環形成反応では、2 種類の環化酵素間で働くタンパク質間相互作用が反応制御において重要であることを解明した (*ACS. Chem. Biol.*, **2014**)。

天然物の骨格多様化合成

生合成経路を模倣し、共通の多能性中間体から多環性のインドールアルカロイド骨格(5 種類)を系統的につくり分ける骨格多様化合成プロセスの開発に成功した (*Nature Chem.*, **2014**)。



A. 原著論文

1. Reconstitution of Biosynthetic Machinery for the Synthesis of the Highly Elaborated Indole Diterpene Penitrem.
C. W. Liu, K. Tagami, A. Minami, T. Matsumoto, J. C. Frisvad, H. Suzuki, J. Ishikawa, K. Gomi, and H. Oikawa
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 54, 5748-5752 (2015).
2. Synthesis of Multiply Substituted 1,6-Dihydropyridines through Cu(I)-Catalyzed 6-Endo Cyclization
H. Mizoguchi, R. Watanabe, S. Minami, H. Oikawa, and H. Oguri
Org. Biomol. Chem., Vol 13, 5955-5963 (2015).
3. Heterologous Expression of Highly Reducing Polyketide Synthase Involved in Betaenone Biosynthesis.
T. Ugai, A. Minami, R. Fujii, M. Tanaka, H. Oguri, K. Gomi, and H. Oikawa
Chem. Commun., Vol. 51, 1878-1881 (2015).
4. Biosynthesis of the Structurally Unique Polycyclopropanated Polyketide-Nucleoside Hybrid Jawsamycin (FR-900848).
T. Hiratsuka, H. Suzuki, R. Kariya, T. Seo, A. Minami, and H. Oikawa
Angew.Chem. Int. Ed., Vol. 53, 5423-5426 (2014).
5. Functional Analysis of a Prenyltransferase Gene (*paxD*) in the Paxilline Biosynthetic Gene Cluster.
C. W. Liu, M. Noike, A. Minami, H. Oikawa, and T. Dairi
Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 98, 199-206 (2014).
6. A Fungal Prenyltransferase Catalyzes the Regular Di-Prenylation at Positions 20 and 21 of Paxilline.
C. W. Liu, M. Noike, A. Minami, H. Oikawa, and T. Dairi
Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol. 78, 448-454 (2014).
7. Allosteric Regulation of Epoxide Opening Cascades by a Pair of Epoxide Hydrolases in Monensin Biosynthesis.
A. Minami, T. Ose, K. Sato, A. Oikawa, K. Kuroki, K. Maenaka, H. Oguri, and H. Oikawa
ACS Chem. Biol., Vol. 9, 562-569 (2014).
8. Biogenetically Inspired Synthesis and Skeletal Diversification of Indole Alkaloids.
H. Mizoguchi, H. Oikawa, and H. Oguri
Nat. Chem., Vol. 6, 57-64 (2014).
9. Analysis of Enantiofacial Selective Epoxidation Catalyzed by Flavin-Containing Monooxygenase Lsd18 Involved in Ionophore Polyether Lasalocid Biosynthesis.
G. Suzuki, A. Minami, M. Shimaya, T. Kodama, Y. Morimoto, H. Oguri, and H. Oikawa
Chem. Lett., Vol. 43, 1779-1781 (2014).

10. Rapid Reconstitution of Biosynthetic Machinery for Fungal Metabolites in *Aspergillus Oryzae*: Total Biosynthesis of Aflatrem.
K. Tagami, A. Minami, R. Fujii, C. Liu, M. Tanaka, K. Gomi, T. Dairi, and H. Oikawa
ChemBioChem, Vol. 15, 2076-2080 (2014).
11. Nickel-Catalyzed Dimerization of Pyrrolidinoindoline Scaffolds: Systematic Access to Chimonanthines, Folicanthines and (+)-Win 64821.
M. Wada, T. Murata, H. Oikawa, and H. Oguri
Org. Biomol. Chem., Vol. 12, 298-306 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 生合成マシナリーを用いた天然物合成
南 篤志, 及川 英秋
有機合成化学協会誌, Vol. 72, 548-556 (2014).
2. 生合成経路を模倣した骨格多様化合成 –ニチニチソウに学ぶアルカロイド骨格の作り分け
大栗 博毅, 溝口 玄樹
化学, Vol. 69, No. 5, 12-17 (2014).
3. 生合成経路を模倣した天然物の骨格多様化合成
大栗 博毅
化学と工業, Vol. 67, 147 (2014).

D. 招待講演

1. 生合成マシナリーを用いた汎用的天然物合成法の開発
及川 英秋
天然有機化合物・生合成の化学, 2014.7.11, 秋田県立大学, 秋田市.
2. ゲノム情報を利用した微生物代謝産物生産法の開発
及川 英秋
日本生物工学会大会シンポジウム, 2014.9.10, 札幌コンベンションセンター, 札幌市.
3. Total Biosynthesis of Bioactive Fungal Metabolites
Hideaki Oikawa
24th French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry, 2014.9.14-17, Lyon, France.
4. 生合成マシナリー再構築による天然物の合成
及川 英秋
第20回天然薬物の開発と応用シンポジウム, 2014.11.6, 東京大学, 東京都.
5. Total Biosynthesis of Fungal Indole Diterpenes
Hideaki Oikawa

International Symposium on Natural Products Chemistry and Chemical Biology 2014 & Asian Chemical Biology Initiative 2014 Hangzhou Meeting, 2014.11.22-25, Hangzhou, China.

6. Total Biosynthesis of Fungal Bioactive Natural Products
Hideaki Oikawa
Directing Biosynthesis IV, 2015.3.25-27, John Innes Centre, Norwich, UK.
7. Chemo-Enzymatic and Biogenetically-Inspired Synthesis of Natural Products
Hiroki Oguri
Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) Host: Prof. Jieping Zhu, 2014.5.30, Lausanne, Switzerland.
8. Design and *de novo* Synthesis of Aza-Artemisinin
Hiroki Oguri
The 3rd International Symposium on Chemical Biology of Natural Products: Target ID and Regulation of Bioactivity, 2014.10.29, Senri Life Science Center, Osaka.
9. 多能性中間体を活用する骨格多様化合成プロセスの開発
大栗 博毅
日本化学会第97春季年会 分子設計と分子技術：環境・資源・安全安心のための分子技術, 2015.3.26, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 船橋市.

E. 外部資金の取得状況（2014.4–2015.3）

及川 英秋

新学術領域研究（代表）：

「生合成マシナリー研究の総括」

新学術領域研究（代表）：

「抗ガン剤生合成マシナリーの再構築および多様性創出機構の解明」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「新規天然物生合成遺伝子クラスターの合理的探索法の確立と物質生産」

大栗 博毅

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）：

「多官能性三次元骨格群の構築と生体融合型物質生産システムの創製」

新学術領域研究（代表）：

「元素置換戦略による多環性天然物の迅速合成と機能性プローブ創製」

Global Health Innovative Technology (GHIT) Fund: HTLP-REP 2014-001 (Project Leader):

「Design and Cost-effective *de novo* Synthesis of Aza-artemisinins」

第45回 内藤記念科学奨励金・研究助成（代表）：

「天然物の骨格改変によるリード創製と複合化による高次機能創発」

南 篤志

若手研究B（代表）：

「ポリエーテル骨格構築酵素群の精密機能解析と分子変換反応への展開」

藤居 瑠彌

平成24年度特別研究員奨励費（代表）：

「生合成遺伝子の汎用的異種発現による糸状菌ポリケタイド合成酵素の触媒機構の解明」

生 物 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 坂口 和靖

准教授 今川 敏明

助 教 鎌田 瑠泉

特任助教 北原 圭 (平成 26 年 11 月着任)

特任助教 小笠原 慎治

(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、PPM1 ホスファターゼファミリーおよび大腸菌リボソームをターゲットとして研究を推進している。

【癌抑制タンパク質 p53】

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

当研究室では、四量体形成ドメイン変異、特に Li-Fraumeni 症候群に見られる変異による p53 の不活性化機構、進化過程における四量体形成ドメインの安定性変化と転写活性の相関解析、翻訳後修飾による多量体形成制御機構の解明を実施している。また、四量体形成ドメインおよびコイルドコイルペプチドを構造分子素子としたナノマテリアルへの応用を展開している。

【PPM1 ホスファターゼファミリー】

タンパク質のリン酸化は、生体内シグナル伝達において中心的役割を果たしている。ストレス応答性 PPM1 ホスファターゼの異常は、癌を含む様々な疾患と関連することが報告されており、特に p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の異常が多くのがんで報告されている (図)。当研究室では、新規 PPM1D 阻害剤の開発を実施しており、PPM1D の過剰発現が見られる細胞の細胞増殖を強力に阻害することを明らかにしている。

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として期待される。また、PPM1D の過剰発現が、核小体形成や染色体分離の異常を引き起こす新規発癌メカニズムを明らかにしている。さらに、PPM1D の特異的ループ領域の機能の解明および他のヒト PPM1 ファミリーにおける特異的な基質同定および機能調節因子の探索を実施している。

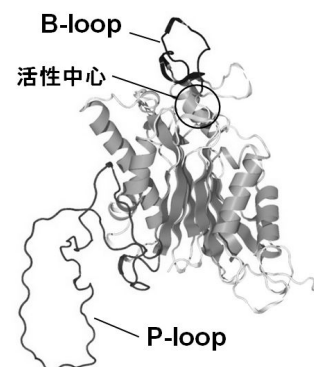


図 PPM1D 触媒ドメインのモデリング構造

【E-Life】

リボソームは3種類のリボソーム RNA と 50 種類以上のリボソームタンパク質から構築される超分子マシンであり、mRNA の遺伝暗号とアミノアシル tRNA を対応させ、タンパク質の合成反応を触媒する。当研究室では、E-Life 構築に向けた高機能リボソームの作成、リボソーム RNA の新機能の解明、リボソームタンパク質の機能解析を実施している。

A. 原著論文

1. Effects of Biomineralization Peptide Topology on the Structure and Catalytic of Pd Nanomaterials.
J. I. B. Janairo, T. Sakaguchi, K. Hara, A. Fukuoka, and K. Sakaguchi
Chem Comm., Vol. 50, 9259-9262 (2014).
2. Inhibition of C-terminal Truncated PPM1D Enhances the Effect of Doxorubicin on Cell Viability in Human Colorectal Carcinoma Cell line.
Y. Kozakai, R. Kamada, Y. Kiyota, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi
Bioorg Med Chem. Lett., Vol. 24, 5593-5596 (2014).
3. Effects of Buffer on the Structure and Catalytic Activity of Palladium Nanomaterials Formed by Biomineralization.
J. I. B. Janairo and K. Sakaguchi
Chem Lett., Vol. 43, 1315-1317 (2014).
4. Antiproliferative Activity of Silver Nanoplates on Human Promyelocytic Leukemia Cell Lines.
T. Sakaguchi, K. Mine, F. Kudoh, R. Kamada, and K. Sakaguchi
Chem Lett., Vol. 44, 327-329 (2015).
5. Quantitative Analysis of p53 Hetero-tetramers for Dominant Negative Effect in Transcriptional Activity.
Y. Toguchi, M. Kanno, T. Imagawa, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol.2014, 181-182 (2015).
6. Regulation of ILKAP Phosphatase Activity by Lipid Molecules.
N. Tsukahara, Y. Kiyota, Y. Shirahata, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol.2014, 279-280 (2015).
7. Methylation of the Tetramerization Domain in Tumor Suppressor Protein p53 by PRMT5.
N. Nakagawa, J. Wada, R. Kamada, and K. Sakaguchi
Peptide Sci., Vol.2014, 183-184 (2015).
8. Control of Cellular Function by Reversible Photoregulation of Translation.
S. Ogasawara
ChemBioChem, Vol.15, 2652-2655 (2014).

D. 招待講演

1. Mutation and Evolution of Tetramerization Domain in Tumor Suppressor Protein p53
K. Sakaguchi
18th Korean Peptide Protein Society Symposium, 2014.6.7-8, Busan, Korea.
2. Tetramer Formation of Tumor Suppressor Protein p53: Mutation, Evolution and Application
K. Sakaguchi
Frontier Chemistry Center the 3rd International Symposium, 2014.6.13-14, Sapporo, Japan.

3. Amino Acid Substitution in Tetramerization Domain of Tumor Suppressor Protein p53 in Tumorigenesis and Evolution
K. Sakaguchi
the 10th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium, 2014.8.22-24, Sapporo, Japan.
4. Changes in Tetramerization Domain of Tumor Suppressor Protein p53 in Tumorigenesis and Evolution
K. Sakaguchi
15th Akabori Conference Japanese-German Symposium on Peptide Science, 2014.9.7-10, Boppard, Germany.
5. Aberrant nucleolar formation and chromosome segregation by overexpression of PPM1D
Y. Kozakai, Y. Kiyota, S. Ogasawara, Y. Chuman, R. Kamada, and K. Sakaguchi
11th International Conference on Protein Phosphatase (ICPP), 2014.11.12-14, Sendai, Japan.
6. 発癌性プロテインホスファターゼの細胞癌化機構と阻害剤
K. Sakaguchi
第20回ペプチドフォーラム, 2015.3.13, Nagahama, Japan.
7. バクテリアのフローサイトメトリーの再考察
K. Kitahara
(独)産業技術総合研究所生物プロセス研究部門セミナー, 2015.6.10, Sapporo, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

坂口 和靖

基盤研究 (B) (代表) :

「癌抑制タンパク質p53の多量体化と配向化を基盤とした生物イベント制御と機能解明」

基盤研究 (C) (分担) :

「PPM1Dホスファターゼ過剰発現癌細胞における染色体分配制御の破綻と分子基盤解明」

北原 圭

若手研究 (B) (代表) :

「16S rRNA遺伝子の異種間水平伝播の可能性を探索する」

小笠原 慎治

新学術領域研究 (代表) :

「アメーバロボット内部に構成部品の非対称分布を作り出す方法の確立」

若手研究 (B) (代表) :

「多能性幹細胞塊から細胞の種類と配置を制御して多種細胞集合体へ分化させる方法の確立」

坂口 達也

平成26年度特別研究員奨励費（代表）：

「多量体化と配向化を基盤としたバイオミネラリゼーションによる無機ナノ材料の構造制御」

小境 夕紀

平成26年度特別研究員奨励費（代表）：

「p53誘導性ホスファターゼPPM1Dによる精子形成過程M期調節機構の解明」

和田 隼弥

平成26年度特別研究員奨励費（代表）：

「癌抑制タンパク質p53の高特異的・高効率な一過性ペプチド阻害剤の開発」

F. 受賞関係

小境 夕紀

北海道大学大塚賞（2015.3.24）

小笠原 紗里

日本ペプチド学会 Travel Award (18th KPPS Symposium)（2014.6.20）

「Suppression of Cancer Cell Proliferation Through PPM1D Phosphatase Inhibition」

18th Korean Peptide Protein Society Symposium Young Scientist Award（2014.7.8）

「Suppression of Cancer Cell Proliferation Through PPM1D Phosphatase Inhibition」

第51回日本生化学会北海道支部例会にて優秀ポスター賞（2014.7.18）

「PPM1Dホスファターゼ阻害を介した癌細胞増殖抑制」

戸口 侑

The 3rd Frontier Chemistry Center International Symposium Poster Award（2014.6.14）

「Analysis of p53 Mutation for Dominant Negative Effect in Transcriptional Activity」

第51回ペプチド討論会ポスター賞（Award for Excellence at Poster Presentation, Annual Meeting of JPS（2014.10.24）

「Quantitative analysis of p53 hetero-tetramers for dominant negative effect in transcriptional activity」

Jose Isagani Belen JANAIRO

The 3rd Frontier Chemistry Center International Symposium Poster Award（2014.6.14）

「Enhancing Pd Biomineralization Through Manipulation of Peptide Spatial Orientation and Buffer Selection」

清田 雄平

日本ペプチド学会 Travel Award (18th KPPS Symposium)（2014.6.20）

「Substrate Preference of Human PPM1 Ser/Thr Phosphatase Family」

塚原 七星

第51回日本生化学会北海道支部例会にて優秀ポスター賞 (2014.7.18)

「脂質分子によるPPM1DホスファターゼILKAPの活性調節」

平成26年度日本化学会北海道支部2014年夏季研究発表会 優秀講演賞 (2014.9.24)

「PPM1ホスファターゼILKAP活性に対する脂質分子の効果」

峯 健太

化学系学協会北海道支部2015年冬季研究発表会 優秀講演賞 (2015.2.4)

「DNA高次構造体を介した多量体化 バイオミネラリゼーションペプチドによる銀ナノ構造体形成」

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

(旧教員)

助 教 中富 晶子 (平成26年4月転出、現 北海道大学大学院理学研究院博士教育課程
リーディングプログラム推進室 特任准教授)

(研究概要)

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

【ヘテロクロマチンの形成と機能制御】ヘテロクロマチン構造は遺伝情報発現の抑制や染色体の維持を通して細胞分化や遺伝情報維持にかかわる重要な高次クロマチン構造である。多数の因子が関与するヘテロクロマチンの形成と機能の全貌は未だ明らかではない。我々は分子遺伝学的手法や生化学的手法を用いてヘテロクロマチンに関与する様々な因子を同定しその機能を解析してきた。例えば、多彩な機能をもつヒストンシャペロン FACT がヘテロクロマチンタンパク質 Swi6 との物理的相互作用を介してヘテロクロマチンによるサイレンシングを制御していることを明らかにしている (図)。さらに、ゲノム全体におけるクロマチン制御機構についても研究対象を広げ、ユークロマチンで偶発的に起こるヘテロクロマチン形成を抑制する因子の存在を発見し、解析を進めている。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】ミオシン II の二つのアイソフォームである IIA と IIB がそれぞれ細胞の前方と後方で機能することにより、正常繊維芽細胞が方向持続的な遊走を可能にしていることを明らかにした。

【細胞内Ca²⁺シグナル伝達と脱リン酸化酵素カルシニューリンの機能制御】結合タンパク質に着目し、Ca²⁺シグナルに応じて組織特異的に働くカルシニューリンの機能解明を目指している。

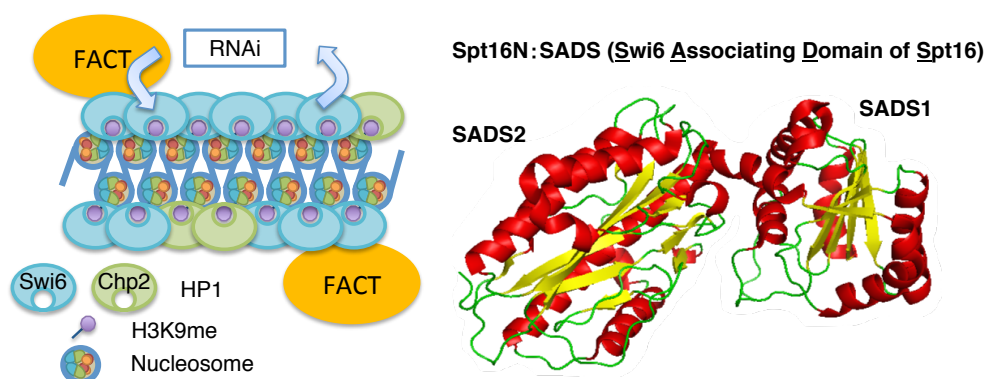


図 FACT 複合体はヘテロクロマチンタンパク質 Swi6 との物理的な相互作用によって転写非依存的にヘテロクロマチン形成領域上に結合してサイレンシングに関与する。また試験管内で FACT 複合体構成因子 Spt16 と Swi6 との相互作用解析を行った結果、Spt16N 末端領域の SADS1 と SADS2 が Swi6 を挟み込むように結合することを示唆するデータを得ている。

A. 原著論文

1. A Novel Method for Purification of the Endogenously Expressed Fission Yeast Set2 Complex.
S. Suzuki, K. Nagao, C. Obuse, Y. Murakami and S. Takahata.
Protein Expr. Purif., Vol. 97, 44-49 (2014).
2. A Role for FACT in Repopulation of Nucleosomes at Inducible Genes.
WP. Voth, S. Takahata, JL. Nishikawa, BM. Metcalfe, AM. Näär and DJ. Stillman
PLoS One, Vol. 9, e84092 (2014).
3. Reconstituted Human Myosin Light Chain Phosphatase Reveals Distinct Roles of Two Inhibitory Phosphorylation Sites of the Regulatory Subunit, MYPT1.
M. Khasnis, A. Nakatomi, K. Gumpfer and M. Eto
Biochemistry, Vol. 53, 2701-2709 (2014).

D. 招待講演

1. Myosin II isoforms play distinct roles in directionally persistent migration of normal fibroblast
Masayuki Takahashi, Masahiro Kuragano, Yota Murakami
International Symposium on Mechanobiology 2014 (ISMB 2014), 2014.5.20-23, Okayama.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

村上 洋太

基盤研究 (A) (代表) :

「RNAi 依存性ヘテロクロマチンシステムと核膜による遺伝子発現調節機構」

新学術領域研究 (代表) :

「RNA ポリメラーゼ II と RNA・クロマチンのクロストーク」

新学術領域研究 (代表) :

「JmjC ドメインタンパク質 Epe1 によるゲノムワイドなヘテロクロマチン制御機構」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「クロマチン構造にゆらぎを生み出す分子基盤の解明」

2014 年度 内藤記念特定研究助成金 (代表) :

「RNA 代謝と高次クロマチン構造のクロストークの解析」

高橋 正行

基盤研究 (C) (代表) :

「2 型ミオシンの双極性フィラメント形成素過程の解明」

高畑 信也

基盤研究 (C) (代表) :

「クロマチン高次構造を制御するヒストンシャペロン」

触媒化学研究センター物質変換化学研究部門

(現教員)

教授 福岡 淳
准教授 中島 清隆 (平成27年4月着任)
助教 小林 広和

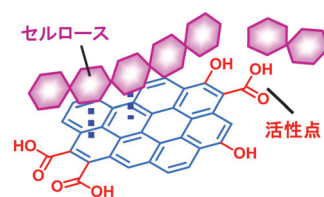
(旧教員)

准教授 原 賢二 (平成27年3月転出・現 東京工科大学工学部 准教授)

当部門では、固体触媒を分子レベルで設計し、多様な資源の有効利用を図っている。2014年度の主な成果は下記の通りである。

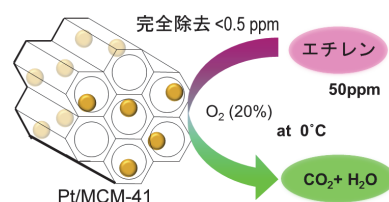
【木質バイオマスを化学品に変換する触媒の開発】

木質バイオマスを分解し、糖化合物に変換する固体触媒の研究を進めている。最近、アルカリ賦活炭が木質バイオマスの加水分解に高い活性を示すことを見出した。炭素の芳香族表面はセルロースを $\text{CH}-\pi$ 水素結合と疎水性相互作用によって吸着することができ、吸着されたセルロース分子は弱酸性の酸素官能基によって加水分解される。この機構研究を応用し、安価な炭素材料を空気酸化すれば、高活性な触媒が得られることを明らかにした。



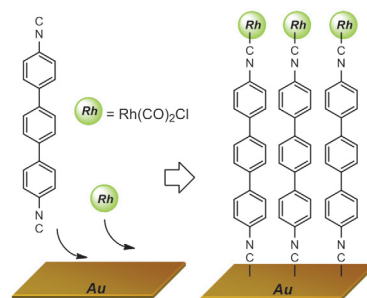
【メソポーラスシリカ担持白金触媒による微量エチレンの低温酸化除去】

メソポーラスシリカ担持白金触媒 Pt/MCM-41 が非常に高い効率でエチレンを除去することを見出した。この触媒系では、0 °C の低温下においても 50 ppm という低濃度のエチレンが完全に除去されること、加熱によって触媒の繰り返し利用が可能であることを確認した。現在、XAFS と IR を用いた機構研究を行うとともに、VOC の除去への応用も進めている。



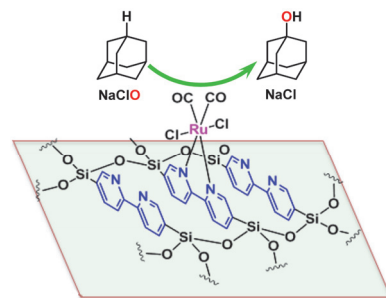
【表面上に規則的かつ緻密に配列した単分子層触媒の開発】

結晶表面上に金属錯体を精密に集積することによって特異な触媒反応場を構築する手法の開発を行っている。金表面上に形成したジイソシアニド単分子層を介して高密度に固定化したロジウム錯体は、その一例である。本触媒は、水素ガスを還元剤に用いて α, β -不飽和カルボニル化合物の $\text{C}=\text{C}$ 結合を還元し、対応する均一系錯体よりも高い選択性と活性を示すことを明らかにした。



【規則性メソポーラス有機シリカに固定化した触媒の開発】

規則性メソポーラス有機シリカ (PMO) は結晶性の細孔壁を持ち、かつ錯体の配位子として機能するため、構造が精密に制御された固体触媒を調製することができる。当部門では、ルテニウム錯体を固定化した PMO が、次亜塩素酸ナトリウムを酸化剤に用いたアルカンの酸化反応に活性を示すことを見出した。2 級と 3 級の両方の $\text{C}-\text{H}$ 結合を持つアダマンタンを基質に用いると、3 級の $\text{C}-\text{H}$ 結合を高い位置選択性 (>98%) でアルコールに変換することができる。



A. 原著論文

1. Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over H-beta Zeolites with High Si/Al Ratios
H. Kobayashi, H. Yokoyama, B. Feng, and A. Fukuoka
Green Chem., Vol. 17, 2732-2735 (2015).
2. Kinetic Study of Catalytic Conversion of Cellulose to Sugar Alcohols under Low-Pressure Hydrogen
T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, and A. Fukuoka
ChemCatChem, Vol. 6, 230-236 (2014).
3. Transfer Hydrogenation of Cellulose-based Oligomers over Carbon-supported Ruthenium Catalyst in a Fixed-bed Reactor
A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Tanksale, A. Fukuoka, and J. Beltrami
ChemCatChem, Vol. 6, 1349-1356 (2014).
4. Control of Selectivity, Activity and Durability of Simple Supported Nickel Catalysts for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose
H. Kobayashi, Y. Hosaka, K. Hara, B. Feng, Y. Hirosaki, and A. Fukuoka
Green Chem., Vol. 16, 637-644 (2014).
5. Entropically Favored Adsorption of Cellulosic Molecules onto Carbon Materials through Hydrophobic Functionalities
M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, and A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol. 7, 1443-1450 (2014).
6. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Aromatic Polyetherketone Functionalized with Carboxylic Acid Terminal Groups
Y. Shi, Y. Nabae, T. Hayakawa, H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka, and M. Kakimoto
Polym. J., Vol. 46, 722-727 (2014).
7. Quantitative Evaluation of Ball-milling Effects on the Hydrolysis of Cellulose Catalysed by Activated Carbon
M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Hara, and A. Fukuoka
Catal. Sci. Technol., Vol. 4, 2312-2317 (2014).
8. A Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls
M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, and S. Inagaki
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 4003-4011 (2014).
9. Probing Plasmonic Effects on the Raman Activity of Ag Nanoparticle-Based Nanostructures through Terphenyl Diisocyanide Adsorption
G. Baraldi, E. Lopez-Tobar, K. Hara, S. Sanchez-Cortes, and J. Gonzalo
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 4680-4686 (2014).

10. Aqueous-phase Hydrodeoxygenation of 4-Propylphenol as a Lignin Model to *n*-Propylbenzene over Re-Ni/ZrO₂ Catalysts
B. Feng, H. Kobayashi, H. Ohta, and A. Fukuoka
J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 388-389, 41-46 (2014).
11. Production of Sugar Alcohols from Real Biomass by Supported Platinum Catalyst
H. Kobayashi, Y. Yamakoshi, Y. Hosaka, M. Yabushita, and A. Fukuoka
Catal. Today, Vol. 226, 204-209 (2014).
12. Selective Hydrodeoxygenation of Lignin-Related 4-Propylphenol into *n*-Propylbenzene in Water by Pt-Re/ZrO₂ Catalysts
H. Ohta, B. Feng, H. Kobayashi, K. Hara, and A. Fukuoka
Catal. Today, Vol. 234, 139-144 (2014).
13. High Density Monolayer of Diisocyanide on Gold Surface as a Platform of Supported Rh-catalyst for Selective 1,4-Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds
S. Jagtap, Y. Kaji, A. Fukuoka, and K. Hara
Chem. Commun., Vol. 50, 5046-5048 (2014).
14. Scalable and Template-free Production of Mesoporous Calcium Carbonate and its Potential to Formaldehyde Adsorbent
S. Yamanaka, T. Oiso, Y. Kurahashi, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto, and Y. Kuga
J. Nanopart. Res., Vol. 16, 2266 (2014).
15. Direct Production of Sugar Alcohols from Wood Chips Using Supported Platinum Catalysts in Water
A. Yamaguchi, O. Sato, N. Mimura, Y. Hirosaki, H. Kobayashi, A. Fukuoka, and M. Shirai
Catal. Commun., Vol. 54, 22-26 (2014).
16. Effects of Biomineralization Peptide Topology on the Structure and Catalytic Activity of Pd Nanomaterials
J. I. B. Janairo, T. Sakaguchi, K. Hara, A. Fukuoka, and K. Sakaguchi
Chem. Commun., Vol. 50, 9259-9262 (2014).
17. Preparation of Highly Dispersed Pt Nanoparticles Supported on Zeolite-templated Carbon and Catalytic Application in Hydrogenation Reaction
C. Jiang, K. Hara, K. Namba, H. Kobayashi, S. Ittisanronnachai, H. Nishihara, T. Kyotani, and A. Fukuoka
Chem. Lett., Vol. 43, 1794-1796 (2014).
18. Thin Film Structures of Metal-Organic Framework [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n on TiO₂
M. Hashimoto, S. Okajima, T. Kondo, K. Hara, and W.-J. Chun
Electrochemistry, Vol. 82, 335-337 (2014).
19. 金属酸化物によるデカメチルシクロペンタシロキサンの除去
菅野 周一, 川崎 透, 松原 宏文, 原 賢二, 福岡 淳
化学工学論文集, Vol. 40, 104-111 (2014).

20. 環状シロキサン加水分解触媒の性能評価
吉井 泰雄, 菅野 周一, 松原 宏文, 川寄 透, 原 賢二, 福岡 淳
化学工学論文集, Vol. 40, 420-424 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. Catalytic Transformation of Cellulose into Platform Chemicals
M. Yabushita, H. Kobayashi, and A. Fukuoka
Appl. Catal. B: Environ., Vol. 145, 1-9 (2014).
2. High-Density Monolayers of Metal Complexes: Preparation and Catalysis
K. Hara, M. Sawamura, and A. Fukuoka
Chem. Rec., Vol. 14, 869-878 (2014).
3. 微量のエチレンを低温で除去する触媒
原 賢二, 福岡 淳
化学と生物, Vol. 52, 208-209 (2014).
4. Noble-Metal Catalysts for Conversion of Lignocellulose under Hydrogen Pressure
H. Kobayashi, H. Ohta, and A. Fukuoka
Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization, R. Rinaldi 編, Royal Society of Chemistry, pp. 52-73 (2014).
5. 触媒・吸着技術ー概論
福岡 淳
第7版化学便覧応用化学編Ⅰ, 日本化学会編, 丸善, pp. 357-358 (2014).
6. バイオマス利用技術ーバイオマスの化学的糖化技術ー化学触媒糖化技術
福岡 淳
第7版化学便覧応用化学編Ⅱ, 日本化学会編, 丸善, pp. 1626-1627 (2014).

D. 招待講演

1. High-Density Monolayer of Metal Complex as a Novel Challenge in Heterogeneous Catalysis
Kenji Hara
The 3rd Frontier Chemistry Center International Symposium, 2014.6.14, Sapporo, Japan.
2. Heterogeneous Catalysis for Conversion of Non-food Polysaccharide Biomass
Hirokazu Kobayashi
Seminar at National Taiwan University, 2014.7.1, Taiwan.
3. Depolymerization of Polysaccharides over Heterogeneous Catalysts
Hirokazu Kobayashi
Seminar at Institute of Nuclear Energy Research, 2014.7.3, Taiwan.

4. Solvolysis of Polysaccharide Biomass Using Solid Catalysts
Hirokazu Kobayashi
Seminar at National University of Kaohsiung, 2017.7.4, Taiwan.
5. 固体触媒によるバイオマス変換でできること・できないこと
福岡 淳
第45回触媒サマーセミナー, 2014.7.21, 箱根.
6. Self-Assembled Monolayer on Gold Surface for Metal Grafting and Catalytic Application
Kenji Hara
IEEE INEC 2014, 2014.7.28, Sapporo, Japan.
7. Conversion of Cellulosic Biomass Catalyzed by Activated Carbons
Atsushi Fukuoka
248th ACS Meeting & Exposition, 2014.8.12, USA.
8. Cellulose Hydrolysis Catalyzed by Activated Carbons
Atsushi Fukuoka
Energy Biosciences Institute Seminar, 2014.8.15, USA.
9. Biomass Conversion into Chemicals by Heterogeneous Catalysts
福岡 淳
北大 - 産総研合同シンポジウム, 2014.8.29, 札幌.
10. 規整表面上での高密度金属錯体固定化による触媒反応場の構築
原 賢二
第114回触媒討論会, 2014.9.26, 東広島.
11. メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温酸化除去
原 賢二
第114回触媒討論会, 2014.9.27, 東広島.
12. Biomass Conversion by Heterogeneous Catalysts
Atsushi Fukuoka
CRC International Symposium on Synthesis and Applications of Functional Molecules and Materials Utilizing Biomolecules as a Motif, 2014.9.30, Sapporo, Japan.
13. Biomass Conversion into Chemicals by Heterogeneous Catalysts
Hirokazu Kobayashi
The 1st International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment, 2014.10.10, China.
14. Depolymerization of Cellulosic Biomass Catalyzed by Activated Carbons
Atsushi Fukuoka
Catalysis Research Center-Fritz Haber Institut Mini Symposium, 2014.10.28, Germany.

15. Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum supported on Mesoporous Silica
Atsushi Fukuoka
CRC-SU Joint International Symposium on Chemical Theory for Complex Systems, 2014.10.30, Sweden.
16. High Density Monolayer of Metal Complex on Structurally Defined Surface
Kenji Hara
Vietnam Malaysia International Chemical Congress, 2014.11.8, Vietnam.
17. メソポーラスシリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化
福岡 淳
鮮度保持技術シーズ・ニーズ研究交流会「食材の鮮度保持技術」, 2014.12.3, 札幌.
18. 固体触媒によるセルロース系バイオマスの解重合
福岡 淳
第15回触媒化学融合研究センター講演会, 2014.12.5, つくば.
19. 触媒法による非可食バイオマスの選択的な分解
小林 広和
第15回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 2015.1.27, 札幌.
20. 固体触媒によるバイオマス変換
福岡 淳
日本化学会第95回春季年会, 2015.3.28, 船橋.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

福岡 淳

科学技術振興機構 ALCA (代表) :

「炭素系触媒によるリグノセルロース分解」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 課題設定型産業技術開発費助成事業 (代表) :

「非白金酸化物触媒の構造制御と作用機構に関する研究開発」

原 賢二

新学術領域研究 (代表) :

「金属錯体の精密二次元集積による新規触媒機能の創出」

科学技術振興機構 ACT-C (分担) :

「メソポーラス有機シリカを利用した生体模倣触媒に関する研究」

新学術領域研究 (分担) :

「規整ナノ反応場の構築と新しい触媒機能の創出」

外国人特別研究員 (欧米短期) (代表) :

「規整表面上での非貴金属錯体の高密度固定化による新規触媒反応場の構築」

小林 広和

若手研究（A）（代表）：

「固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー」

藪下 瑞帆

特別研究員奨励費（代表）：

「炭素触媒を用いた非可食バイオマスの変換反応」

F. 受賞関係

福岡 淳

触媒学会学会賞（学術部門）(2015.3.23)

平成 26 年度北海道大学研究総長賞 優秀賞(2015.3.11)

原 賢二

平成 26 年度北海道大学研究総長賞 奨励賞(2015.3.11)

小林 広和

平成 26 年度北海道大学研究総長賞 奨励賞(2015.3.11)

Elsevier, Fuel Processing Technology, Outstanding Contribution in Reviewing (2015.3.1)

触媒化学研究センター 集合機能化学研究部門

(現教員)

教授 中野 環

准教授 小山 靖人

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

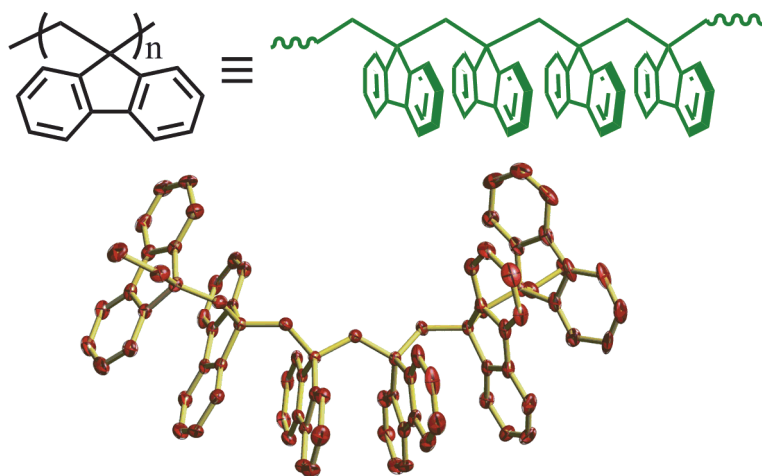


Figure 1. Structure of poly(dibenzofulvene),
the first π -stacked vinyl polymer.

A. 原著論文

1. Tricks of Light on Helices: Transformation of Helical Polymers by Photoirradiation
T. Nakano
Chem. Rec., Vol. 14, 369–385 (2014).
2. Studies on Photodecomposition of an Oxime Sulfonate
T. Asakura, H. Yamato, K. Tanaka, R. Takahashi, H. Kura, T. Nakano
J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 27, 227-230 (2014).
3. Predicting the Switchable Screw Sense in Fluorene-based Polymers
Y. Wang, T. Sakamoto, Y. Koyama, Y. Takanashi, J. Kumaki, J. Cui, X. Wan, T. Nakano
A. Pietropaolo, Y. Wang, T. Nakano
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 54, 2688–2692 (2015).
4. Ring-opening Polymerization of a 2,3-Disubstituted Oxirane Leading to a Polyether Having a Carbonyl-Aromatic π -Stacked Structure
M. Merlani, Y. Koyama, H. Sato, G. Li, V. Barbakadze, B. Chankvetadze, T. Nakano
Polym. Chem. Vol. 6, 1932-1936 (2015)
5. A High Triplet-Energy Polymer: Synthesis and Photo-Physical Properties of a π -Stacked Vinyl Polymer Having Xanthone Moiety in the Side Chain
H. Sugino, Y. Koyama, T. Nakano
Polym. Chem. Vol. 6, 1932-1936 (2015).
6. 光のキラリティーを用いた高分子らせんの構築
中野 環
化学工業、Vol. 66, 8(92)-12(96) (2015)
7. Cyclodextrin-Based Size-Complementary [3]Rotaxanes: Selective Synthesis and Specific Dissociation
Y. Akae, Y. Koyama, S. Kuwata, T. Takata
Chem. Eur. J. Vol. 20, 17132-17136 (2014).
8. Fluorescent poly(boron enaminoketonate)s: synthesis via the direct modification of polyisoxazoles obtained from the click polymerization of a homoditopic nitrile *N*-oxide and diynes
T. Matsumura, Y. Koyama, S. Uchida, M. Yonekawa, T. Yui, O. Ishitani, T. Takata
Polym. J. Vol. 46, 609-616 (2014).
9. Synthesis of Highly Reactive Polymer Nitrile *N*-Oxides for Effective Solvent-Free Grafting
C.-G. Wang, Y. Koyama, S. Uchida, T. Takata
ACS Macro Lett. Vol. 3, 286-290 (2014).
10. ニトリルオキシドのクリック反応を用いる高効率グラフト反応及び架橋反応
小山 靖人, 高田 十志和
日本ゴム協会誌, Vol. 87, 96-102 (2014).

- 11 Synthesis of topologically crosslinked polymers with rotaxane-crosslinking points,
Y. Koyama
Polym. J. Vol. 46, 315-322 (2014).

C. 著書

1. クリックケミストリー-基礎から応用まで-, Ed. 高田 十志和, 小山 靖人, 深瀬 浩一
(株式会社シーエムシー出版, 東京, (2014).

D. 招待講演

1. Chirality Induction to Organic Molecules Using Circularly Polarized Light
T. Nakano
The collaborative conference on Materials Research (CCMR) 2014, June 24, 2014, Incheon, South Korea.
2. Polymer Education in Japan
T. Nakano
Polymer Education symposium, Macro2014, July 10, 2014, Chiang Mai, Thailand.
3. Chirality Induction to Polymers and Molecules Using Circularly Polarized Light
T. Nakano
Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2014 (KaSAM 2014) Sept. 9, 2014, Kathmandu, NEPAL.
4. Polymer Chirality in Excited States
T. Nakano
Special Lecture at Shanghai University, November 2, 2014, Shanghai, China.
5. Polymer Chirality in Excited States
T. Nakano
Special Lecture at Soochow University, November 1, 2014, Soochow, China.
6. 光による高分子の構造制御
中野 環
第44回石油学会, 2014年10月16日, 旭川
7. Chirality Induction to Aromatic Polymers and Small Molecules Using Circularly Polarized Light
T. Nakano
Keynote Lecture at Molecular Chirality Asia 2014 (MCAsia 2014), October 31, Beijing, China
8. Syntheses and Applications of Supramolecular Polymers Exploiting Saccharide Skeletons
Y. Koyama
Special Lecture at Chulalongkorn University, January, 27, 2015, Bangkok, Thailand.
9. Synthesis and Structure of (1→2)-β-D-Glycopyranan Prepared from Cyclic Sulfite as a

Monomer,
Y. Koyama, S. S. Shetty, T. Nakano
Vietnam Malaysia International Chemical Congress, November, 8, 2014, Hanoi, Vietnam.

- 10 A Synthetic Study of (1→2)-β-D-Glycopyranan via Ring-Opening Condensation Polymerization Using Cyclic Sulfite
Y. Koyama, S. S. Shetty, T. Nakano
Malaysian International Chemical Congress, November, 4, 2014, Kuala Lumpur, Malaysia.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

小山 靖人

若手研究(A) (代表) :

「空間結合の特性を利用するメカノクロミックエラストマーの創製」

科学技術振興機構ACT-C (分担) :

「インターロック触媒を用いる高選択的高効率物質変換」

新学術領域研究 (公募研究) (代表) :

「円偏光発光性材料に向けた蛍光性ラセンポリマーの合成と特性評価」

徳山科学技術振興財団研究助成 (代表) :

「シークエンス制御されたポリペプチドの迅速合成法と不斉チャンネル材料の開発」

触媒化学研究センター 触媒理論化学研究部門

(現教員)

教授 長谷川 淳也

准教授 中山 哲

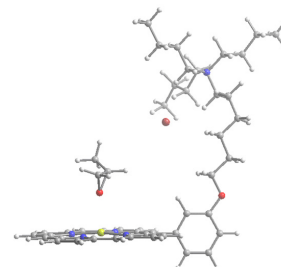
特任助教 中谷 直輝

(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. 2014 年度の主な成果は以下のとおりである.

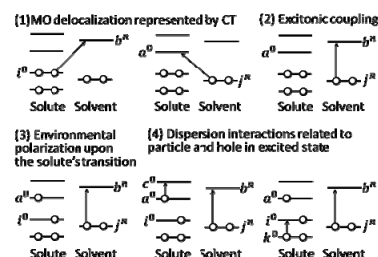
【ポルフィリン触媒を用いた二酸化炭素固定のメカニズム】

エポキシドを二酸化炭素から環状カーボネートへ高い収率で生成する触媒について, 密度汎関数理論による計算を行い, 反応メカニズムを明らかにすると共に, 高度に設計された触媒機能の原理解明を目指した研究を行った. その結果, 最適なアルキル鎖長, ポルフィリン錯体による中間体の安定化, 柔軟なアルキル鎖のコンフォメーション変化による静電的安定化などの機能が明らかになった. (論文 11)



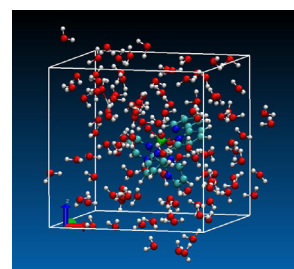
【凝集系における分子の励起状態を計算する手法の開発】

励起状態における分子間相互作用を正しく考慮できる計算手法を開発するために, 凝集系における波動関数の構造に関する研究を行っている. 励起エネルギーを与える演算子を求め, この演算子が HF 状態に作用させて得られる空間から分子間相互作用を導いた. これを数値的に解く計算プログラムを開発して, ソルバトクロミズムに応用した. (論文 13)



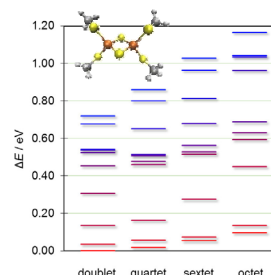
【第一原理シミュレーションによる光化学反応と振動分光】

高精度電子状態計算を基にした励起状態ダイナミクスの手法開発と様々な分子系への応用計算を行った. QM/MM 法によるプログラム開発も行い, 複雑な環境下での励起状態ダイナミクスシミュレーションへと展開した. また, 凝縮系における非調和性の大きい分子種の振動スペクトルを求める手法の開発も行った. 具体的応用としては DNA/RNA 塩基の超高速無輻射失活過程や固体マトリックス中での振動分光シミュレーションを行った. (論文 1,12,17,18)



【密度行列繰込み群による強相関係の電子状態計算】

密度行列繰込み群 (DMRG) に基づいて, 強相関係の励起状態を正しく扱うための計算手法の開発を行い, 鉄—硫黄クラスターの擬縮退励起状態へ応用した. (論文 2) また, DMRG の応用計算を効率よく進めるために計算条件の最適化と自動化を行い, 長鎖共役分子や遷移金属錯体などの種々の分子系へと応用した. (論文 16)



A. 原著論文

1. Vibrational Shifts of HXeCl in Matrix Environments
K. Niimi, A. Nakayama, Y. Ono, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol.118, 380-387 (2014).
2. Linear response theory for the density matrix renormalization group: Efficient algorithms for strongly correlated excited states
N. Nakatani, S. Wouters, D. V. Neck, and G. K.-L. Chan
J. Chem. Phys. Vol.140, 024108-1-12 (2014).
3. An Investigation on CD Inversion at Visible Region Caused by a Tilt of π -Conjugated Substituent: Theoretical and Experimental Approaches by Using Asymmetric Framework of Diarylethene Annulated Isomer
T. Hirose, Y. Inoue, J. Hasegawa, K. Higashiguchi, and K. Matsuda
J. Phys. Chem. A, Vol.118, 1084-1093 (2014).
4. LiHe spectra from brown dwarfs to helium clusters
N. F. Allard, A. Nakayama, F. Stienkemeier, J. F. Kielkopf, G. Guillon, and A. Viel
Adv. Space Res., Vol.54, 1290-1296 (2014).
5. Theoretical Investigation of the Dependence of Exchange Interaction on Dihedral Angle between Two Aromatic Rings in the Wire Unit
S. Nishizawa, J. Hasegawa, and K. Matsuda
Chem. Lett., Vol.43, 530-532 (2014).
6. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Top. Catal., Vol.57, 1032-1041 (2014).
7. Entropically Favored Adsorption of Cellulosic Molecules onto Carbon Materials through Hydrophobic Functionalities
M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, and A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol.7, 1443-1450 (2014).
8. Boron Nitride Nanosheet on Gold as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction - Theoretical Suggestion and Experimental Proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, and T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc., Vol.136, 6542-6545 (2014).
9. Excited States of a Significantly Ruffled Porphyrin: Computational Study on Structure-Induced Rapid Decay Mechanism via Intersystem Crossing
F. -Q. Bai, N. Nakatani, A. Nakayama, and J. Hasegawa
J. Phys. Chem. A, Vol.118, 4184-4194 (2014).
10. Versatile and Sustainable Synthesis of Cyclic Imides from Dicarboxylic Acids and Amines by Nb₂O₅ as a Base-Tolerant Heterogeneous Lewis Acid Catalyst

- M. A. Ali, S. M. A. Hakim Siddiki, K. Kon, J. Hasegawa, and K. Shimizu
Chem. –Eur. J., Vol.20, 14256-14260 (2014).
11. Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂: Structural Optimization and Mechanistic Study
T. Ema, Y. Miyazaki, J. Shimonishi, C. Maeda, and J. Hasegawa
J. Am. Chem. Soc., Vol.136, 15270-15279 (2014).
 12. Quantum Chemical Investigations on the Nonradiative Deactivation Pathways of Cytosine Derivatives
A. Nakayama, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol.118, 9429-9437 (2014).
 13. Quantum Mechanical Molecular Interactions for Calculating Excitation Energy in Molecular Environments: A First-Order Interacting Space Approach
J. Hasegawa, K. Yanai, and K. Ishimura
ChemPhysChem Vol.16, 305-311 (2015).
 14. Synthesis of yellow and red fluorescent 1,3a,6a-triazapentalenes and the theoretical investigation of their optical properties
K. Namba, A. Osawa, A. Nakayama, A. Mera, F. Tano, Y. Chuman, E. Sakuda, T. Taketsugu, K. Sakaguchi, N. Kitamura, and K. Tanino
Chem. Sci., Vol.6, 1083-1093 (2015).
 15. HXeI and HXeH in Ar, Kr, and Xe matrices: Experiment and simulation
C. Zhu, K. Niimi, T. Taketsugu, M. Tsuge, A. Nakayama, and L. Khriachtchev
J. Chem. Phys., Vol.142, 054305-1-10 (2015).
 16. The ab-initio density matrix renormalization group in practice
R. Olivares-Amaya, W. Hu, N. Nakatani, S. Sharma, J. Yang, and G. K. –L. Chan
J. Chem. Phys., Vol.142, 034102 (2015).
 17. Excited-State Relaxation of Hydrated Thymine and Thymidine Measured by Liquid-Jet Photoelectron Spectroscopy: Experiment and Simulation
F. Buchner, A. Nakayama, S. Yamazaki, H. -H. Ritze, and A. Lübcke
J. Am. Chem. Soc., Vol.137, 2931-2938 (2015).
 18. Matrix site effects on vibrational frequencies of HXeCCH, HXeBr, and HXeI: A hybrid quantum-classical simulation
K. Niimi, T. Taketsugu, and A. Nakayama
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.17, 7872-7880 (2015).
 19. Quaternary ammonium hydroxide as a metal-free and halogen-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide
T. Ema, K. Fukuhara, T. Sakai, M. Ohbo, F. –Q. Bai, and J. Hasegawa
Catal. Sci. Technol., Vol.5, 2314-2321 (2015).

20. Theoretical Investigation on the Decaying Behavior of Exchange Interaction in Quinoid and Aromatic Molecular Wires
S. Nishizawa, J. Hasegawa, and K. Matsuda
J. Phys. Chem. C, Vol.119, 5117-5121 (2015).

C. 著書

1. 「多核金属錯体の理論化学」
中谷 直輝, 榊 茂好
「金属錯体の量子・計算化学」3章3節, pp. 250-278, 三共出版, 東京(2014).

D. 招待講演

1. 複雑分子系に対しての量子シミュレーション
中山 哲
分子科学若手の会・夏の学校, 2014.8.18, いこいの村能登半島, 石川県志賀町.
2. 量子シミュレーションによる原子核・電子の複合系ダイナミクス
中山 哲
第114回触媒討論会, 2014.9.25, 広島県東広島市.
3. Tensor Network Perspectives in Quantum Chemistry
N. Nakatani
CMSI International Workshop 2014, 2014.10.20, Kobe, Japan.
4. Photophysics of DNA bases: potential energy surfaces and relaxation dynamics
A. Nakayama
The 18th Malaysian International Chemical Congress (18MICC) 2014, 2014.11.3, Kuala Lumpur, Malaysia.
5. Computational study of relaxation dynamics of pyrimidine bases in the gas and solution phases
A. Nakayama
Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC) 2014, 2014.11.7, Hanoi, Vietnam.
6. Excited States and Molecular Interactions in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
Quantum System in Chemistry and Physics, 2014.11.11-17, Tamkang, Taiwan.
7. Tensor Network in Chemistry: Recent DMRG/TTNS Studies and Perspectives for Catalysis Research
N. Nakatani
Tensor Network States: Algorithms and Application, 2014.12.1, Beijing.
8. DMRG線形応答理論と強相関係の励起状態計算

中谷 直輝

基礎物理学研究所研究会「量子多体系研究の新しい潮流」, 2014.12.15, 京都市.

9. Excited States and Molecular Interactions in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
The 2nd China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry,
2015.1.21-23, Kobe, Japan.
10. 凝集系における分子の励起状態と分子間相互作用
長谷川 淳也
理研シンポジウム「生体分子系量子化学計算の最前線」, 2015.1.22-23, 神戸市.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

長谷川 淳也

基盤研究(B) (代表):

「凝集系の励起状態を記述する波動関数理論と量子的分子力場の構築」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST (分担):

「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 ALCA (先端的低炭素化技術開発) (分担):

「炭素系触媒によるリグノセルロース分解」

中山 哲

新学術領域研究 (代表):

「単一分子接合の形成過程と構造熱揺らぎに関する第一原理シミュレーション」

F. 受賞関係

大保 政貴

化学系学協会北海道支部2015年冬季研究発表会・優秀講演賞 (ポスター部門)
(2015.1.27-28)

「第四級アンモニウムヒドロキシド触媒によるCO₂固定化反応の理論的解析」

電子科学研究所 生体分子デバイス研究分野

(現教員)

教授 居城 邦治
准教授 新倉 謙一
准教授 松尾 保孝
助教 三友 秀之

(研究概要)

タンパク質、核酸、脂質、糖などが高度な分子認識と自己集合によって分子集合体システムを構築することで、生物は効率の良いエネルギー変換や物質生産、情報変換を可能にしている。本研究分野ではこのような分子集合体の持つ機能とナノテクノロジーとを融合することで、電子デバイスからバイオに至る幅広い分野をターゲットとした分子素子や機能性材料の構築を目指した研究を行っている。本年度はDNAを鋳型とした金属パターン形成と金ナノ粒子の表面修飾による機能性ナノマテリアルの開発の2点を中心に研究を推進した。①ボトムアップ型微細加工技術のひとつとして、DNAを用いたナノデバイス作製技術がある。我々はこれまで、DNAを鋳型にした無電解メッキ法によるナノワイヤーの作製に取り組んできた。本研究では、DNAを基板上に固定化し、酵素反応によって伸長することで、ブラシ状の構造をもつDNA基板を作製し、(図1)、塩基配列選択的な無電解メッキ法と組み合わせることで、DNAブラシをテンプレートとした新しい金属パターンニング法の確立を目指した(図2)。②ナノ粒子の自己組織化を制御するため、1つの粒子に異なる2つの性質をドメイン状もしくは半面ずつ有するヤヌス型粒子の作製を行い、機能性ナノ粒子の集合体形成制御と高機能化を目指している。本研究では、親水面と疎水面をもつヤヌス粒子を作製し、ヤヌス粒子の集合体形成を行った。親水性和疎水性のチオール分子で金ナノ粒子を修飾する際に、2段階修飾を行うことでヤヌス粒子を合成できることを見いだした(図3)。また、集合体形成において、親疎水領域がヤヌス型の粒子とランダムな粒子では水中での凝集挙動に大きな違いがあることを確認した。

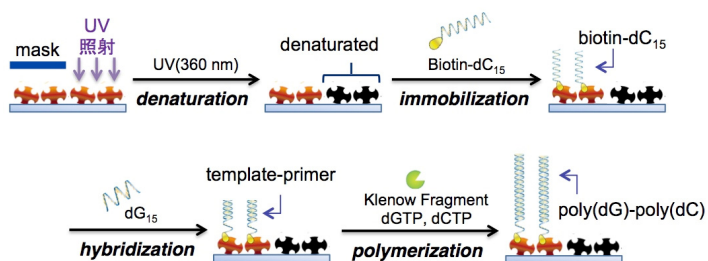


図1. 2次元パターン化したDNAブラシ作製のスキーム

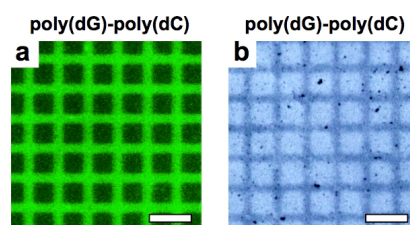


図2. 2次元パターン化DNAブラシの蛍光顕微鏡像(a)と無電解メッキ後の基板の光学顕微鏡像(b)

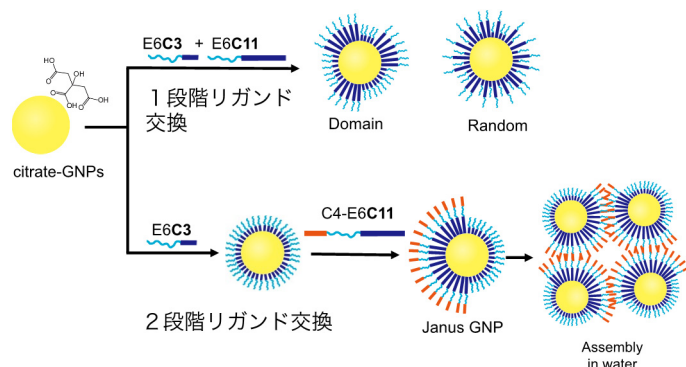


図3. リガンド交換反応を利用したヤヌス金ナノ粒子の作製模式図(2段階でリガンド交換するとヤヌス状になる)

A. 原著論文

1. Encapsulation of a Gold Nanoparticle in a DNA Origami Container
A. Kuzuya, M. Kaino, M. Hashizume, K. Matsumoto, T. Uehara, Y. Matsuo, H. Mitomo, K. Niikura, K. Ijro and Y. Ohya
Polymer Journal, Vol. 47, 177-182 (2015).
2. Enzymatic Synthesis of a DNA Triblock Co-polymer that is Composed of Natural and Unnatural Nucleotides
H. Mitomo, Y. Watanabe, Y. Matsuo, K. Niikura, K. Ijro
Chem. Asian. J., Vol. 10, 455-460 (2015).
3. Superior Cell Penetration by a Rigid and Anisotropic Synthetic Protein
N. Nakayama, K. Hagiwara, Y. Ito, K. Ijro, Y. Osada, and K. Sano
Langmuir, Vol. 31, 2826-2832 (2015).
4. Synthesis of Janus-Like Gold Nanoparticles with Hydrophilic/Hydrophobic Faces by Surface Ligand Exchange and Their Self-Assemblies in Water
R. Iida, H. Kawamura, K. Niikura, T. Kimura, S. Sekiguchi, Y. Joti, Y. Bessho, H. Mitomo, Y. Nishino, and K. Ijro
Langmuir, Vol. 31, 4054-4062 (2015).
5. Chemically cross-linked microtubule assembly shows enhanced dynamic motions on kinesins
R. Kawamura, K. Sano, K. Ijro and Y. Osada
RSC Adv., Vol. 4, 32953-32959 (2014).
6. Amphiphilic Gold Nanoparticles Displaying Flexible Bifurcated Ligands as a Carrier for siRNA Delivery into the Cell Cytosol
K. Niikura, K. Kobayashi, C. Takeuchi, N. Fujitani, S. Takahara, T. Ninomiya, K. Hagiwara, H. Mitomo, Y. Ito, Y. Osada, K. Ijro
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 6, 22146-22154 (2014).
7. 慢性腎臓病に伴う骨・ミネラル代謝異常(CKD-MBD)の骨質の解析
木村・須田 廣美, 金沢 恭祐, 伊藤 哲平, 日高 公介, 植野 秀俊, 居城 邦治, 小林 幸雄, 坂本 尚義
北海道骨粗鬆症研究会雑誌, Vol. 3, 12-14 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 2015 年の化学-注目の論文-「可視光を利用したアンモニアの合成」
三友 秀之
月刊化学, Vol. 70, 61-62 (2015).
2. マルトオリゴ糖で被覆したナノ粒子の核膜孔透過
新倉 謙一
生化学, Vol. 87, 64-67 (2015).

3. DNA ミメティクス
三友 秀之, 居城 邦治
日本画像学会誌, Vol. 53, 199-206 (2014).
4. Surface engineering of nanoparticles for therapeutic applications
K. Kobayashi, J. Wei, R. Iida, K. Ijio, and K. Niikura
Polymer Journal, Vol. 46, 460-468 (2014).

C. 著書

1. 生物の持つ発色メカニズムとその応用展開
三友 秀之, 居城 邦治
生物模倣技術と新材料・新製品開発への応用, 第7章, 第1節, 405-412, 技術情報協会 (2014).

D. 招待講演

1. ゲル表面への金属ナノ構造の固定化と動的構造色への応用
居城 邦治
表面技術協会 2014 年北海道夏期セミナー"自然に学ぶ表面処理", 2014.8.1, 千歳.
2. 溶液中における金ナノ粒子自己集合のための表面リガンド分子の開発
新倉 謙一
PCXSS ワークショップ, 2014.8.11, 札幌.
3. Metal array structures on the stimuli-responsive gel
H. Mitomo*, K. Horie, N. Shimamoto, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijio
SPIE Optics + Pho-tonics 2014, 2014.8.17-21, San Diego, USA.
4. The synthesis and bio/nano applications of DNA brushes
K. Ijio
SPIE Optics + Pho-tonics 2014, 2014.8.17-21, San Diego, USA.
5. Template-free Self-Assembly of Gold Nanoparticles in Solution
K. Niikura*, K. Ijio
The 10th IU-PAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2014.10.10-14, Zhengzhou, China.
6. Surface Engineering of Gold Nanoparticles for their Controlled Self-Assembly
K. Niikura*, R. Iida, J. Wei, H. Mitomo, K. Ijio
Asia NANO 2014, 2014.10.26-29, Jeju, Korea.
7. Fabrication of Nanoparticle Vesicles beyond Molecular Self-assembly
K. Ijio
17th SNU-HU Joint Symposium Satellite "Frontiers in Chemical Sciences 2014 @ SNU & HU",

2014.11.28, Sapporo, Japan.

8. 分子からナノ粒子へと展開する自己組織化
居城 邦治
第14回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2014.12.5, 仙台.
9. Gold nanoparticle vesicles and those unique photonic properties
K. Ijiro
7th french-japanese joint workshop On FRONTIER MATERIALS, Université de Nantes,
2014.12.8-12, Nantes, France.
10. ウイルスタンパク様の金ナノ粒子自己集合
新倉 謙一
東京大学工学部化学生命工学科2014年第2回談話会, 2014.12.13, 東京.
11. 高分子を用いた金属ナノ構造体の制御
三友 秀之
高分子学会東北支部 平成26年度東北地区先端高分子セミナー, 2015.3.9-10, 仙台.
12. 生物の動的構造色をヒントにした表面増強ラマン散乱基板の作製
居城 邦治
日本化学会第95春季年会, 2015.3.26-29, 船橋.
13. 金ナノ粒子のウイルスタンパク様自己集合
新倉 謙一
日本化学会第95春季年会, 2015.3.26-29, 船橋.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

居城 邦治

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

新倉 謙一

基盤研究(B) (代表) :
「ラジオ波照射による薬剤放出可能な磁性粒子集合化カプセルの創製」

研究助成 (キヤノン財団) (代表) :
「高活性ワクチンアジュバントのためのハイブリッドナノ粒子開発」

三友 秀之

若手研究(B) (代表) :
「多孔性無機粒子の縫い込み型導入による高強度機能性ゲルの創製」

F. 受賞関係

三友 秀之

Asia NANO 2014, Best Poster Award (2014.10.29)

「Preparation of tun-able plasmonic device using hydrogels」

TANAKA ホールディングス株式会社 2014 年度「貴金属に関わる研究助成金制度」MMS
賞 (2015.3.31)

魏金建

2014 年度 北海道高分子若手研究発表会, 優秀ポスター賞 (2014.8.30)

「Virus-Capsid-like Assembly of Gold Nanoparticles」

飯田 良

Asia NANO 2014, Best Poster Award (2014.10.29)

「Self-Assembly of Janus Gold Nanoparticles in Water」

第 49 回 高分子学会北海道支部研究発表会, 優秀ポスター賞 (2015.1.26)

「オリゴエチレングリコール誘導体を用いた温度応答性金ナノ粒子の作製」

田崎 太悠

第 49 回 高分子学会北海道支部研究発表会, 優秀ポスター賞 (2015.1.26)

「RNA 被覆金ナノ粒子のアジュバント効果におけるサイズ・形状依存性」

杉村 尚俊

日本化学会第 95 春季年会, 学生講演賞 (2015.3.29)

「ウイルス内部ナノ空間を利用した RNA 分解反応場の構築とその評価」

電子科学研究所 光電子ナノ材料研究分野

(現教員)

教授 西井 準治

准教授 海住 英生

(研究概要)

当研究室では、強靱な骨格を有する無機材料および金属材料において、その表面への微細構造の形成による光機能の発現、さらには、無機材料や金属材料中のイオンや電子スピンの状態を制御して、バルク体としての新奇な機能や特性を引き出すための基盤研究に取り組んでいます。

最近、私たちは、新たなナノ構造スピントロニクス素子として、磁性薄膜のエッジを利用したスピン量子十字素子を提案しました。この素子は Fig. 1(a)に示すように、磁性薄膜のエッジとエッジの間に分子、または、量子ドットが挟まれた構造となっており、両磁性薄膜からの漏洩磁場の寄与によりスピニフィルター効果の発現が期待されます。このような新規スピンデバイスの創製に向け、低融点ガラスを用いた新たな作製プロセスを構築しました。その結果、Fig. 1(b)に示すように、コバルト磁性薄膜のエッジから一様に漏洩磁場が生じることを見出しました。さらに、Fig. 1(c)に示す計算シミュレーション結果により、本素子のエッジ間ナノ接合部には 7 kOe を超える強い局所磁場が生じることも明らかにしました。これらの結果から、スピン量子十字素子は新たなスピニフィルター効果素子への応用が期待されます。

一方、光学材料として幅広く使われている酸化ガラス材料において、その表面にナノ構造を形成することを目的としてナノインプリント法に関する研究に取り組んでいます。特に、当研究室では「電圧印加ガラスインプリント法」を開発しています。これまでのガラスインプリントには高い温度とプレス圧力が必要でしたが、モールドに数百 V の電圧を印加すると、ガラス転移点(T_g)以下の低い温度(通常は $T_g - 200^\circ\text{C}$)とモールドの自重のみ(0.02 MPa 程度のプレス圧力)でも、面内全域に均一な微細パターンを形成できることを見出しました。さらに、その後の化学エッチングによってアスペクト比が約 10 倍に向上しました。得られた表面ナノ構造を Fig. 2 に示します。このような微細構造形成プロセスは、新たな光学素子の創製への応用が期待されます。

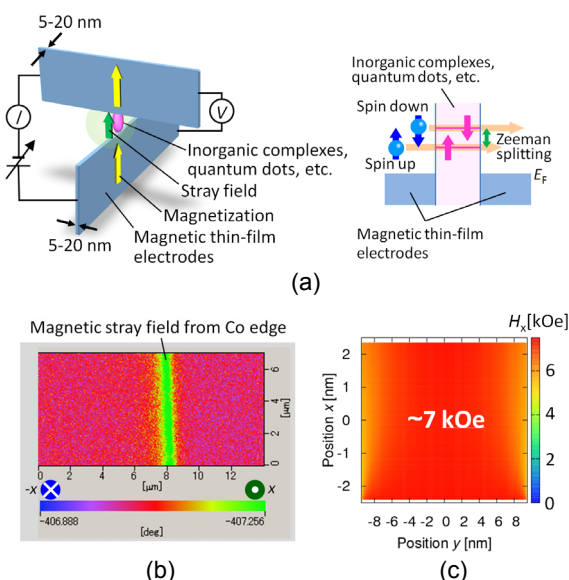


Fig. 1 (a)スピン量子十字素子の構造. (b) コバルト磁性薄膜からの漏洩磁場. (c)本素子の接合部に生じる局所磁場.

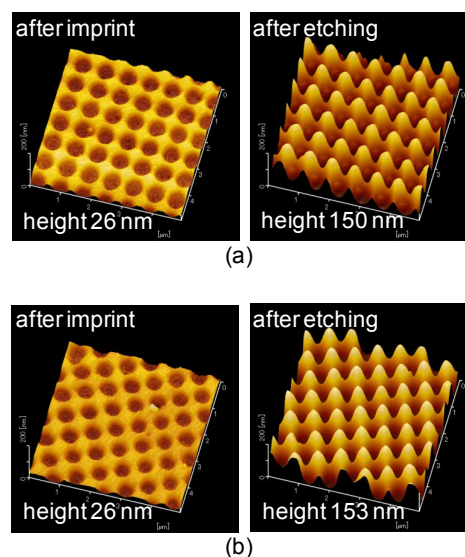


Fig. 2 電圧印加インプリント法と KOH エッチングを用いて形成したガラス表面の微細構造 : (a)プレス圧力 3 MPa . (b) プレス圧力 0.02 MPa .

A. 原著論文

1. Accelerated formation of sodium depletion layer on soda lime glass surface by corona discharge treatment in hydrogen atmosphere
K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Uraji, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada and J. Nishii
Appl. Surf. Sci., Vol. 300, 149-153 (2014).
2. Electrochemical substitution of sodium ions with protons in phosphate glass to fabricate pure proton conducting glass at intermediate temperatures
T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata
J. Mater. Chem. A, Vol. 2, 3940-3947 (2014).
3. Magnetic properties on the surface of FeAl stripes induced by nanosecond pulsed laser irradiation
H. Kaiju, Y. Yoshida, S. Watanabe, K. Kondo, A. Ishibashi and K. Yoshimi
J. Appl. Phys., Vol. 115, 17B901-1-17B901-3 (2014).
4. Magnetic Properties of Spin Quantum Cross Devices Utilizing Stray Magnetic Fields
H. Kaiju, H. Kasa, T. Komine, T. Abe, T. Misawa and J. Nishii
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1708, vv09101-vv09106 (2014).
5. Magnetic Properties on FeAl Stripes and Dots Induced by Nanosecond Pulsed Laser Irradiation
H. Kaiju, Y. Yoshida, S. Watanabe, K. Kondo, A. Ishibashi and K. Yoshimi
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 38, 157-161 (2014).
6. Deformable silicone grating with submicrometer period
T. Ishihara, I. Yamada, J. Yanagisawa, J. Nishii and M. Saito
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 53, 06JE03-1-06JE03-6 (2014).
7. Proton conducting tungsten phosphate glass and its application in intermediate temperature fuel cells
T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata
SOLID STATE IONICS, Vol. 262, 856-859 (2014).
8. Alkali ion migration between stacked glass plates by corona discharge treatment
K. Kawaguchi, T. Suzuki, H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Uraji, K. Yamamoto, K. Harada and J. Nishii
Appl. Surf. Sci., Vol. 338, 120-125 (2015).
9. Does the tunic nipple array serve to camouflage diurnal salps?
E. Hirose, D. Sakai, T. Shibata, J. Nishii, H. Mayama, A. Miyauchi and J. Nishikawa
Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 1-7, (2015).
10. Wavelength-dependent magnetic transitions of self-organized iron-aluminum stripes induced by pulsed laser irradiation
Y. Yoshida, S. Watanabe, H. Kaiju, J. Nishii and K. Yoshimi

J. Appl. Phys., Vol.117, 045305-1-045305-5 (2015).

11. Co Thickness Dependence of Structural and Magnetic Properties in Spin Quantum Cross Devices Utilizing Stray Magnetic Fields
H. Kaiju, H. Kasa, T. Komine, S. Mori, T. Misawa, T. Abe and J. Nishii
J. Appl. Phys., Vol. 117, 17C738-1-17C738-4 (2015).

D. 招待講演

1. 電圧勾配下でのアルカリ挙動を巧みに利用した酸化物ガラスの改質と機能発現
西井 準治
紛体粉末冶金協会平成26年度春季大会, 2014.6.4, 早稲田大学国際会議場, 東京.
2. Fabrication of Subwavelength Optics using Glass Imprint Process
J. Nishii
CLEO:2014, 9 Jun. 2014, San Jose, USA ,.
3. Structural and magnetic transitions of an FeAl alloy induced by nanosecond pulsed laser irradiation
H. Kaiju, Y. Yoshida, S. Watanabe, J. Nishii and K. Yoshimi,
Collaborative Conference on Materials Research 2014, 24 Jun. 2014, Incheon, Korea.
4. Periodic structure optical components fabricated by nanoimprint process
J. Nishii
2nd International Workshop on Ultrafast Laser Optoelectronics, 2 Jul. 2014, Jilin University, China.
5. Magnetic Properties of FeAl Nanopatterns Induced by Nanosecond Pulsed Laser Irradiation
H. Kaiju, Y. Yoshida, S. Watanabe, J. Nishii and K. Yoshimi
HOKUDAI-NCTU Joint Symposium on Nano, Photo and Bio Sciences, 10 Sep. 2014, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
6. Electrical imprint for micro-and nano-structure fabrications on glass
J. Nishii
Advanced Architectures in Photonics 2014, 23 Sep. 2014, Prague, Czech.
7. 周期構造素子の作製と蛍光増強への応用
西井 準治、田和 圭子、三ツ石 方也
2015 年電子情報通信学会総合大会, 2015.3.12, 立命館大学, 草津.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4–2015.3)

西井 準治

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「大気圧コロナ放電による中温域プロトン伝導体の創製」

科学技術振興機構 ALCA（代表）：

「アルカリ-プロトン(AP)置換の機構解明と高度化および触媒/電極材料の探索」

旭硝子共同研究（代表）：

「インプリント法とコロナ帯電法を用いたナノ構造形成技術に関する研究」

丸善石油化学共同研究（代表）：

「UVナノインプリントを用いた次世代光学素子の開発」

海住 英生

若手研究（B）（代表）：

「分子スピントロニクスデバイスにおける交流インピーダンス特性」

基盤研究（C）（分担）：

「位相不変量をもつスピン現象の理論研究及びその応用デバイスの設計」

F. 受賞関係

海住 英生

2014 Material Research Society Spring Meeting, Best Poster Presentation Award (2014.4.24)

「Magnetic properties of spin quantum cross devices utilizing stray magnetic fields」

海住 英生

平成 26 年度 日本磁気学会 学術奨励賞（内山賞）(2014.9.3)

「Magnetic Properties on FeAl Stripes and Dots Induced by Nanosecond Pulsed Laser Irradiation」

川口 慶雅

平成 26 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 (2014.11.7)

「コロナ放電処理による重ね合わせガラス間のアルカリイオン移動」

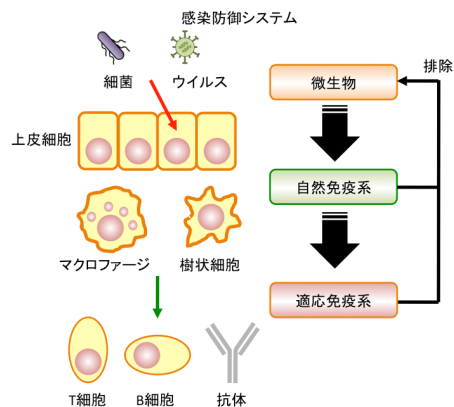
遺伝子病制御研究所 分子生体防御分野

(現教員)

教授 高岡 晃教
助教 佐藤 精一
助教 亀山 武志

(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る。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る。

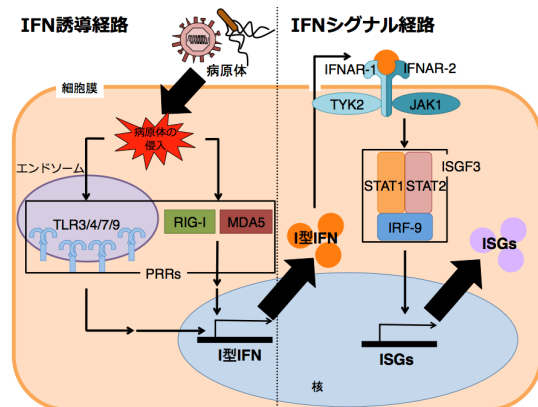


当研究室では生体の恒常性を乱す外因的あるいは内因的なストレスともいえる微生物感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システム、とくに自然免疫系において引き起こされる細胞応答の分子レベルでの解析を行っている。近年、自然免疫システムにおける微生物認識機構の研究が急速に進展し、Toll 様受容体 (Toll-like receptors; TLRs) に代表される特徴的な受容体 (pattern recognition receptors; PRRs) の存在が明らかとなってきた。PRRs は微生物由来の分子パターンを認識することで微生物の侵入を感知するのみならず、細胞内へシグナルを伝達することでサイトカインの発現を誘導し、それに引き続く適応免疫系活性化へと連携させる重要な役割を

担っている。とくに微生物由来の核酸は、PRRs のリガンドとなることが知られている。実際に、TLR3/TLR7/TLR8 や RIG-I (retinoic acid-inducible gene-I) は、それぞれ細胞外および細胞内の RNA を感知するセンサー分子として自然免疫活性化におけるその重要性が示されている。

このように RNA による自然免疫応答の活性化が注目されている中で、我々の研究室では、PARP-13/ZAP(Zinc finger antiviral protein 1)の短いアイソフォームである ZAPS(ZAP, shorter isoform)という RIG-I の働きをポジティブに調節するタンパク質を同定した。ヒト由来の細胞に対して ZAPS の発現を siRNA によりノックダウンまたは欠損させると、3pRNA (RIG-I のリガンド) による刺激やインフルエンザウイルス感染によって誘導されるインターフェロン、炎症性サイトカインの mRNA の誘導が強く抑制されることを明らかにした。我々は、ZAPS が RIG-I を介する自然免疫経路の活性化に働く重要な調節因子であることを示すことができた。さらに最近、我々は B 型肝炎ウイルス(HBV)の肝細胞における認識の仕組みの一端を明らかにし、RIG-I が HBV の核酸センサー分子のみならず、直接的な抗ウイルス因子であることを見出した。現在、ウイルス感染や細菌感染によって誘導されるインターフェロンやサイトカインの発現誘導について、新たなシグナル伝達メカニズムの解析を進めている。

当研究室では、核酸センサーや核酸センサーを調節する分子に着目して、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いる。



A. 原著論文

1. Tumor- $\alpha 9\beta 1$ integrin-mediated signaling induces breast cancer growth and lymphatic metastasis via the recruitment of cancer-associated fibroblasts
D. Ota, M. Kanayama, Y. Matsui, K. Ito, N. Maeda, G. Kutomi, K. Hirata, T. Torigoe, N. Sato, A. Takaoka, A.F. Chambers, J. Morimoto, and T. Uede
J. Mol. Med., Vol. 92, 1271-1281, (2014).
2. The RNA Sensor RIG-I Dually Functions as an Innate Sensor and Direct Antiviral Factor for Hepatitis B Virus
S. Sato, K. Li, T. Kameyama, T. Hayashi, Y. Ishida, S. Murakami, T. Watanabe, S. Iijima, Y. Sakurai, K. Watashi, S. Tsutsumi, Y. Sato, H. Akita, T. Wakita, C.M. Rice, H. Harashima, M. Kohara, Y. Tanaka, and A. Takaoka
Immunity, Vol. 42, 123-132, (2015).
3. Stimulation of Macrophages with the β -Glucan Produced by *Aureobasidium pullulans* Promotes the Secretion of Tumor Necrosis Factor-Related Apoptosis Inducing Ligand (TRAIL)
K. Kawata, A. Iwai, D. Muramatsu, S. Aoki, H. Uchiyama, M. Okabe, S. Hayakawa, A. Takaoka, and T. Miyazaki
PLoS One. Vol. 10, e0124809, (2015).
4. The immunosenescence-related gene Zizimin2 is associated with early bone marrow B cell development and marginal zone B cell formation
T. Matsuda, S. Yanase, A. Takaoka, and M. Maruyama
Immun. Ageing, Vol. 12, 1, (2015).

B. 総説・解説・その他

1. B型肝炎治療に光 ウイルス抑制物質特定 北大研究グループ 新薬開発へ一歩
北海道新聞, 2015.1.1
2. B型肝炎ウイルス感知たんぱく質発見 北大研究所長らグループ
読売新聞, 2015.1.1
3. HBVセンサー分子同定 RIG-I抗ウイルス作用 複製阻害の仕組み解明 北大遺制研高岡教授ら
北海道医療新聞, 2015.1.16
4. B型肝炎ウイルス 免疫分子を解明
朝日新聞, 2015.1.22
5. RIG-IはB型肝炎ウイルスに対しセンサータンパク質および直接的な抗ウイルスタンパク質としての2つの機能をもつ
佐藤精一, 高岡晃教
ライフサイエンス新着論文レビュー (FIRST AUTHOR'S (Web)), 2015.1.27

6. 免疫は体を守るヒーロー
産経新聞、東京新聞、中日新聞、京都新聞、livedoor NEWS, exciteニュース等、45近くの各種インターネットサイトで掲載, 2015.2.24-25
7. 戦隊「まもるんジャー」免疫の仕組み寸劇で 北大教授ら園児に熱演
毎日新聞, 2015.2.25
8. 悪の最細菌から体を守れ 北大教授ら「免疫の仕組み」熱演
北海道新聞, 2015.2.25
9. 免疫は体を守るヒーロー 北大教授ら園児に熱演
室蘭民報, 2015.2.25
10. 免疫は体を守るヒーロー 大学教授ら園児に劇
茨城新聞, 2015.2.25
11. 園児対象に地域貢献 スタッフが免疫戦隊を熱演
北海道医療新聞, 2015.3.6
12. 「ばっちいーマン」をやっつけろ！ 手洗い、うがい忘れずに
北海道通信, 2015.3.9
13. 免疫学を園児に教える劇を上演した北大教授 ひと 2015
北海道新聞, 2015.3.12

D. 招待講演

1. Role of the cytoplasmic RNA sensor RIG-I in innate immune defense against hepatitis B virus infection
Akinori Takaoka
11th International Conference on Innate Immunity, 2014.6.1-6, Greece
2. Direct and indirect roles of RIG-I for antiviral defense against hepatitis B virus in human hepatocytes
Akinori Takaoka
International Conference on Antimicrobial Research, 2014.10.1-3, Madrid, Spain

E. 外部資金の取得状況（2014.4–2015.3）

高岡 晃教

基盤研究(A)（代表）：

「抗ウイルス状態の誘導を増強する新たな転写後制御メカニズム」

新学術領域研究（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パターン認識受容体活性

化機構の解析」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「核酸アジュバントを用いた新しい誘導型局所自然免疫活性化機構の開発」

厚生労働科学研究費補助金（分担）（代表：田中靖人）：

「B型肝炎ウイルスの持続感染を再現する効率的な培養細胞評価系の開発に関する研究」

佐藤 精一

若手研究(B)（代表）：

「肝臓癌を発症させるB型肝炎ウイルス核酸による自然免疫応答制御の分子機構」

F. 受賞関係

亀岡 章一郎

第 79 回日本インターフェロン・サイトカイン学会 Young Investigator Award (2014.6.19-20)

「*Helicobacter pylori* 感染による Interleukin-1 β 産生誘導機構の解析」

高岡 晃教

平成 26 年度北海道大学教育総長賞 優秀賞 (2015.3.11)

遺伝子病制御研究所 分子腫瘍分野

(現教員)

教授 藤田 恭之
助教 梶田 美穂子
助教 昆 俊亮

(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

1. PKA-regulated VASP phosphorylation promotes extrusion of transformed cells from the epithelium.
Anton, K. A., Sinclair, J., Ohoka, A., Kajita, M., Ishikawa, S., Benz, P. M., Renne, T., Balda, M., Jorgensen, C., Matter, K., and Fujita, Y.
Journal of Cell Science, Vol. 127, 3425-3433 (2014).
2. Filamin acts as a key regulator in epithelial defence against transformed cells.
Kajita M., Sugimura, K., Ohoka, A., Burden, J., Suganuma, H., Ikegawa, M., Shimada, T., Kitamura, T., Shindoh, M., Ishikawa, S., Yamamoto, S., Saitoh, S., Yako, Y., Takahashi, R., Okajima, T., Kikuta, J., Maijima, Y., Ishii, M., Tada, M., and Fujita, Y.
Nat. Commun., Vol. 5, 4428 (2014).
3. Dynamic and influential interaction of cancer cells with normal epithelial cells in 3D culture.
Ivers, L.P., Cummings, B., Owolabi, F., Welzel, K., Klinger, R., Saitoh, S., O'Connor, D., Fujita, Y., Scholz, D., and Itasaki, N.
Cancer Cell International, Vol. 14, 108 (2014).
4. EPLIN is a crucial regulator for extrusion of RasV12-transformed cells.
Ohoka, A., Kajita, M., Ikenouchi, J., Yako, Y., Kitamoto, S., Kon, S., Ikegawa, M., Shimada, T., Ishikawa, S., and Fujita, Y.
Journal of Cell Science, Vol. 128, 781-789 (2015).

D. 招待講演

1. 正常上皮細胞と変異細胞の相互作用
藤田 恭之
第 79 回 インターフェロン・サイトカイン学会学術集会（シンポジウム），2014.6.19, 札幌
2. Interface between normal and transformed epithelial cells - A road to a novel type of cancer treatment -
藤田 恭之
COMMON MOLECULAR BASIS OF CANCER AND NEURODEGENERATIVE DISEASES, TWO MAJOR HURDLES TO OVERCOME FOR GOOD QUALITY OF LONGEVITY（シンポジウム），2014.6.27, 札幌
3. 正常上皮細胞と変異細胞の相互作用-新規がん治療法の確立を目指して-
藤田 恭之
第 33 回 分子病理学研究会～宮城蔵王シンポジウム～（シンポジウム），2014.7.25-26 宮城県蔵王町
4. EDAC:Epithelial Defense Against Cancer
Yasuyuki Fujita
Cold Spring Harbor Conference Asia（シンポジウム），2014.11.17-21 Dushu Lake Conference Hotel, Suzhou, China

5. EDAC:Epithelial Defense Against Cancer

藤田 恭之

Filamin acts as a key regulator in epithelial defense against transformed cells

梶田 美穂子

第37回日本分子生物学会年会（シンポジウム），2014.11.25-27 横浜

E. 外部資金の取得状況（2014.4-2015.3）

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」

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」

戦略的国際科学技術協力推進事業（スイス）（代表）

「細胞競合を利用した革新的がん予防法の確立-超早期がんの診断と除去を目指して-」

先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム「未来創薬・医療イノベーション拠点形成（代表）」

「正常上皮細胞と変異細胞の相互作用を利用した新規癌治療薬の開発」

株式会社カン研究所（平成26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26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」

梶田 美穂子

若手研究（B）（代表）：

「Filaminを介した正常上皮細胞の抗腫瘍作用機構の解明」

秋山記念生命科学振興財団 研究助成（奨励）（代表）：

「正常上皮細胞が示す抗腫瘍作用の分子機構の解明」

昆 俊亮

新学術領域研究（代表）：

「多段階発がん過程における細胞競合の関与」

安田記念医学財団 研究助成金（代表）：

「細胞競合によるがん細胞の逸脱に要するエネルギー産出機構の解明」

竹内 康人

研究活動スタート支援（代表）：
「細胞競合を利用した新規がん治療薬の開発」

大岡 敦子

特別研究員奨励費：
「正常上皮細胞と変異細胞間の相互作用における細胞膜ドメインの関与」

齋藤 沙弥佳

特別研究員奨励費：
「正常上皮細胞と変異細胞の境界におけるエンドサイトーシス機構の変化」

八子 優太

特別研究員奨励費：
「正常上皮細胞とRas変異細胞の境界で特異的に機能するタンパク質の探索」

F. 受賞関係

大岡 敦子

北海道大学大塚賞 受賞(2015.3.26)

「Interaction between normal and transformed epithelial cells -Roles for caveolae microdomains and Caveolin-1-」

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 魚崎 浩平

客員准教授 野口 秀典

(研究概要)

(光)電気化学反応、光触媒反応、色素増感太陽電池など多くのエネルギー変換プロセスは、界面、主として固体／溶液界面で進行しています。このような不均一反応は、気相や溶液中でのいわゆる均一反応に比べると、理解はまだまだ不十分です。その大きな原因は、不均一反応の舞台である固体表面（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。当研究室では電子移動が主役を演じる固体／溶液界面での化学反応を主な対象として、1. 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、2. 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、3. 反応の高時間分解能（ナノ秒～フェムト秒）追跡、さらに 4. これら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。具体的には a. 反応が起こっているその場での固体表面構造の走査型トンネル顕微鏡（STM）・原子間力顕微鏡（AFM）による原子レベル観察、b. 自己組織化法による金属や半導体表面への機能（例えば、人工光合成機能）付与、c. 金属や半導体の電気化学的析出反応の制御、d. 和周波発生（SFG）分光法などの新規分光法による界面反応の追跡と界面構造の決定、e. パルスレーザーを用いる界面電子移動ダイナミクス、f. 国内外（つくば、西播磨、アルゴンヌ、グルノーブル）にあるシンクロトロン放射光施設を利用した界面構造決定（共同実験）、g. 燃料電池反応の機構解明と安定性向上、h. 次世代二次電池の正極、負極反応の解明などの研究を行っています。

最近の成果の一つとして、本来絶縁体である窒化ホウ素（BN）のナノ構造体を電極触媒として不活性な金電極上に担持させることで電子状態が変化し、酸素還元反応の活性が bare の金電極に比べて向上することを見出したことがあげられます。

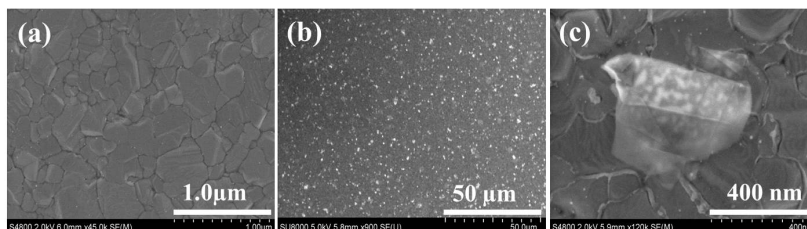


図. 金基板上に担持した BN ナノシートの電子顕微鏡写真
(a) 金基板。(b) 金基板上に担持した BN ナノシート。(c) BN ナノシートの拡大像。

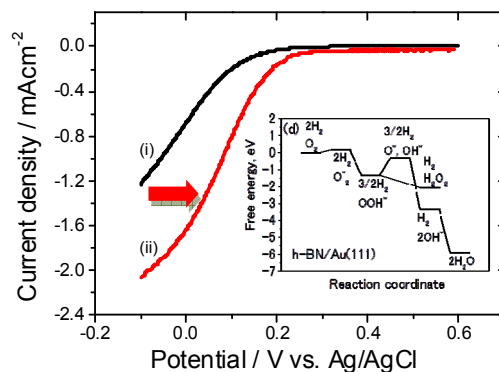


図. 回転電極法によって観測された酸素の還元反応にともなう電流応答曲線
(i) 金電極、(ii)金-BN ナノシート電極

A. 原著論文

1. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on the Oxygen Reduction Reaction in Li⁺ Containing DMSO Solution
X. Jie, and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 716, 49-52 (2014).
2. Synthesis and Properties of the Cyano Complex of Oxo-Centered Triruthenium Core [Ru₃(μ₃-O)(μ-CH₃COO)₆(pyridine)₂(CN)]
H-X. Zhang, Y. Sasaki, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, M. Abe, and K. Uosaki
Inorg. Chem., Vol. 53, 1288-1294 (2014).
3. Electrochemical and infrared spectroscopic Study of the Self-Assembled Monolayer of a Cyano-Bridged Dimeric Triruthenium Complex on Gold Surface
H-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 714-715, 51-55 (2014).
4. Structure of water at zwitterionic copolymer film-liquid water interfaces as examined by the sum frequency generation method
T. Kondo, K. Nomura, M. G-Ide, H. Kitano, H. Noguchi, K. Uosaki, Y. Saruwatari
Colloids Surf. B: Biointerfaces, Vol. 113, 361-367 (2014).
5. Boron nitride nanosheet on gold as an electrocatalyst for oxygen re-duction reaction - Theoretical suggestion and experimental proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 6542-6545 (2014).
6. Construction of a metal-organic monolayer-semiconductor junction on a hydrogen-terminated Si(111) surface via Si-C covalent linkage and its electrical properties
K. Uosaki, H. Fukumitsu, T. Masuda, D. Qu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 9960-9965 (2014).
7. Effects of Atomic Geometry and Electronic Structure of Platinum Surfaces on Molecular Adsorbates Studied by Gap-Mode SERS
J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki and K. Ikeda
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 10299-10307 (2014).
8. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, T. Taketsugu
Topics in Catalysis, Vol. 57, 1032-1041 (2014).
9. Nanoscale Optical and Mechanical Manipulation of Molecular Alignment in Metal-Molecule-Metal Structure
K. Ikeda, N. Fujimoto and K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 21550-21557 (2014).

10. In Situ Real Time Study on Potential Induced Structure Change at Au(111) and Au(100) Single Crystal Electrode/Sulfuric Acid Solution Interfaces by Surface X-ray Scattering
T. Kondo, J. Zegenhagen, S. Takakusagi and K. Uosaki
Surf. Sci., Vol. 631, 96-104 (2014).
11. Electrocatalytic Activity of Various Types of h-BN for Oxygen Reduction Reaction
G. Elumalai, H. Noguchi and K. Uosaki
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 13755-13761 (2014).
12. Going beyond the self-assembled monolayer: metal intercalated dithiol multilayers and their conductance
H. Hamoudi, K. Uosaki, K. Ariga and V.A. Esaulov
RSC Adv., Vol. 4, 39657-39666 (2014).
13. Sum-frequency Generation Analyses of the Structure of Water at Amphoteric SAM-liquid Water Interfaces
K. Nomura, T. Nakaji-Hirabayashi, M. G. Ide, H. Kitano, H. Noguchi and K. Uosaki
Colloids Surf. B: Biointerfaces, Vol. 121, 264-269 (2014).
14. Photoexcited Hole Transfer to a MnOx Cocatalyst on a SrTiO₃ Photoelectrode during Oxygen Evolution Studied by In Situ X-ray Absorption Spectroscopy
M. Yoshida, T. Yomogida, T. Mineo, K. Nitta, K. Kato, T. Masuda, H. Nitani, H. Abe, S. Takakusagi, T. Uruga, K. Asakura, K. Uosaki and H. Kondoh
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 24302-24309 (2014).
15. Cobalt phthalocyanine analogues as soluble catalysts that improve the charging performance of Li-O₂ batteries
S. Matsuda, S. Mori, Y. Kubo, K. Uosaki, K. Hashimoto and S. Nakanishi
Chem. Phys. Lett., Vol. 620, 78-81 (2015).
16. Subnanoscale hydrophobic modulation of salt bridges in aqueous media
S. Chen, Y. Itoh, T. Masuda, S. Shimizu, J. Zhao, J. Mao, S. Nakamura, K. Okuro, H. Noguchi, K. Uosaki, and T. Aida
Science, Vol. 348, 555-559 (2015).
17. Promoted C–C bond cleavage over intermetallic TaPt₃ catalyst toward low-temperature energy extraction from ethanol
R. Kodiyath, G. V. Ramesh, E. Koudelkova, T. Tanabe, M. Ito, M. Manikandan, S. Ueda, T. Fujita, N. Umezawa, H. Noguchi, K. Ariga and H. Abe
Energy Environ. Sci., Vol. 8, 1685-1689 (2015).

B. 総説・解説・その他

1. Semiconductor Electrode
K. Uosaki
Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 1875-1882 (2014)

2. 半導体光触媒の光励起初期過程の追跡
野口 秀典、魚崎 浩平
光アライアンス, Vol. 25, 44-49 (2014)
3. タンパク質吸着に及ぼす材料界面の水分子構造 - 和周波発生分光法による解析から -
高井 まどか、長澤 大樹、東 倫之、野口 秀典、魚崎 浩平
表面科学, Vol. 35, 492-497 (2014)
4. Rohrer 先生との出会いと思い出
魚崎 浩平
表面科学, Vol. 35, 552 (2014).
5. In situ real-time monitoring of geometric, electronic, and molecular structures at solid/liquid interfaces
K. Uosaki
Jpn. J. Appl. Phys., Vol.54, 030102-14 (2014).

C. 著書

1. 電気化学と励起状態の生成・反応
魚崎 浩平 (分担執筆)
光化学の事典, pp. 18-19, 朝倉書店, 東京(2014)

D. 招待講演

1. 「界面振動分光法によるナノバイオ界面構造評価」
野口 秀典
ナノ学会第12回大会, 2014.5.22-24, 京都
2. In situ Characterization of Photoenergy Conversion Processes at Solid/Liquid Interfaces
H. Noguchi
The 10th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2014, 2014.6.20-23, Soule, Korea
3. Boron Nitride Nanosheet as Highly Active Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction - Theoretical Prediction and Experimental Proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama and T. Taketsugu
第10回南京ジョイントシンポジウム, 2014.8.22-24, 札幌
4. Theoretical and Experimental Investigations of Electrocatalytic Activity of Various Types of Boron Nitride for Oxygen Reduction Reaction
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama and T. Taketsugu
20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2014.9.21-24, Chengdu, China

5. Experimental and Theoretical Study on Electrocatalytic Activity of Boron Nitride for Oxygen Reduction Reaction
K. Uosaki
1st Gerischer-Kolb Symposium, 2014.10.15-17, Berlin, Germany
6. 「固液界面におけるその場構造の理解と制御に基づく機能性物質相の創製」
魚崎 浩平
日本表面科学会 学会賞受賞講演, 2014.11.11, 松江
7. Surface Nanoarchitectonics for Highly Efficient Electrocatalyst
K. Uosaki
FON'14, 2014.11.27-28, Tokyo
8. 「振動分光法による表面有機単分子層の構造及び反応の評価」
伊藤 未希雄、野口 秀典、魚崎 浩平
電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会, 2014.12.19, 東京

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

魚崎 浩平

特別推進研究 (分担) :

「固液界面での光励起キャリアダイナミクスに基づいた
革新的水分解光触媒の開発」

野口 秀典

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「ALCA-SPRING」(分担) :

「新原理に基づく金属負極を有する高性能新電池の創製／新規アニオン伝導性電解質の研究開発」

F. 受賞関係

魚崎 浩平

第 18 回日本表面科学会学会賞受賞 (2014.5.24)

「固液界面におけるその場構造の理解と制御に基づく機能性物質相の創製」

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 室町 英治

客員教授 山浦 一成

(研究概要)

当研究室では、固体の結晶構造や化学組成や結晶形態を先進的な物質合成、精密構造解析、特性評価を通して多様に変化させる研究を進めています。特に金属酸化物の超伝導性や強相関物性、磁性、ハーフメタル性などに着目して、材料としての機能性を向上させる研究に主眼を置いています。これらの固体や機能性の学理を探究し、革新的な新材料シーズを発掘して産業応用に向けた新展望を開くことを目標としています。

周期律表の下部にある第6周期に位置する白金族元素の一部（オスmium、イリジウム）は、固体中でイオン化すると、5d 電子軌道に不対電子が配置される場合があります。この場合、例えば、周期律表の上部に位置する第4周期の鉄族元素（鉄、コバルト、ニッケル）の3d 電子軌道に同数の不対電子が配置された場合と比較すると、大きく異なる電子物性が現れます。この違いは、主に 5d 電子軌道の比較的大きな空間的広がり、と、重元素の強いスピン軌道相互作用に起因すると考えられています。5d 電子軌道の特徴が顕著な新規機能性をさらに開拓することができれば、新材料シーズを開発できるかもしれません。

次に、最近の研究成果を1件、短く紹介します。2重ペロブスカイト型酸化物は、2個以上の磁性元素を含む広範な元素の組み合わせで合成できるため、元素の組み合わせに依存して様々な機能が現れます。特に、3d 元素と 4d(5d)元素を組み合わせた場合に注目が集まっています。熱処理温度や圧力など合成条件を注意深く検討した結果、鉄(3d)とオスmium(5d)を含む新しい元素の組み合わせで2重ペロブスカイト型酸化物を合成することに成功しました。この新規組成物質の化学組成は $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ (図1参照)で、類似構造を持つ周辺物質 $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ の場合と比較すると、室温で磁化が現れるなど(図2参照)、磁気構造が顕著に変化しました。さらに研究が進めば、磁化を電圧で制御できるデバイス応用に適した新規機能性を開拓できるかもしれません。

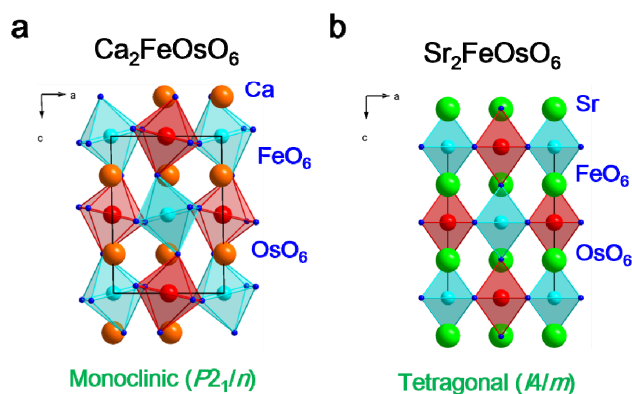


図1：(a) 2重ペロブスカイト型酸化物 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ と (b) $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ の結晶構造の模式図。赤色と空色の多面体はそれぞれ FeO_6 と OsO_6 の八面体を表す。オレンジと緑の球はそれぞれ Ca 、 Sr 元素の位置を示す。

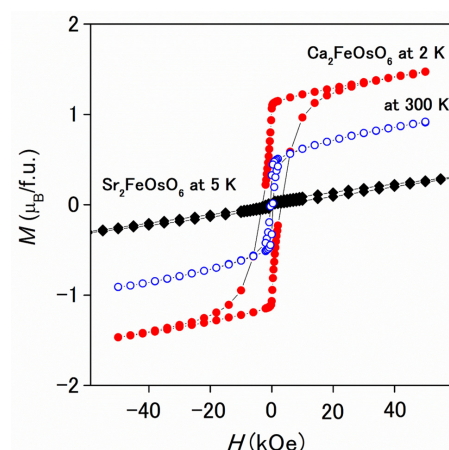


図2：2重ペロブスカイト型酸化物 $\text{Ca}_2\text{FeOsO}_6$ と $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ の磁化曲線。

A. 原著論文

1. High-pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of 5d double perovskite oxides $\text{Ca}_2\text{MgOsO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{MgOsO}_6$
Y. Yuan, H. L. Feng, M. P. Ghimire, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, J. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, and K. Yamaura
Inorg. Chem., Vol. 54, 3422-3431 (2015).
2. Structure and cation distribution in perovskites with small cations at the A site: the case of ScCoO_3
W. Yi, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, Y. S. Glazkova, Y. Matsushita, M. Tanaka, K. Kosuda, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, and A. A. Belik
Sci. Tech. Adv. Mater., Vol. 16, 024801-1-9 (2015).
3. Growth, structural, optical, electrical and mechanical studies on urea phthalic acid single crystals
K. Sathishkumar, J. Chandrasekaran, Y. Matsushita, A. Sato, C. I. Sathish, K. Yamaura, and B. Babu
Optik (Stuttgart), Vol. 126, 981-986 (2015).
4. High-pressure high-temperature transitions in MgCr_2O_4 and crystal structures of new $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ and post-spinel MgCr_2O_4 phases with implications for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolites
T. Ishii, H. Kojitani, K. Fujino, H. Yusa, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, and M. Akaogi
Am. Mineral., Vol. 100, 59-65 (2015).
5. The charge carrier localization in the cubic perovskite BaOsO_3 revealed by an optical study
P. Zheng, Y. G. Shi, A. F. Fang, T. Dong, K. Yamaura, and N. L. Wang
J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 26, 435601-1-5 (2014).
6. Crystal Growth, Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Mixed-Valent Compounds $\text{YbOs}_2\text{Al}_{10}$ and $\text{LuOs}_2\text{Al}_{10}$
X. Zhang, W. Yi, K. Feng, D. Wu, Y. Yang, P. Zheng, J. Yao, Y. Matsushita, A. Sato, H. Jiang, H. Wang, Y. Shi, K. Yamaura, and N. Wang
Inorg. Chem., Vol. 53, 4387-4393 (2014).
7. High-pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of KSbO_3 -type 5d oxides $\text{K}_{0.84}\text{OsO}_3$ and $\text{Bi}_{2.93}\text{Os}_3\text{O}_{11}$
Y. Yuan, H. L. Feng, Y. Shi, Y. Tsujimoto, A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Arai, J. He, M. Tanaka, and K. Yamaura
Sci. Tech. Adv. Mater., Vol. 15, 064901-1-8 (2014).
8. New members of layered oxychloride perovskites with square planar coordination: $\text{Sr}_2\text{MO}_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) and $\text{Ba}_2\text{PdO}_2\text{Cl}_2$
Y. Tsujimoto, C. I. Sathish, Y. Matsushita, K. Yamaura, and T. Uchikoshi
Chem. Commun., Vol. 50, 5915-5918 (2014).

9. Anion Order-to-Disorder Transition in Layered Iron Oxyfluoride $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ Single Crystals
Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, N. Hayashi, K. Yamaura, and T. Uchikoshi
Cryst. Growth Des., Vol. 14, 4278-4284 (2014).
10. The Unusual Resistivity Behavior and Correlated Magnetic Properties of Antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Ag}_{1-x}\text{M}_x\text{N}$ ($M = \text{Sn, Zn}$) Compounds
Y. Sun, Y. Guo, J. Li, C. Wang, X. Wang, C. I. Sathish, and K. Yamaura
Sci. Adv. Mater., Vol. 6, 1394-1398 (2014).
11. Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Properties of High-Pressure PdF_2 -Type Oxides MO_2 ($M = \text{Ru, Rh, Os, Ir, Pt}$)
Y. Shirako, X. Wang, Y. Tsujimoto, K. Tanaka, Y. Guo, Y. Matsushita, Y. Nemoto, Y. Katsuya, Y. Shi, D. Mori, H. Kojitani, K. Yamaura, Y. Inaguma, and M. Akaogi
Inorg. Chem., Vol. 53, 11616-25 (2014).
12. Impurities effects on the normal-state transport properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductors
J. Li, J. Yuan, M. Ji, G. Zhang, J.-Y. Ge, H.-L. Feng, Y.-H. Yuan, T. Hatano, W. Hu, K. Jin, T. Schwarz, R. Kleiner, D. Koelle, K. Yamaura, H.-B. Wang, P.-H. Wu, E. Takayama-Muromachi, J. Vanacken, and V. V. Moshchalkov
Phys. Rev. B, Vol. 90, 024512-1-8 (2014).
13. Depairing current density of $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}_2$ microbridges with nanoscale thickness
J. Li, J. Yuan, J.-Y. Ge, M. Ji, H.-L. Feng, Y.-H. Yuan, T. Hatano, J. Vanacken, K. Yamaura, H.-B. Wang, E. Takayama-Muromachi, and V. V. Moshchalkov
Physica C, Vol. 503, 101-104 (2014).
14. Structural polymorphism in multiferroic BiMnO_3 at high pressures and temperatures
D. P. Kozlenko, N. T. Dang, S. H. Jabarov, A. A. Belik, S. E. Kichanov, E. V. Lukin, C. Lathe, L. S. Dubrovinsky, V. Y. Kazimirov, M. B. Smirnov, B. N. Savenko, A. I. Mammadov, E. Takayama-Muromachi, and L. H. Khien
J. Alloys Comp., Vol. 585, 741-747 (2014).
15. High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic properties of double perovskite oxide $\text{Ba}_2\text{CuOsO}_6$
H. L. Feng, M. Arai, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, Y. Yuan, C. I. Sathish, J. He, M. Tanaka, and K. Yamaura
J. Solid State Chem., Vol. 217, 9-15 (2014).
16. Magnetic, thermodynamic, and electrical transport properties of the noncentrosymmetric B20 germanides MnGe and CoGe
J. F. DiTusa, S. B. Zhang, K. Yamaura, Y. Xiong, J. C. Prestigiacomo, B. W. Fulfer, P. W. Adams, M. I. Brickson, D. A. Browne, C. Capan, Z. Fisk, and J. Y. Chan
Phys. Rev. B, Vol. 90, 144404-1-14 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 物理学, この1年 (物性物理) 「電気伝導性酸化物の強誘電的構造相転移」
山浦 一成
パリティ, Vol. 30, 21-23 (2015).
2. 導電体で観測された強誘電的構造相転移
山浦 一成
パリティ, Vol. 30, 13-19 (2015).

D. 招待講演

1. Development of functions of solid-state materials: perovskite and related oxides containing 5d block elements
K. Yamaura
Hokkaido University - NIMS 2015 Joint Symposium, 2015.1.14, Tsukuba, Japan.
2. 新材料シーズの探索：5d電子系ペロブスカイト型酸化物の高圧合成と特性評価
山浦 一成
第2回NIMS-DENKA次世代材料研究センター交流会, 2014.6.2, 町田.
3. High-pressure and high-temperature synthesis of solid-state materials: 5d perovskite and related oxides
K. Yamaura
The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN-2014), 2014.11.4-6, Kathmandu, Nepal.
4. High-pressure and high-temperature synthesis of solid-state 5d oxides: perovskite and related materials
K. Yamaura
Mott Physics Beyond the Heisenberg Model (MPBH 2014), 2014.9.16-18, Oxford, UK.
5. High-pressure and high-temperature synthesis of solid-state 5d perovskite oxides and related materials
K. Yamaura
The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8), 2014.6.25-27, Yokohama, Japan.
6. New 5d Materials in Solid-State Osmium Oxides
K. Yamaura
Topology in the New Frontiers of Materials Science, 2014.4.1-2, Tsukuba, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2014.4-2015.3)

山浦 一成

基盤研究 (B) (代表) :

「常温で導電体から絶縁体へ急変するスレーター材料の研究」

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 梅澤 直人

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。特に理論計算を取り入れたバンド構造制御による可視光に応答可能な半導体光触媒及び関連材料の設計・創製、ナノスケールでの構造制御による高機能化・新機能の発掘、さらに光励起キャリアの挙動や、表面での触媒反応などのメカニズム解明に関する研究を実験と理論の両方面から実施している(図1)。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する「人工光合成」技術への応用を目指している。

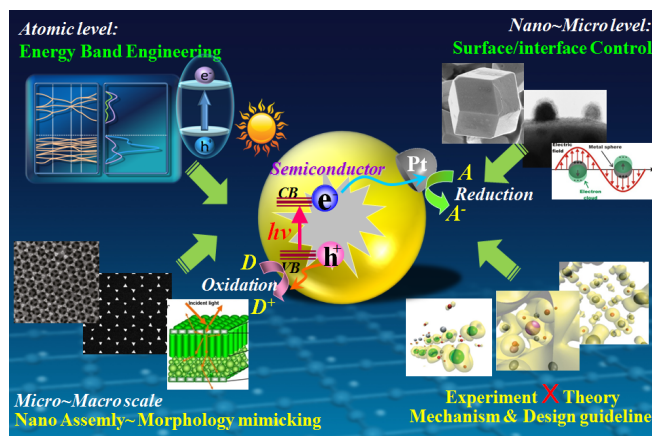


図1 研究内容のイメージ図

2014年度には光励起した電荷の分離に有利な同軸ナノチューブ構造 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ の作製、また表面担持合金触媒成分の最適化、さらに反応環境の制御を並行して行うことにより、二酸化炭素からメタンへの変換活性を大幅に向上させた(図2)。また、PLD法を駆使した新たなpタイプ光電極 LaFeO_3 の作製やnタイプ Fe_2O_3 電極と光電気化学セルを構築することで、貴金属を含まない材料システムにより、可視光照射下で水分解することに成功した(図3)。

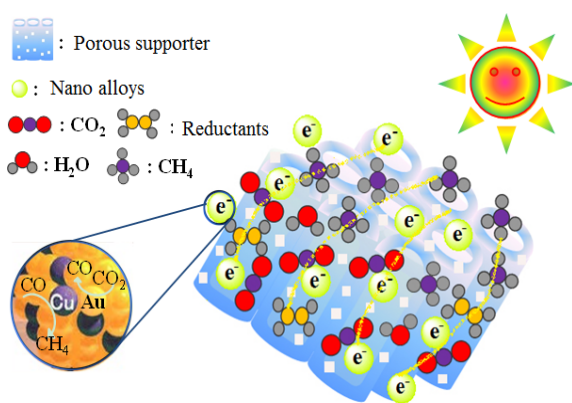


図2 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 同軸ナノチューブの構築や担持ナノ金属組成の最適化等による効率的な二酸化炭素メタン化

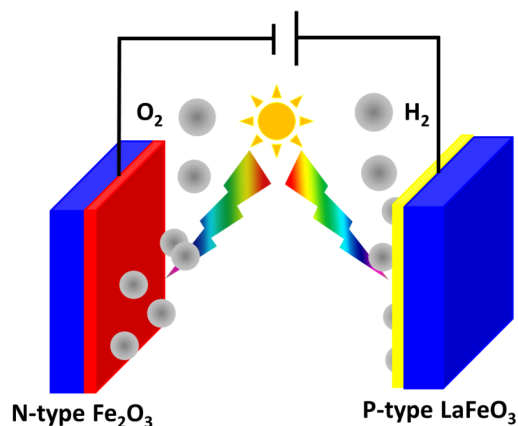


図3 p- LaFeO_3 /n- Fe_2O_3 光電気化学セルの構築による可視光照射下での水分解

また、光触媒材料の可視光応答化を目的とした固溶体 $(\text{SrTiO}_3)_{1-x}(\text{LaCrO}_3)_x$ の形成に関する理論的研究をはじめ、光触媒 Ag_3PO_4 への硫黄ドーピングによる光酸化力向上の予測、新規光触媒材料 $\text{Ag}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$, $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Sn}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$ の開発、有望な太陽電池材料として期待される BaSi_2 の電子状態と光吸収係数の第一原理計算等を実施した。

A. 原著論文

1. Bifunctional-Nano-Template Assisted Synthesis of Nanoporous SrTiO₃ Photocatalysts Toward Efficient Organic Pollutant Degradation
S.X. Ouyang, P. Li, H. Xu, H. Tong, L.Q. Liu, and J.H. Ye
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 6, 22726–22732 (2014).
2. BiAg Alloy Nanospheres: A New Photocatalyst for H₂ Evolution from Water Splitting
Z.B. Jiao, Y. Zhang, S.X. Ouyang, H.C. Yu, G.X. Lu, J.H. Ye, and Y.P. Bi
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 6, 19488–19493 (2014).
3. Plasmonic Janus-Composite Photocatalyst Comprising Au and C–TiO₂ for Enhanced Aerobic Oxidation over a Broad Visible-Light Range
L.Q. Liu, T.D. Dao, R. Kodiyath, Q. Kang, H. Abe, T. Nagao, and J.H. Ye
Adv. Funct. Mater., Vol. 24, 7754–7762 (2014).
4. Visible-light Photodecomposition of Acetaldehyde by TiO₂-coated Gold Nanocages: Plasmon-mediated Hot Electron Transport via Defect States
R. Kodiyath, M. Manikandan, L. Lequan, G.V. Ramesh, S. Koyasu, M. Miyauchi, Y. Sakuma, T. Tanabe, T. Gunji, D.D. Thang, S. Ueda, T. Nagao, J.H. Ye and H. Abe
Chem. Commun., Vol. 50, 15553–15556 (2014).
5. Enhancement of photocatalytic activity for WO₃ by simple NaOH loading
T. Kako, X.G. Meng, J.H. Ye
Appl. Catal. A-Gen, Vol. 488, 183–188 (2014).
6. Band-gap engineering of NaNbO₃ for photocatalytic H₂ evolution with visible light,
P. Li, H. Abe and J.H. Ye
Int. J. Photoenergy, Art No. 380421, (2014).
7. Controllable Synthesis of Silver-Nanoparticle-Modified TiO₂ Nanotube Arrays for Enhancing Photoelectrochemical Performance
T. Chen, T. Wang, Y. Li, Y.S. Yang, Z.B. Jiao, J.H. Ye, Y.P. Bi
Nanosci. Nanotechnol. Lett., Vol. 6, 672–680 (2014).
8. Synergistic effect between TiO₂ and ubiquitous metal oxides on photocatalytic activity of composite nanostructures
I. Turkevych, S. Kosar, Y. Pihosh, K. Mawatari, T. Kitamori, J.H. Ye, K. Shimamura
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 122, 393–397 (2014).
9. Nanorod-like α -Bi₂O₃ nanoparticles: a highly active photocatalyst synthesized by using g-C₃N₄ as a template
H.Y. Jiang, G. Liu, P. Li, D. Hao, X.G. Meng, J. Lin, J.H. Ye
RSC Adv., Vol. 4, 55062 – 55066 (2014).
10. Efficient Photochemical Oxygen Generation from Water by Phosphorus-doped H₂MoO₅
Q. Kang, Z.W. Mei, T. Wang, K. Chang, L.Q. Liu and J.H. Ye

- Chem Commun.*, Vol. 50, 12185-12188 (2014).
11. Photoreduction of CO₂ over the well-crystallized ordered mesoporous TiO₂ with the confined space effect
T. Wang, X.G. Meng, P. Li, S.X. Ouyang, K. Chang, G.G. Liu, Z.W. Mei., and J.H. Ye
Nano Energy, Vol. 9, 50-60 (2014).
 12. Enhanced Photocatalytic Properties of Biomimetic Ag/AgCl Heterostructures
H.Y. Hu, Z.B. Jiao, G.X. Lu, J.H. Ye and Y.P. Bi
RSC Adv., Vol. 4, 31795-31798 (2014).
 13. Photothermal CO₂ Conversion by H₂ into CH₄ over Group VIII Nanocatalysts: An Alternative Approach for Solar Fuels Production
X.G. Meng, T. Wang, L.Q. Liu, S.X. Ouyang, P. Li, H.L. Hu, T. Kako, H. Iwai, A. Tanaka, and J.H. Ye
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 53, 11478-11482, (2014).
 14. Hematite photo-electrodes with multiple ultrathin SiO_x interlayers towards enhanced photoelectrochemical properties
J. Cao, L.Q. Liu, A. Hashimoto, J.H. Ye
Electrochem. Commun., Vol. 48, 17-20 (2014).
 15. Polymeric Micelle Assembly for Direct Synthesis of Functionalized Mesoporous Silica with Fully Accessible Pt Nanoparticles toward Improved CO Oxidation Reaction
B. P. Bastakoti, Y. Li, N. Miyamoto, H. Abe, J.H. Ye, P. Srinivasu, and Y. Yamauchi
Chem. Comm., Vol. 50, 9101-9104 (2014).
 16. Facile synthesis of hollow Ag@AgBr heterostructures with highly efficient visible-light photocatalytic properties
Q.S. Dong, Z.B. Jiao, H.C. Yu, J.H. Ye, Y.P. Bi
CRYSTENGCOMM, Vol. 16, 8317-8321, (2014).
 17. Highly efficient hydrogen production from alkaline aldehyde solutions facilitated by palladium nanotubes
H.Y. Hu, Z.B. Jiao, J.H. Ye, G.X. Lu, Y.P. Bi
Nano Energy, Vol.8, 103-109 (2014).
 18. Photocatalytic CO₂ reduction into CH₄ over alkali modified TiO₂ without loading noble metal cocatalys
X.G. Meng, S.X. Ouyang, T. Kako, P. Li, Q. Yu, T. Wang and J.H. Ye
Chem. Commun., Vol. 50, 11517-11519 (2014).
 19. MoS₂/Graphene Cocatalyst for Efficient Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light Irradiation
K. Chang, Z.W. Mei., T. Wang, Q. Kang, S.X. Ouyang, J.H. Ye
ACS Nano, Vol. 8, 7078-7087 (2014).

20. The Role of Ni-Based Co-Catalyst in Inhomogeneous RVO_4 Photocatalyst Systems ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$)
M. Oshikiri, J.H. Ye, and M. Boero
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 12845-12854 (2014).
21. Photo-directed growth of Au nanowires on ZnO arrays for enhancing photoelectrochemical performances
T. Wang, B.J. Jin, Z.B. Jiao, G.X. Lu, J.H. Ye, Y.P. Bi
J. Mater. Chem. A, Vol.2, 15553-15559, (2014).
22. Recent Advances in TiO_2 -based Photocatalysis
H. Xu, S.X. Ouyang, L.Q. Liu, P. Reunchan, N. Umezawa, J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Feature Article, Vol. 2, 12642 – 12661 (2014).
23. Direct synthesis of a mesoporous TiO_2 - RuO_2 composite through evaporation-induced polymeric micelle assembly
B.B. Prasad, R.R. Salunkhe, J.H. Ye and Y. Yamauchi
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, 10425-10428 (2014).
24. Gold Photosensitized SrTiO_3 for Visible-Light Water Oxidation Induced by Au Interband Transitions
L.Q. Liu, P. Li, B. Adisak, S.X. Ouyang, N. Umezawa,, J.H. Ye, G.V. Ramesh, R. Kodiyath, T. Tanabe, S. Ueda, H. Abe
J. Mater. Chem. A, Vol. 2, 9875 – 9882 (2014).
25. An Ag_3PO_4 / nitridized $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ composite photocatalyst with adjustable band structures for efficient elimination of gaseous organic pollutants under visible light irradiation
J.J. Guo, H. Zhou, S.X. Ouyang, T. Kako, and J.H. Ye
Nanoscale, Vol. 6, 7303-7311 (2014).
26. Visualizing the photovoltaic behavior of a type-II p-n heterojunction superstructure
J.J. Xing, M. Takeguchi, A. Hashimoto, J. Cao and J.H. Ye
Appl. Phys. Lett, Vol. 104, 163105 (2014).
27. Inhomogeneous RVO_4 Photocatalyst Systems ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)
M. Oshikiri, J.H. Ye, M. Boero
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, 8331-8341 (2014).
28. Comparative study of photoinduced wettability conversion between $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ /brookite and $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ /brookite hybrid films
K. Pruethiarenun, T. Isobe, S. Matsushita, J.H. Ye, A. Nakajima
Mater. Chem. Phys., Vol. 144, 327-334 (2014).
29. Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn_3O_4
M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G.V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshanamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J.H. Ye, N. Umezawa,, and H. Abe

- ACS Appl. Mater. Interfaces.*, Vol. 6, 3790–3793 (2014).
30. Porous-Structured Cu₂O/TiO₂ Nanojunction Material toward Efficient CO₂ Photoreduction
H. Xu, S.X. Ouyang, D. Wang, T. Kako, J.H. Ye
Nanotechnology, Vol. 25, 165402 (2014).
 31. Constructing cubic-orthorhombic surface-phase junctions of NaNbO₃ towards significant enhancement of CO₂ photoreduction
P. Li, H. Xu, L.Q. Liu, T. Kako, N. Umezawa, H. Abe, and J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Vol. 2, 5606–5609 (2014).
 32. Titania nanotubes and fullerenes C-60 assemblies and their photocatalytic activity under visible light
M. Grandcolas, J.H. Ye, K. Miyazawa
Ceram. Int., Vol. 40, 1297-1302 (2014).
 33. A Visible-light-responsive Photocatalyst of Nitrogen-doped Solid-acid HNb₃O_{8-N} Studied by Ultrahigh-field ¹HMASNMR and ¹H⁹³Nb/¹H¹⁵N HETCOR NMR in Solids
T. Shimizu, T. Nakai, K. Deguchi, K. Yamada, B. Yue, and J.H. Ye
Chem. Lett., Vol. 43, 80–82 (2014).
 34. Single-Crystal-like Nanoporous Spinel Oxides: A Strategy for Synthesis of Nanoporous Metal Oxides Utilizing Metal-Cyanide Hybrid Coordination Polymers
M.B. Zakaria, M. Hu, M. Imura, R.R. Salunkhe, N. Umezawa, H. Hamoudi, A.A. Belik, and Y. Yamauchi
Chem. A Eur. J., Vol. 20, 17375-17384 (2014).
 35. Stimulation of Electro-oxidation Catalysis by Bulk-Structural Transformation in Intermetallic ZrPt₃ Nanoparticles
G.V. Ramesh, R. Kodiyath, T. Tanabe, M. Manikandan, T. Fujita, N. Umezawa, S. Ueda, S. Ishihara, K. Ariga, and H. Abe
ACS Appl. Mater. Interfaces., Vol. 6, 16124-16130 (2014).
 36. Effect of cation arrangement on the electronic structures of the perovskite solid solutions (SrTiO₃)_{1-x}(LaCrO₃)_x from first principles
H. Chen and N. Umezawa,
Phys. Rev. B., Vol. 90, 045119 (1-7), (2014).
 37. Hole localization, migration, and the formation of peroxide anion in perovskite SrTiO₃
H. Chen and N. Umezawa,
Phys. Rev. B., Vol. 90, 035202 (1-5) (2014).
 38. BaSi₂ as a promising low-cost, earth-abundant material with large optical activity for thin-film solar cells: a hybrid density functional study
M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai
Appl. Phys. Express., Vol. 7, 071203 (2014).

39. (Sr,Ba)(Si,Ge)₂ for thin-film solar-cell applications: First-principles study
M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai,
J. Appl. Phys., Vol. 115, 203718 (2014).
40. Low-Temperature Remediation of NO Catalyzed by Interleaved CuO Nanoplates
F. M. Auxilia, S. Ishihara, S. Mandal, T. Tanabe, G. Saravanan, G.V. Ramesh, N. Umezawa, T. Hara, Y. Xu, S. Hishita, Y. Yamauchi, A. Dakshanamoorthy, J.P. Hill, K. Ariga, and H. Abe
Adv. Mater., Vol. 26, 4418-4485 (2014).

D. 招待講演

1. Control of Surface/interface Structures of Nano Metal/Semiconductors for Efficient Solar Chemical Conversion
J.H. Ye, H. Tong, L.Q. Liu, S.X. Ouyang, N. Umezawa,
2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2014.4.21-25, San Francisco, California, USA.
2. Construction of artificial photosynthetic system_
J.H. Ye, L.Q. Liu, S.X. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa,
E-MRS 2014 SPRING MEETING, 2014.5.26-30, Congress Center, Lille, France.
3. Some Structure-Property Relationships in Semiconductor Photocatalysts
J.H. Ye
The 5th International Symposium on Structure-Property Relationship in Solid State Materials (SPSSM-5), 2014.6.22-27, Qingdao, China.
4. Design and Construction of Solar Energy Harvesting Materials for Chemical Conversion and Environmental Remediation
J.H. Ye
Technology and Education in conjunction with the 5th Australia-China Symposium for Materials Science, 2014.7.20-23, Bega, New South Wales, Australia.
5. Design and Control of Nano Materials for Converting CO₂ into Hydrocarbon Fuels
J.H. Ye, X.G. Meng, S.X. Ouyang, L.Q. Liu, H. Xu, D. Wang
中国化学会第29回年回, 2014.8.4-7, Beijing, China.
6. Construction of Nano-Photocatalytic Materials Syetem for Solar Fuel Conversion and Environmental Remediation
J.H. Ye, L.Q. Liu, S.X. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa,
IUMRS-ICA 2014, 2014.8.25-30, Fukuoka, Japan.
7. DESIGN AND CONSTRUCTION OF NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR SOLAR FUEL CONVERSION
J.H. Ye
UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop: Materials, Understanding and Reactor Design, 2014.9.18-19, Tokyo, Japan.

8. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities & Challenges
J.H. Ye
4th International Forum on Advance Materials, 2014.9.19-22, Xi'an, China.
9. NANO METAL/OXIDE MATERIALS FOR SLOAR FUEL CONVERSION
J.H. Ye, X.G. Meng, L.Q. Liu, K. Chang, S.X. Ouyang, N. Umezawa,
4th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells & the 3rd DNL Conference on Clean Energy (SFSC-DCCE)
2014.10. 21-24, Dalian, China.
10. Band-gap engineering of photocatalysts: Theoretical study
N. Umezawa,
7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, 2014.11.2-6, Ha Long City, Vietnam

E. 外部資金の取得状況（2014.4-2015.3）

葉 金花

科学研究費助成事業（特別研究員奨励費）：

「持続可能な低炭素社会の実現に向けた環境・エネルギー再生技術
に関する研究」

中国科学技術部重点基礎研究プロジェクト（973計画）

「半導体人工光合成に基づく二酸化炭素資源化に関する基礎研究」

梅澤 直人

基盤研究（B）（分担）：

「異常原子価鉄イオンによる酸素発生触媒の活性化とその機構の解明」

物質・材料研究機構 イオニクス材料化学研究室

(現教員)

客員教授 森 利之

客員准教授 増田 卓也 (平成 26 年 10 月 1 日着任)

(研究概要)

当研究室は、材料の構造決定、性能評価およびアトミスティック・シミュレーションを組み合わせることによって、構造と性能の関係を合理的に考察し、その知見を材料合成にフィードバックすることで、燃料電池デバイスの性能向上を可能にする新たな材料設計方針の提案を目指している。その例として、酸化物形燃料電池デバイス内の固体電解質/アノード界面の構造を、分析透過電子顕微鏡をはじめとした種々の手法によって決定し(図 1)、得られた構造と性能向上の原因を合理的に解釈するためにアトミスティック・シミュレーション(図 2)を行った。さらに、これまで当研究室で培ってきた活性金属(白金)とセリア界面において形成される欠陥クラスター構造と高分子形燃料電池電極活性向上に関する知見を、酸化物形燃料電池用アノード層内活性サイト設計にフィードバックすることで、従来、難しいとされていた、アノード層内機能性界面設計による酸化物形燃料電池性能の向上を達成する(図 3)などの成果をあげている。また、電極界面機能解明に資する、新たなその場観察手法を用いた研究の展開も図っている。

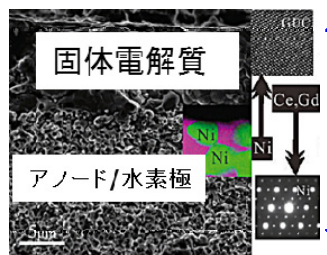


図 1 固体電解質/アノード界面の分析透過電顕を用いた微細構造観察。

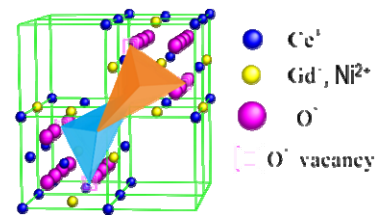


図 2 微細構造観察結果の翻訳のための欠陥構造シミュレーション。

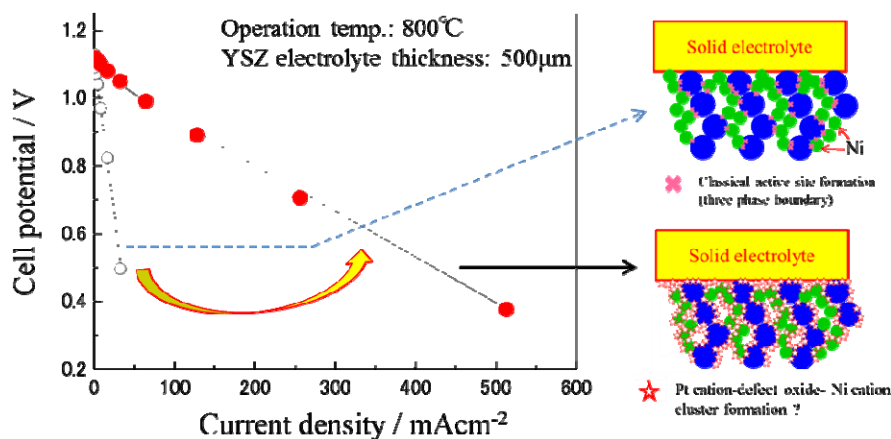


図 3 酸化物形燃料電池アノード層内界面設計による発電性能の向上例。

電流密度:200mAcm⁻²における発電効率:約 54%.

A. 原著論文

1. Photoexcited hole transfer to a MnO_x cocatalyst on a SrTiO_3 photoelectrode during oxygen evolution studied by in situ X-ray absorption spectroscopy
M. Yoshida, T. Yomigida, T. Mineo, K. Nitta, K. Kato, T. Masuda, H. Nitani, H. Abe, S. Takakusagi, T. Uruga, K. Asakura, K. Uosaki, and H. Kondoh
J. Phys. Chem. C, Vol.118, 24302-24309 (2014).
2. Boron nitride nanosheet on gold as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction - Theoretical suggestion and experimental proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, and T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc., Vol.136, 6542-6545(2014).
3. Construction of a metal-organic monolayer-semiconductor junction on a hydrogen-terminated Si(111) surface via Si-C covalent linkage and its electrical properties
K. Uosaki, H. Fukumitsu, T. Masuda, and D. Qu,
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.16, 9960-9965(2014).
4. HAXPES study of CeO_x thin film - silicon oxide interface
M.Vorokhta, I.Matolinova, M. Dubau, S. Haviar, I. Khalakhan, K.Sevcikova, T.Mori, H.Yoshikawa, and V.Matolin
Appl. Surf. Sci., Vol.303, 46-53 (2014).
5. Relationship between lattice mismatch and ionic conduction of grain boundary in YSZ
F.Ye, C.C.Yin, D.R.Ou, and T.Mori
Progress in Natural Science Materials International, Vol.24, 84-86(2014).
6. Breaking aggregation in a tetrathiafulvalene-fused zinc porphyrin by metal-ligand coordination to form a donor-acceptor hybrid for ultrafast charge separation and charge stabilization
A. Jana, H.B.Gobeze, M.Ishida, T.Mori, K.Ariga, J.P.Hill, and F.D'Souza
J. Chem. Soc. Dalton Transactions, Vol.44, 359-367 (2015).
7. Study of the character of gold nanoparticles deposited onto sputtered cerium oxide layers by deposition-precipitation method: influence of the preparation parameters
T.Zahoranova, T.Mori, P.F.Yan, K.Ševčíková, M.Václavů, V.Matolin, and V.Nehasil
Vacuum, Vol.114, 86-92(2015).
8. Defect structure analysis of hetero-interface between Pt and CeO_x promoter on Pt electro-catalyst
K.Fugane, T.Mori, P.F.Yan, T.Masuda, S.Yamamoto, F.Ye, H.Yoshikawa, G.Auchterlonie and J.Drennan
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol.7, 2698-2707(2015).

B. 総説・解説・その他

1. 高活性白金-酸化セリウムナノ複合体電極の開発
森 利之, 府金 慶介, 増田 卓也

触媒, Vol.46(3), pp.167-173(2014).

C. 著書

1. EELS による燃料電池材料の解析
森 利之
XAFS/EELS による局所構造解析, 発行者 谷口彰敏、(株)情報機構, 東京都, ISBN: 978-4-86502-071-7、執筆担当箇所: 第4章4節, 163-173(2014).

D. 招待講演

1. 金および白金表面上におけるナフィオン吸着脱離挙動の電位依存性
増田 卓也
第15回表面力セミナー, 2015年2月28日、東北大学原子分材料科高等研究機構.
2. Potential Dependent Adsorption Behavior of Nafion on Gold and Platinum Electrode Surfaces
Takuya Masuda
2nd FC-Cubic Symposium, Feb. 16, 2015, Tokyo, Japan.
3. In situ XAFS and XPS for electrochemical processes at solid liquid interfaces
Takuya Masuda
The 74th Okazaki Conference, Feb. 3-5, 2015, Okazaki, Japan.
4. シンクロトロン放射光及びその他の計測技術による燃料電池モデル電極反応のその場観察
増田 卓也
2014年度燃料電池材料研究会講座、2014年10月31日、産業技術総合研究所臨海副都心センター別館IT・バイオ融合棟11F.
5. その場硬X線光電子分光・X線吸収微細構造解析を用いた固液界面のオペランド観測
増田 卓也
第6回放射光若手研究会「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」、2014年9月29、20日、東京大学柏の葉キャンパス柏図書館メディアホール.
6. Construction of Molecular Layers with Viologen Moieties and Pt Complexes on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface for Highly Efficient Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction
Takuya Masuda, and Kohei Uosaki
The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference 2014, 28th - 31st July 2014, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
7. In situ characterization of electrochemical processes by various synchrotron-based techniques
Takuya Masuda

理研セミナー、理化学研究所、2014年7月14日、埼玉県和光市。

8. Development of Pt loaded ceria electrodes in fuel cells based on the results of microanalysis
T.Mori, K.Fugane, S.Chauhan, T.Masuda, P.F.Yan, J.Zou, G.Auchterlonie, and J.Drennan
8th international conference on advanced materials processing, July 27th–30th 2014,
Hotel Grand Chancellor Surfers Paradise, Gold Coast, Queensland, Australia.
9. Improvement of ORR activity and CO tolerance on Pt by formation of Pt-CeO_x hetero-interfaces
T.Mori, K.Fugane, D.R.Ou and J.Drennan,
The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), August 24th – 30th 2014,
Fukuoka University, Fukuoka, Japan.
10. 活性金属-酸化セリウムヘテロ界面機能を活用した燃料電池用電極材料設計研究
森 利之
日本希土類学会第32回講演会、2014年11月14、アイビーホール青学会館、東京

E. 外部資金の取得状況（2014.4–2015.3）

森 利之

基盤研究(B)（代表）：

「原子力発電依存低下に資するナノヘテロ組織構造制御による発電・蓄電
デバイスの設計」

科学研究費助成事業（Bretislav Smid 特別研究員奨励費）（受け入れ研究者）：

「燃料電池用省白金・非白金電極界面設計研究」

NIMS オープンイノベーション TC-A 電池材料オープンラボ（分担）：

「酸化物形燃料電池用材料研究」

増田 卓也

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さがけ」（代表）：

「固液界面その場XPS測定による酸素還元反応機構の解明」

編集： 化学部門・化学専攻編集委員会

（谷野圭持・小林厚志）

発行日：平成27年7月1日

〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

国立大学法人 北海道大学

大学院理学院化学部門

化学部門支援室

電話：011-706-2722

FAX：011-706-4924