

## 北海道大学 大学院理学研究院化学部門

### Annual Report 2015 発刊にあたって

化学部門の平成 27 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はや6年がたち、工学系と合わせて、すでに700名を超える修士と100名を超える博士を世に送り出しております。また理学系と工学系の連携も進み、優れた研究業績が次々産み出されております。総合化学院の真の評価となる、卒業生・修了生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、PBL(Problem based Learning)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、平成27年10月に発足した触媒科学研究所(旧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室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、総合入試制度による二期生で、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系理系の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れば、充実した研究状況をご理解頂けるかと思えます。

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 武次徹也教授)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28年7月

北海道大学大学院理学研究院 化学部門  
部門長 佐田和己

表紙写真：紅葉に彩られた理学部本館（坂口和靖教授より提供）

# 構 成 員

(平成28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  
特任助教 周 睿風 (国際本部 ISP 助教)

### 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  
助 教 高 敏  
特任助教 赤間 知子  
特任助教 齊田謙一郎

### 構造化学研究室

教 授 石森浩一郎  
准教授 内田 毅  
助 教 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

### 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  
助 教 上遠野 亮  
助 教 石垣 侑祐

### 有機化学第二研究室

教 授 谷野 圭持  
准教授 鈴木 孝洋  
助 教 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  
助 教 Arteaga Arteaga Fernando (国際本部 ISP 助教)

### 有機反応論研究室

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

## 生物化学系

### 生物化学研究室

教 授 坂口 和靖  
准教授 今川 敏明  
助 教 鎌田 瑠泉  
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）

## 触媒科学研究所

### 物質変換研究部門

教 授 福岡 淳  
准教授 中島 清隆  
助 教 小林 広和

### 高分子機能科学研究部門

教 授 中野 環  
准教授 小山 靖人  
助 教 吉満 隼人

### 触媒理論研究部門

教 授 長谷川淳也  
准教授 中山 哲  
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

助教 藤岡 正弥

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

助教 丸山 剛

物質・材料研究機構

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

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	5
構造化学研究室	15
液体化学研究室	20
固体化学研究室	24
物質化学研究室	27
無機化学研究室	34
錯体化学研究室	37
分析化学研究室	42
有機化学第一研究室	46
有機化学第二研究室	50
有機金属化学研究室	54
有機反応論研究室	61
生物化学研究室	66
生物有機化学研究室	69
触媒科学研究所	
物質変換研究部門	72
高分子機能科学研究部門	78
触媒理論研究部門	82
電子科学研究所	
生体分子デバイス研究分野	88
光電子ナノ材料研究分野	94
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	113
光機能材料化学研究室	117
イオニクス材料化学研究室	122



# 物理化学研究室

(現教員)

教授 村越 敬  
 准教授 保田 諭  
 助教 南本 大穂  
 助教 周 睿風 (国際本部ISP助教、平成27年12月着任)

(研究概要)

当研究室では、ナノからメソスコピック領域に存在する無機・有機材料を対象として、それらに従来にない新しい機能を賦与・発現させる研究に取り組んでいます。例えば、局在プラズモン励起特性が優れた金属ナノ構造を作製し、色素分子の励起子と光を強く相互作用させることで発現する新しい物質相の電気化学特性を評価しています (Fig. (a))。また、金属ナノ構造を最適化することで、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ることが可能となることを利用して、その局所場において電子移動反応を選択的に誘起する系を構築するとともに、電子移動メカニズムの解明も行っています (Fig. (b))。一方で、非金属系の電気化学触媒作製を目指し、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も行っています (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、さらには熱や運動エネルギーを相互に自在変換することを可能とする新しいエネルギー変換システムの創出を進めています。

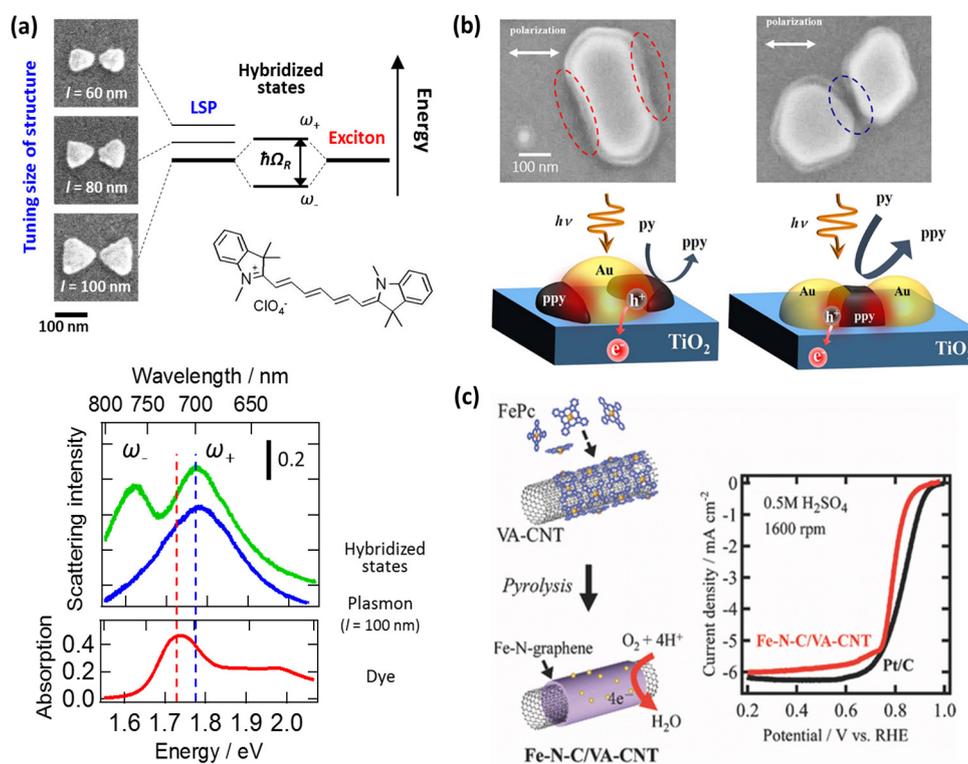


Fig. (a) 金属ナノ構造上に担持した色素分子の励起子と局在プラズモンが相互作用して形成する新たな物質相の概念図; (b) 金属ナノ構造による局在プラズモンを用いた局所光電気化学反応; (c) 酸素還元活性サイト被覆ナノチューブ触媒開発の概念図。

## A. 原著論文

1. Selective Synthesis of Graphitic Carbon and Polyacetylene by Electrochemical Reduction of Halogenated Carbons in Ionic Liquid at Room Temperature  
J. Kim, A. Shawky, S. Yasuda and K. Murakoshi  
*Electrochim. Acta*, Vol. 176, 388-393 (2015)
2. Electrochemical Potential Stabilization of Reconstructed Au(111) Structure by Monolayer Coverage with Graphene  
S. Yasuda, R. Kumagai, K. Nakashima and K. Murakoshi  
*J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 6, 3403-3409 (2015).
3. Plasmonic Enhancement of Photoenergy Conversion in Visible Light Region Using PbS Quantum Dots Coupled with Au Nanoparticles  
X. Li, K. Suzuki, T. Toda, S. Yasuda and K. Murakoshi  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 19, 22092-22101 (2015).
4. Kinetic Behavior of Catalytic Active Sites Connected with a Conducting Surface Through Various Electronic Coupling  
S. Sato, K. Namba, K. Hara, A. Fukuoka, K. Murakoshi, K. Uosaki and K. Ikeda  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, 2159-2165 (2016).
5. Photoelectrochemical Behavior of Homo- and Hetero-Dimers of Metalloporphyrins  
S. Sato, K. Murakoshi, and K. Ikeda  
*Chem. Lett.*, Vol. 45, 125-127 (2016).
6. Iron-Nitrogen-Doped Vertically Aligned Carbon Nanotube Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction  
S. Yasuda, A. Furuya, Y. Uchibori, J. Kim and K. Murakoshi  
*Adv. Funct. Mater.*, Vol. 26, 738-744 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. プラズモン-分子励起子からなる強結合系の顕微散乱像観察  
木村 夏実  
*ナノ学会会報*, Vol. 14, 21-24 (2015).
2. Single-Site Surface-Enhanced Raman Scattering beyond Spectroscopy  
M. Takase, S. Yasuda and K. Murakoshi  
*Front. Phys.*, Vol. 11, 117803 (2016).

## C. 著書

1. Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube  
S. Yasuda and K. Murakoshi

*Handbook of Carbon Nano Materials*, Eds. F. D'souza, K.M. Kadish, Chap.2, 51-88, WORLD SCIENTIFIC (2015).

#### D. 招待講演

1. ナノサイズ光太陽電池の可能性  
村越 敬  
*太陽電池発電効率向上用材料の最新動向 –多波長における光電変換性能の向上技術–*, 2015.4.17, 東京都.
2. In-situ Raman Observation of Reaction Intermediates at Plasmon-Induced Water Oxidation Processes  
K. Suzuki, S. Yasuda and K. Murakoshi  
*227th ECS Meeting*, 2015.5.25, Chicago, USA.
3. 光エネルギーを濃縮するナノ化学  
村越 敬  
*北海道大学化学系への二日体験入学特別講義*, 2015.8.4, 札幌市.
4. Field Gradient of Localized Surface Plasmons to Manipulate Molecules  
K. Murakoshi  
*XXIV International Materials Research Congress*, 2015.8.18, Cancun, Mexico.
5. 光応答性ナノ界面の機能と応用  
村越 敬  
*第26回東海地区光電気化学研究会・2015年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会合同講演会*, 2015.9.25, 名古屋市.
6. Molecule Manipulation in Plasmonic Field  
K. Murakoshi  
*Plasmonic Nanogaps and Circuits*, 2015.10.29, Beijing, China.
7. 局在表面プラズモンによるナノ物質の物性制御に向けて  
村越 敬  
*テラヘルツ科学の最先端II*, 2015.11.20, 仙台市.
8. Molecule Trapping Monitored by Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroelectrochemistry  
K. Murakoshi  
*The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Society*, 2015.12.15, Hawaii, USA.
9. 固液界面における局在プラズモンによる分子制御の試み  
村越 敬  
*2015年度日本分光学会北海道支部シンポジウム*, 2016.1.27, 札幌市.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

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」

保田 諭

基盤研究(C) (代表) :  
「高電子移動ナノカーボン界面の創製」

公益財団法人 寿原記念財団 平成27年度助成 (代表) :  
「貴金属を用いない燃料電池用カーボンナノチューブ触媒の開発」

公益財団法人 稲盛財団 2015年度研究助成 (代表) :  
「高活性触媒能をもつ二次元ヘテロ材料のボトムアップ合成」

公益財団法人 池谷科学技術振興財団 平成27年度研究助成 (代表) :  
「燃料電池用メソポーラスカーボン触媒の開発」

公益財団法人 住友財団 2015年度基礎科学研究助成 (代表) :  
「高密度酸素還元サイト被覆カーボン触媒の創製」

南本 大穂

研究活動スタート支援 (代表) :  
「多色光応答光電変換デバイス創出へ向けた半導体/金属電極の高機能化」

## F. 受賞関係

木村 夏実

ナノ学会第13回大会 若手優秀ポスター発表賞 (2015. 5. 12)  
「プラズモン-分子励起子からなる強結合系の顕微散乱像観察」

第5回 CSJ 化学フェスタ 2015 優秀ポスター発表賞 (2015. 11. 12)  
「ナノサイズ光と分子励起子間の強結合状態の *in-situ* 電気化学顕微鏡分光観測」

及川 隼平

化学系学協会北海道支部 2016年冬季研究発表会 優秀講演賞(口頭部門) (2016. 1. 29)  
「電気化学手法による金属構造ナノ制御と *in-situ* 顕微散乱分光評価」

# 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  
 助教 高 敏 (平成28年1月着任)  
 特任助教 赤間 知子  
 特任助教 齊田 謙一郎 (平成27年5月着任)

量子化学研究室では、計算機を用いた化学現象の解明を目指して研究を進めている。**(I) 第一原理ダイナミクス手法**、**(II) 反応経路自動探索法**、**(III) 電子状態計算手法**、**(IV) 光物理化学計算手法**、といった、様々な計算・シミュレーション手法の開発を推進するとともに、これらを、**(A) 触媒反応**、**(B) 気相反応**、**(C) 発光材料特性**、**(D) 有機化学反応**、などの理解や設計に応用している。平成27年度の成果を一部紹介する。まず、反応経路自動探索法を応用して最小エネルギー円錐交差 (MECI) を探索する手法を用い、芳香族炭化水素の蛍光量子収率のサイズ依存性を説明することに成功した (図1)。また、反応経路自動探索法で得られた有機化学反応の網羅的な反応ネットワークを利用して、時間階層構造の解析や反応速度解析を行う手法を開発した (図2)。第一原理ダイナミクスを利用した研究では、1,2-ブタジエンの時間分解光電子分光で観測された過渡状態が  $S_1$  状態の最小エネルギー構造付近の分子運動に由来することを明らかにした (図3)。また、これまでに開発してきた任意電場に対する振動スペクトル計算法と境界要素法による電場計算を結合し、表面増強赤外分光 (SEIRAS) をシミュレーションする手法を開発した (図4)。

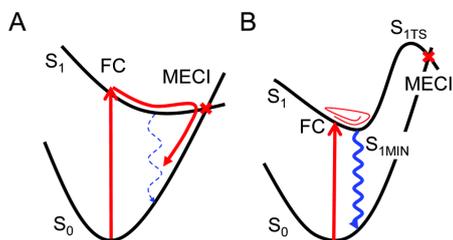


図1. SC-AFIR法とSF-TDDFT法を用いたMECI探索による蛍光量子収率の推定。(A)は消光しやすく、(B)は消光しにくい

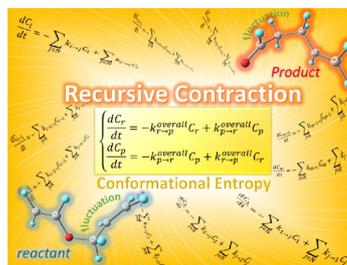


図2. 再帰的縮約を利用した網羅的な反応ネットワークに対する速度解析法の開発

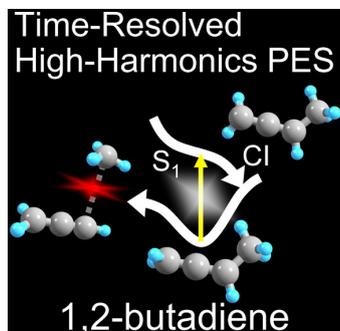


図3. 第一原理ダイナミクスを利用した1,2-ブタジエンの光解離過程の解明

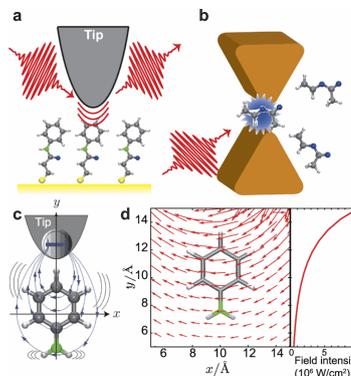


図4. 双極子近似を超えた振動計算手法によるSEIRASスペクトルシミュレーション

## A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. Assessment of hybrid, meta-hybrid-GGA, and long-range corrected density functionals for the estimation of enthalpies of formation, barrier heights, and ionisation potentials of selected C1–C5 oxygenates  
A. M. El-Nahas, J. M. Simmie, A. H. Mangood, K. Hirao, J.-W. Song, M. A. Watson, T. Taketsugu, and N. Koga  
*Mol. Phys.*, Vol. 113, 1630-1635 (2015).
4. 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).
5. 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).
6. Heterodimerization via the covalent bonding of Ta@Si<sub>16</sub> nanoclusters and C<sub>60</sub> molecules  
M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, and A. Nakajima  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 10962-10968 (2015).
7. 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).
8. 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).
9. Positive effect of water in asymmetric direct aldol reactions with primary amine organocatalyst: Experimental and computational studies  
S. A. Moteki, H. Maruyama, K. Nakayama, H.-B. Li, G. Petrova, S. Maeda, K. Morokuma, and K. Maruoka  
*Chem. Asian J.*, Vol. 10, 2112-2116 (2015).

10. 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).
11. Isomers of benzene on its global network of reaction pathways  
H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 88, 1284-1290 (2015).
12. Time-resolved photoelectron spectroscopy of dissociating 1,2-butadiene molecules by high harmonic pulses  
R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma  
*J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 6, 2463-2468 (2015).
13. Analyses of bifurcation of reaction pathways on a global reaction route map: A case study of gold cluster Au<sub>5</sub>  
Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu  
*J. Chem. Phys.*, Vol. 143, 014301/1-7 (2015).
14. Exploration of minimum energy conical intersection structures of small polycyclic aromatic hydrocarbons: Toward an understanding of the size dependence of fluorescence quantum yields  
Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, 22561-22565 (2015).
15. Theoretical study on the mechanism of the ligand coupling reaction of hypervalent pentacoordinate antimony compounds  
M. Kobayashi, Y. Kuroda, K.-y. Akiba, and T. Taketsugu  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 88, 1584-1590 (2015).
16. Second-order Møller-Plesset perturbation (MP2) theory at finite temperature: Relation with Surján's density matrix MP2 and its application to linear-scaling divide-and-conquer method  
M. Kobayashi and T. Taketsugu  
*Theor. Chem. Acc.*, Vol. 134, 107/1-10 (2015).
17. From graphene nanoribbons on Cu(111) to nanographene on Cu(110): Critical role of substrate structure in the bottom-up fabrication strategy  
K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, A. S. Vinogradov, A. V. Generalov, E. M. Zagrebina, G. I. Svirskiy, A. A. Cafolla, T. Carpy, J. P. Cunniffe, T. Taketsugu, A. Lyalin, N. Mårtensson, and A. B. Preobrajenski  
*ACS Nano*, Vol. 9, 8997-9011 (2015).
18. Seven-coordinate luminophores: Brilliant luminescence of lanthanide complexes with C<sub>3v</sub> geometrical structures  
K. Yanagisawa, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, T. Akama, M. Kobayashi, T. Taketsugu, H. Ito, K. Fushimi, and Y. Hasegawa  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 2015, 4769-4774 (2015).
19. Global investigation of potential energy surfaces for the pyrolysis of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons:

- Toward the development of detailed kinetic models from first principles  
M. N. Ryazantsev, A. Jamal, S. Maeda, and K. Morokuma  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, 27789-27805 (2015).
20. Nontotally symmetric trifurcation of an  $S_N2$  reaction pathway  
Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, K. Keipert, and M. S. Gordon  
*J. Comput. Chem.*, Vol. 37, 487-493 (2016).
21. Response to “Comment on ‘Analyses of bifurcation of reaction pathways on a global reaction route map: A case study of gold cluster  $Au_5$ ’”  
Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu  
*J. Chem. Phys.*, Vol. 143, 177102/1-2 (2015).
22. Exploration of quenching pathways of multiluminescent acenes using the GRRM method with the SF-TDDFT method  
S. Suzuki, S. Maeda, and K. Morokuma  
*J. Phys. Chem. A*, Vol. 119, 11479-11487 (2015).
23. Kinetic analysis for the multistep profiles of organic reactions: Significance of the conformational entropy on the rate constants of the Claisen rearrangement  
Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, and S. Maeda  
*J. Phys. Chem. A*, Vol. 119, 11641-11649 (2015).
24. Coordination phenomena of alkali metal, alkaline earth metal, and indium ions with the 1,3,6-naphthalenetrisulfonate ion in protic and aprotic solvents  
X. Chen, M. Hojo, Z. Chen, and M. Kobayashi  
*J. Mol. Liq.*, Vol. 214, 369-377 (2016).
25. Deciphering time scale hierarchy in reaction networks  
Y. Nagahata, S. Maeda, H. Teramoto, T. Horiyama, T. Taketsugu, and T. Komatsuzaki  
*J. Phys. Chem. B*, Vol. 120, 1961-1971 (2016).
26. The effect of  $Mg^{2+}$  incorporation on the structure of calcium carbonate clusters: Investigation by the anharmonic downward distortion following method  
J. Kawano, S. Maeda, and T. Nagai  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, 2690-2698 (2016).
27. Contrasting ring-opening propensities in UV-excited  $\alpha$ -pyrone and coumarin  
D. Murdock, R. A. Ingle, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, A. J. Orr-Ewing, and M. N. R. Ashfold  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, 2629-2638 (2016).
28. SbおよびTe化合物のリガンド交換・リガンドカップリング反応メカニズム  
小林正人, 黒田悠介, 秋葉欣哉, 武次徹也  
*J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 14, 199-200 (2015).
29. Spin-orbit coupling effects on low-lying electronic states of PtCN/PtNC and PdCN/PdNC

Y. Ono, Y. Kondo, M. Kobayashi, and T. Taketsugu  
*Chem. Lett.*, Vol. 45, 478-480 (2016).

30. Gold nanoparticle decoration of insulating boron nitride nanosheet on inert gold electrode toward an efficient electrocatalyst for the reduction of oxygen to water  
G. Elumalai, H. Noguchi, A. Lyalin, T. Taketsugu, and K. Uosaki  
*Electrochem. Commun.*, Vol. 66, 53-57 (2016).
31. Generalized theoretical method for the interaction between arbitrary nonuniform electric field and molecular vibrations: Toward near-field infrared spectroscopy and microscopy  
T. Iwasa, M. Takenaka, and T. Taketsugu  
*J. Chem. Phys.*, Vol. 144, 124116/1-8 (2016).
32. Exploring the mechanism of ultrafast intersystem crossing in rhenium(I) carbonyl bipyridine halide complexes: Key vibrational modes and spin-vibronic quantum dynamics  
Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel  
*J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 12, 2335-2345 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 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).
2. 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).
3. 単一次数高調波光源による気相分子の時間分解光電子分光  
関川太郎, 飯窪亮, 原渕祐, 佐藤壮太, 武次徹也, 萱沼洋輔  
*レーザー学会学会誌「レーザー研究」*, Vol. 43, 833-837 (2015).
4. Computational catalysis using the artificial force induced reaction method  
W. M. C. Sameera, S. Maeda, and K. Morokuma  
*Acc. Chem. Res.*, Vol. 49, 763-773 (2016).
5. 分割統治(DC)法による  $O(N)$ 電子状態計算と MD シミュレーション  
小林正人  
*分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」*, Vol. 18, 90-94 (2016).

## 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. Theoretical study on excited-state elementary processes: Potential energy surfaces and on-the-fly dynamics  
Tetsuya Taketsugu  
*Seminar at the Chemistry Department, Universite de Strasbourg, 2015.6.9, Strasbourg, France.*
2. Interplay of theory and experiment to develop novel electrocatalyst  
Tetsuya Taketsugu  
*The 10th GREEN Symposium, 2015.6.25, Tsukuba, Japan.*
3. Bifurcation of reaction pathway: Global reaction route mapping and excited-state ab initio MD  
Tetsuya Taketsugu  
*Telluride Science Research Center (TSRC) Workshop, 2015.7.27-8.7, Telluride, USA.*
4. 化学反応経路の自動探索：コンピュータによる反応設計へ向けて  
前田 理  
*平成 27 年度スーパーサイエンスハイスクール生徒研究発表会研究者ミニライブ講演, 2015.8.5-6, 大阪.*
5. Global reaction route mapping (GRRM) strategy for automated exploration of reaction pathways  
Satoshi Maeda  
*The 4th Joint Symposium between Hokkaido University and Harbin Engineering University, 2015.8.31-9.1, Sapporo, Japan.*
6. Development of the global reaction route mapping strategy for catalysis  
Satoshi Maeda  
*3rd Challenges in Computational Homogeneous Catalysis, 2015.9.3-4, Stockholm, Sweden.*
7. 光励起反応のポテンシャル曲面とダイナミクス  
武次 徹也  
*スーパーコンピュータワークショップ FY2015 「複雑な研究対象へ挑戦する計算分子科学」, 2015.9.7-8, 岡崎.*
8. 人工力誘起反応法を用いる有機反応・光反応の機構解析：手法開発から応用まで  
前田 理  
*化学反応経路探索のニューフロンティア 2015, 2015.9.15, 東京.*
9. 量子化学研究の最前線：電子状態理論から反応ダイナミクスまで  
武次 徹也  
*北海道大学理学部化学同窓会「るつぼ」セミナー, 2015.9.25, 札幌.*
10. 反応経路自動探索法による反応機構解析  
前田 理  
*2015 年有機反応機構研究会, 2015.9.27-28, 高知.*

11. 二電子波動関数をベースとした量子化学理論  
小林 正人  
大阪大学基礎工学研究科セミナー, 2015.9.30, 大阪.
12. Development of automated reaction path search methods and their applications to photochemical reactions  
Satoshi Maeda  
*The 19th East Asian Workshop on Chemical Dynamics*, 2015.10.5-7, Gold Coast, Australia.
13. Ab initio excited-state molecular dynamics approach to photoreactions  
Tetsuya Taketsugu  
*The 6th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry*, 2015.10.11-15, Bratislava, Slovakia.
14. Global reaction route mapping (GRRM) strategy for systematic understanding of photochemical reactions  
Satoshi Maeda  
*The 6th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry*, 2015.10.11-15, Bratislava, Slovakia.
15. Divide-and-conquer method for large-scale quantum chemical calculations  
Masato Kobayashi  
*2015 HU-NU-NIMS/MANA Joint Symposium*, 2015.10.16-18, Nanjing, China.
16. 量子化学における反応経路モデルと経路分岐  
武次 徹也  
統計数理研究所数学協働プログラムワークショップ「大自由度分子系における化学反応機序の理解と制御」, 2015.10.31-11.1, 札幌.
17. Development of the global reaction route mapping (GRRM) strategy toward systematic understanding of organic and photochemical reactions  
Satoshi Maeda  
*Spain-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems*, 2015.11.25-27, Tarragona, Spain.
18. Theoretical exploration of photo-isomerization dynamics  
Tetsuya Taketsugu  
*2015 SNU-HU Chemistry Symposium on "Electrons in Chemistry"*, 2015.11.26-27, Seoul, South Korea.
19. Automated exploration of adiabatic and nonadiabatic channels in organometallic complexes  
Satoshi Maeda  
*Pacificchem2015 "Computational Modeling of d- and f-Block Chemistry: Challenges and Opportunities (#130)"*, 2015.12.15-20, Honolulu, USA.

20. Ab initio dynamics study on photo-chemical reactions  
Tetsuya Taketsugu  
*Japan-Thai-Vietnam Workshop on Theoretical and Computational Chemistry*, 2016.1.18, Mito, Japan.
21. Exploration of adiabatic and nonadiabatic channels in organic molecules and organometallic complexes  
Satoshi Maeda  
*The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 7)*, 2016.1.25-28, Kaohsiung, Taiwan.
22. 反応量子化学の基礎：反応経路とダイナミクス  
武次 徹也  
平成27年度計算物質科学セミナー, 2016.3.4, 仙台.
23. 化学反応経路探索 GRRM とその応用  
前田 理  
第29期CAMMフォーラム本例会, 2016.3.4, 東京.
24. 触媒反応への理論化学からのアプローチ：実験との協働と概念の提案  
武次 徹也  
分子研研究会「触媒の分子科学:理論と実験のインタープレイ最前線」, 2016.3.9-10, 岡崎.
25. 大規模系の量子化学計算と高次元データ抽出  
小林 正人  
分子技術イニシアティブセミナー「分子技術と理論計算・データ科学」, 2016.3.14-15, 大阪.
26. 反応経路分岐に関する理論研究：最近の展開  
武次 徹也  
量子化学の最近の進展 -大規模・複雑系の量子化学シミュレーション-, 2016.3.23, 神戸.
27. 化学反応経路探索法を基盤とする化学反応の理論設計技術  
前田 理  
日本化学会第96春季年会, 2016.3.24-27, 京田辺.

## E. 外部資金の取得状況（2015.4–2016.3）

武次 徹也

文部科学省・委託事業「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」（主任研究者）（代表 田中庸裕）：

「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出（ACT-C）」（主たる共同研究者）（代表 澤村正也）：

「量子シミュレーションに基づくC-H結合不斉官能基化触媒の開発」

文部科学省・委託事業「ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発」（サブ課題実施者）（代表 岡崎進）：  
「エネルギーの高効率な創出，変換・貯蔵，利用の新規基盤技術の開発」

基盤研究（B）（代表）：  
「複合的因子を考慮した励起反応ダイナミクスの理論研究」

文部科学省・概算要求特別経費（分担）（代表 長谷川靖哉）：  
「次世代省エネを指向した強発光性の希土類錯体ポリマー開発」

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」

北海道大学戦略的チーム型研究支援（HokREST）（グループリーダー）（代表 長谷川靖哉）：  
「産業創出を目指す光機能マテリアル研究開発」

前田 理

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」（代表）：  
「反応経路自動探索法を基盤とする化学反応の理論設計技術」

小林 正人

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

新学術領域研究（代表）：  
「感応性化学種が持つ中間的な電子構造とその反応に関する理論的研究」

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）：  
「化学反応における多元系のシナジー効果の評価と触媒探索への応用」

赤間 知子

若手研究（B）（代表）：  
「演算子変換による効率的で汎用的な新奇時間発展法の開発：3項間漸化式法」

住谷 陽輔

特別研究員奨励費（代表）：  
「複雑反応経路網に適用し得る速度解析法の開発」

## F. 受賞関係

前田 理

万有生命科学新興国際交流財団 Banyu Chemist Award (2015.11.2)  
「有機反応の系統的な理解と設計へ向けた反応経路自動探索法の開発」

第 12 回日本学術振興会賞(2015.12.24)  
「化学反応経路を自動探索するための理論手法の開発」

Thieme Chemistry Journals Award 2016 (2016.1.22)

Merck-Banyu Lectureship Award MBLA (2016.2.1)  
“Development of Automated Reaction Path Search Methods toward Systematic Understanding and Design of Organic Reactions”

平成 27 年度 北海道大学研究総長賞 奨励賞 (2016.2.4)

岩佐 豪

第 18 回理論化学討論会 優秀講演賞(2015.5.20-22)  
「非一様電場と分子振動の相互作用と近接場赤外吸収分光への応用」

高 敏

Best Posters of the Congress, 15th International Congress of Quantum Chemistry (2015.6.8-13)  
“Automated search for reaction pathways of C(sp<sup>3</sup>)-H activation catalysed by silica-supported monophosphine-Ir complex”

原渕 祐

平成 27 年第 2 回 CREST 「分子技術」領域会議 プレゼンテーション優秀賞「銀賞」  
(2015.12.5)  
「有機分子の無輻射失活経路の自動探索と蛍光量子収率予測」

三瓶 匡史

化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会 優秀講演賞 (ポスター部門)  
(2016.1.20-21)  
「Friedel-Crafts アルキル化反応の系統的理論研究 ; 反応設計指針の抽出を目指して」

森田 啓嗣

化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会 優秀講演賞 (ポスター部門)  
(2016.1.20-21)  
「反応経路自動探索法を用いた金属クラスターの NO 還元能評価法の検討」

高木 牧人

FCC Poster Award, The 4th FCC International Symposium (2016.2.23-24)  
“Exploration of Crystal Structures by Artificial Force Induced Reaction Method: Applications to Carbon Crystal”

# 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

(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. Molecular Structure and Internal Rotation of CF<sub>3</sub> 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, H. Takeuchi  
*J. Phys. Chem. A*, Vol. 119, 1774-1786 (2015).
2. Ternary and Quaternary Lennard-Jones Atomic Clusters: The Effects of Atomic Sizes on the Compositions, Geometries, and Relative Stability  
H. Takeuchi  
*Chem. Phys.*, Vol. 457, 106-113 (2015).
3. A Dye-Decolorizing Peroxidase from *Vibrio cholerae*  
T. Uchida, M. Sasaki, Y. Tanaka, K. Ishimori  
*Biochemistry*, Vol. 54, 6610-6621 (2015).
4. Ligand-Driven Conformational Changes of MurD Visualized by Paramagnetic NMR  
T. Saio, K. Ogura, H. Kumeta, Y. Kobashigawa, K. Shimizu, M. Yokochi, K. Kodama, H. Yamaguchi, H. Tsujishita, F. Inagaki  
*Sci. Rep.*, Vol. 5, 16685 (2015).
5. Investigation of the Redox-Dependent Modulation of Structure and Dynamics in Human Cytochrome *c*  
M. Imai, T. Saio, H. Kumeta, T. Uchida, F. Inagaki, K. Ishimori  
*Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 469, 978-984 (2016).
6. Conformational Disorder of the Most Immature Cu, Zn-Superoxide Dismutase Leading to Amyotrophic Lateral Sclerosis  
Y. Furukawa, I. Anzai, S. Akiyama, M. Imai, F. J. C. Cruz, T. Saio, K. Nagasawa, T. Nomura, K. Ishimori  
*J. Biol. Chem.*, Vol. 291, 4144-4155 (2016).
7. Protein Oxidation Mediated by Heme-Induced Active Site Conversion Specific for Heme-Regulated Transcription Factor, Iron Response Regulator  
C. Kitatsuji, K. Izumi, S. Nambu, M. Kurogochi, T. Uchida, S. Nishimura, K. Iwai, M. R. O'Brian, M. Ikeda-Saito, K. Ishimori  
*Sci. Rep.*, Vol. 6, 18703 (2016).
8. Cytoplasmic Heme-Binding Protein (HutX) from *Vibrio cholerae* is an Intracellular Heme Transport Protein for the Heme-Degrading Enzyme, HutZ  
Y. Sekine, T. Tanzawa, Y. Tanaka, K. Ishimori, T. Uchida  
*Biochemistry*, Vol. 55, 884-893 (2016).
9. Amorphous Aggregation of Cytochrome *c* with Inherently Low Amyloidogenicity is Characterized by the Metastability of Supersaturation and the Phase Diagram  
Y. Lin, J. Kardos, M. Imai, T. Ikenoue, M. Kinoshita, T. Sugiki, K. Ishimori, Y. Goto, Y. H. Lee  
*Langmuir*, Vol. 32, 2010-2022 (2016).

10. Haem-Dependent Dimerization of PGRMC1/Sigma-2 Receptor Facilitates Cancer Proliferation and Chemoresistance  
Y. Kabe, T. Nakane, I. Koike, T. Yamamoto, Y. Sugiura, E. Harada, K. Sugase, T. Shimamura, M. Ohmura, K. Muraoka, A. Yamamoto, T. Uchida, S. Iwata, Y. Yamaguchi, E. Krayukhina, M. Noda, H. Handa, K. Ishimori, S. Uchiyama, T. Kobayashi, M. Suematsu  
*Nature Commun.*, Vol. 7, 11030 (2016).
11. Structural Characterization of Heme Environmental Mutants of CgHmuT that Shuttles Heme Molecules to Heme Transporters  
N. Muraki, C. Kitatsuji, M. Ogura, T. Uchida, K. Ishimori, S. Aono  
*Int. J. Mol. Sci.*, Vol. 17, 829 (2016).

#### D. 招待講演

1. Analysis of Interactions in the Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase Using Osmotic Pressure  
Koichiro Ishimori  
*227<sup>th</sup> ECS Meeting*, 2015.5.24-28, Chicago, U.S.A.
2. Specific Heme Binding in Heme-regulated Proteins and Functional Significance  
Koichiro Ishimori  
*ICBIC17*, 2015.7.20-24, Beijing, China.
3. Interaction Analysis of Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase  
Koichiro Ishimori  
*The 11th Nanjing University – Hokkaido University – NIMS/MANA Joint Symposium*, 2015.10.16-18, Nanjing, China.
4. Structural and Functional Characterization of Heme-Regulated Proteins: Heme as a Signaling Molecule  
Koichiro Ishimori  
*Pacificchem2015*, 2015.12.15-20, Honolulu, U.S.A.
5. Osmotic Pressure Effects Reveal a Specific Dehydration-Induced Hydrophobic Electron Transfer Structure Comprising Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase  
Koichiro Ishimori  
*Pacificchem2015*, 2015.12.15-20, Honolulu, U.S.A.
6. Specific Heme Binding in Iron Regulatory Proteins and its Functional Significance  
Koichiro Ishimori  
*Pacificchem2015*, 2015.12.15-20, Honolulu, U.S.A.
7. Heme Uptake Proteins from *Vibrio cholerae*  
Takeshi Uchida  
*8<sup>th</sup> Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences*, 2016/2/15-17, 岡崎.

8. Structural Insight into Multitasking Molecular Chaperone Trigger Factor  
Tomohide Saio, Xiao Guan, Paolo Rossi, Charalampos Kalodimos  
*6th Asia-Pacific NMR Symposium*, 2015.8.13-16, Hong Kong.
9. リガンドにより誘起される MurD 構造推移の NMR 解析  
齋尾 智英, 小椋 賢治, 石森 浩一郎, 稲垣 冬彦  
第 28 回バイオメディカル分析化学シンポジウム, 2015.8.21-22, 長崎.
10. Dynamic Recognition of Unfolded Proteins by the Trigger Factor Chaperone as Investigated by NMR  
齋尾 智英, Xiao Guan, Paolo Rossi, Charalampos Kalodimos  
第 53 回日本生物物理学会年会, 2015.9.13-15, 金沢.
11. Structural Insight into Multitasking Molecular Chaperone Trigger Factor  
Tomohide Saio  
*JST CREST-PRESTO joint international symposium ~Structural Biological Dynamics: From Molecules to Life with 60 trillion Cells~*, 2015.11.5-6, 東京.
12. Structural Insight into Foldase Activity of Trigger Factor Chaperone  
Tomohide Saio  
日本生物物理学会北海道支部例会, 2015.3.14, 札幌.
13. トリガーファクターシャペロンによるタンパク質の折りたたみ補助の構造基盤  
齋尾 智英  
2015 年度 遺伝研研究会「単細胞の細胞構築・運動・増殖機構の研究」, 2015.3.25-26, 静岡.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

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」

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 (代表) :

「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(B) (分担) :

「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」

齋尾 智英

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

新学術領域研究(研究領域提案型)(代表) :  
「NMRを主体としたタンパク質構造推移解析のための複合手法の開発と応用」

若手研究(B)(代表) :  
「常磁性プローブを用いた呼吸鎖における電子伝達機構の解析」

基盤研究(B)(分担) :  
「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」

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」

渡部 祐太

公益財団法人日本科学協会 平成27年度笹川科学研究助成(代表) :  
「ヘムを鉄濃度シグナル分子として利用する細胞内鉄濃度制御機構の解明」

## F. 受賞関係

渡部 祐太

第5回CSJ化学フェスタポスター賞(2015.11.12)  
「レポーターアッセイを用いた鉄代謝制御タンパク質 IRPs によるヘム依存的な翻訳制御機構の解析」

瀧下 俊平

日本生物物理学会北海道支部例会発表賞(2016.3.14)  
「マルチドメインタンパク質の動的構造変化の解析への常磁性ランタノイドプローブを用いたNMR法の応用」

# 液体化学研究室

(現教員)

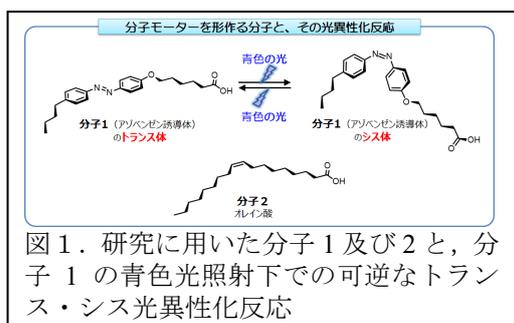
教授 武田 定  
 助教 丸田 悟朗  
 助教 景山 義之

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. 銅二核錯体一次元鎖が作る結晶への、植物ホルモンでもあるエチレンガスの吸蔵と放出、2.  $\text{Fe}^{2+}$ イオンを含む錯体結晶のスピンクロスオーバー現象の動的性質に関する固体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. 両親媒性アゾベンゼン誘導体とオレイン酸からなる共結晶の青色光照射による散逸的かつ持続的な振動運動の研究、5. 電子スピン共鳴と核磁気共鳴を合体させた動的核分極 NMR 法の開発と水中のベシクル表面近傍の水流動性研究への応用などを展開しました。

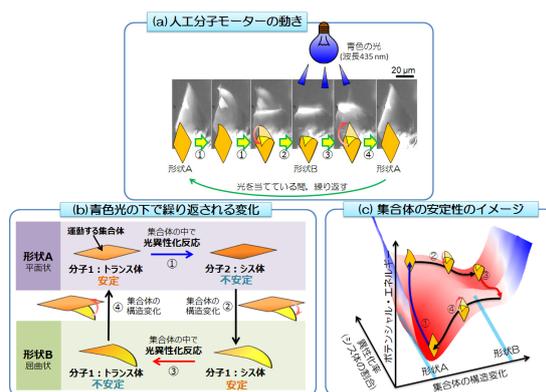
ここでは、例として4. の共結晶の青色光照射による散逸的かつ持続的な振動運動について述べます。この研究は、小さな分子の構造を変化させることで、より大きな物体を動かしたり輸送したりすることができる「分子モーター」の開発に繋がると考えられます。

生体内においては、化学反応とたんぱく質の構造変化が噛み合った動的な「ラチェット機構」により、恒常的に摂取したエネルギーを運動に変えています。

本研究では、化学反応としてアゾベンゼン誘導体(図1中の分子1)の光異性化反応を、運動する物質としてこの分子1とオレイン酸(図1中の分子2)の混合分子集合体を、それぞれ用いました。この物質に青色光を定常的に照射すると、一定のリズムと振幅で自発的に振動運動を繰り返しました(図2a)。また、照射する光の強さに比例してそのリズム運動のテンポが変わりました。これは、この物質が、外部から供給される光のエネルギーを力学的な運動に変換する「モーター」として機能していることを示しています。



この研究成果は、*Angewandte Chemie, Angewandte Chemie International Edition* (DOI: 10.1002/anie.201600218) に hot Paper としてオンライン公開されるとともに、「**Crystal Takes a Bow**」と題してプレスリリースされました。また、北海道大学からも、2016年5月20日にプレスリリースされました。



## A. 原著論文

1. High CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity under humidity conditions in flexible copper(II) porous co-ordination polymer  
R. Matsuda, Y. Hijikata, Y. Inubushi, S. Takeda, S. Kitagawa, Y. Takahashi, M. Yoshitake, K. Kubo, T. Nakamura, S. Noro  
*ChemPlusChem*, Vol. 80, 1517-1524 (2015).
2. Structural Flexibilities and Gas Adsorption Properties of One-Dimensional Copper(II) Polymers with Paddle-Wheel Units by Modification of Benzoate Ligands  
K. Takahashi, N. Hoshino, T. Takeda, S. Noro, T. Nakamura, S. Takeda, T. Akutagawa  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 9423–9431 (2015).
3. Assembling an alkyl rotor to access abrupt and reversible crystalline deformation of a cobalt(II) complex  
S.-Q. Su, T. Kamachi, Z.-S. Yao, Y.-G. Huang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, G. Maruta, S. Takeda, S. Kang, S. Kanegawa, O. Sato  
*Nature Communications*, Vol. 6, Article number: 8810 (2015).
4. Formation of Monodisperse Hierarchical Lipid Particles Utilizing Microfluidic Droplets in a Nonequilibrium State  
M. Mizuno, T. Toyota, M. Konishi, Y. Kageyama, M. Yamada, M. Seki  
*Langmuir*, Vol. 31, 2334 - 2341 (2015).
5. 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. 分子自己集積特性を活かした超分子モーター  
景山 義之  
*化学と工業*, Vol. 68, pp. 1029 (2015).
2. 巨視的な自律的機械運動を発現するアゾベンゼン誘導体・オレイン酸混合分子集合体—  
平衡から遠く離れた超分子運動  
景山 義之  
*日本化学会生体機能関連化学部会ニュースレター*, Vol. 30, No. 3, pp. 6-9 (2015).

## D. 招待講演

1. 人工分子マシンによって人工超分子集合体を整然と動かすことは、なぜ難しいのか？  
景山 義之  
第16回細胞運動系交流セミナー, 2015.7.4, 伊達市.

2. Gas Inclusion and Change of Luminescence of Lanthanide Doped Coordination Polymer  
Sadamu TAKEDA  
*2015 Nanjing University – Hokkaido University Joint Symposium*, 2015.10.16-18, Nanjing, China.
3. Cooperative Deprotonation Induced Macroscopic Morphological Transformation of Multi-Component Molecular Assembly Actuated by Azobenzene- Photoisomerization  
Yoshiyuki KAGEYAMA  
*International Conference on Small Science (ICSS)*, 2015.11.6, Phuket, Thailand.
4. Dissipative and Autonomous Motion of a Self-Assembly  
Yoshiyuki KAGEYAMA  
*International Postgraduate Conference on Pharmaceutical Sciences (iPoPS2016)*, 2016.2.28, Noda, Japan.
5. ヘテロ集積分子集合体の方向性をもった遊泳  
景山 義之  
第96 日本化学会春季年会, 2016.3.24, 京田辺.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

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」

景山 義之

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」

#### F. 受賞関係

景山 義之

日本化学会生体機能関連化学部会・バイオテクノロジー部会 第9回バイオ関連化学シンポジウム講演賞(2015.9.11)

「巨視的な自律的機械運動を発現するアゾベンゼン誘導体・オレイン酸混合分子集合体 — 平衡から遠く離れた超分子運動」

池上 智則

日本化学会有機結晶部会 第 24 回有機結晶シンポジウム最優秀講演賞(2015.11.3)

「アゾベンゼン誘導体-オレイン酸混合結晶の青色光照射下での巨視的自励振動：光異性化と結晶相転移の協同」

Royal Society of Chemistry CrystEngComm Presentation Award (2015.11.3)

「アゾベンゼン誘導体-オレイン酸混合結晶の青色光照射下での巨視的自励振動：光異性化と結晶相転移の協同」

The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium FCC Poster Award (2016.2.)

「Light-induced mechanical self-oscillation of a co-crystal: coupling of photoisomerization and phase transition」

# 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

(旧教員)

特任助教 長谷川裕之 (平成 28 年 4 月理学研究院学術研究員を経て、平成 28 年 5 月転出、  
現 情報通信研究機構 有期研究員)

(研究概要)

分子結晶で注目される物性(導電性、磁性、誘電性など)の開拓を目指しているが、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。

電荷移動相互作用の弱い分子錯体は基底状態が中性で、供与体と受容体が交互に積層した構造となり、典型的な絶縁体である。その様な電荷移動錯体の一つである AN-TCNQ (図 1) について構造を詳細に調べた結果、室温相では AN 分子の激しい reorientational motion が起こり、この運動が相転移を経て次第に収まることが見出された。従って、電荷移動相互作用が温度によって動的に変調されていることが示唆

され、これを電子状態の変化として検出するために有機電界効果トランジスタ (OFET) を構築し、その特性の温度変化を調べた。その結果 n-型 → ambipolar 型 → p-型 → ambipolar 型と、多様な特性変化が現れることを見出した (図 1)。

有機結晶を貼り合わせた界面で電荷注入が起こる接触ドーピングの研究では、Peierls 型の絶縁体である K-TCNQ を対象にホールドーピングを実現した。また、純粋に電荷注入が起こる場合に輸送特性がどのような因子に左右されて変化するか、その詳細を調べている。

分子運動を一つの機能として組み込んだ機能物質開拓については、主に誘電特性に注目している。電荷移動相互作用の弱い交互積層型錯体では分子再配向運動を利用し、外部電場に応答する誘電特性の創出に取り組んでいる。また、成分分子が電荷を持つ有機イオン結晶について、分子運動に起因した相転移を示す塩での構造と誘電特性の系統的な研究を進め、秩序-無秩序型の新規有機強誘電体設計の新しい指針を追求している。

有機・無機ハイブリッドペロブスカイトについては、ヨウ化スズ系に対してハロゲン置換や異種金属ドーピング等を試みている。また、軸配位フタロシアニン導電体の  $\pi$  共役系を縮小したポルフィリン系では、平面型磁性錯体の構造・物性研究、軸配位型アニオン錯体については電解結晶成長による導電体作製へと研究を進めている。

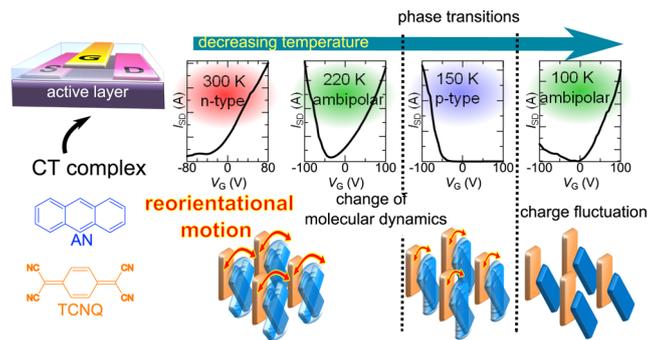


図 1. AN-TCNQ を活性層とする OFET の伝達特性の多様な温度変化

## A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. Switching of Transfer Characteristics of an Organic Field-Effect Transistor by Phase Transitions: Sensitive Response to Molecular Dynamics and Charge Fluctuation  
S. Yokokura, Y. Takahashi, H. Nonaka, H. Hasegawa, J. Harada, T. Inabe, R. Kumai, H. Okamoto, M. M. Matsushita, and K. Awaga  
*Chem. Mater.*, Vol. 27, 4441-4449 (2015).
4. Tetrathiafulvalene-based Nanocrystals: Site-selective Formation, Device Fabrication and Electrical Properties  
H. Hasegawa  
*J. Mater. Chem. C*, Vol. 3, 8986-8991 (2015).
5. Effect of Localized Spin Concentration on Giant Magnetoresistance in Molecular Conductor  $\text{TPP}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$   
M. Ikeda, A. Kanda, H. Murakawa, M. Matsuda, T. Inabe, H. Tajima, and N. Hanasaki  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 85, 024713(1-9) (2016).
6. Current-dependent formation of Bechgaard salt nanocrystals using nanoscale electrocrystallization for the fabrication of organic nanodevices  
H. Hasegawa  
*Mater. Today Commun.*, Vol. 7, 11-15 (2016).
7. High Magnetic Field Study on Giant Negative Magnetoresistance in the Molecular Conductor  $\text{TPP}[\text{Cr}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$   
M. Ikeda, T. Kida, T. Tahara, H. Murakawa, M. Nishi, M. Matsuda, M. Hagiwara, T. Inabe, and N. Hanasaki  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 85, 064713(1-6) (2016).

## D. 招待講演

1. 有機・無機ハイブリッドペロブスカイトの材料設計と電子構造  
長谷川 裕之, 稲辺 保  
日本学術振興会アモルファス・ナノ材料第147委員会129回研究会, 2015.7.10, 東京.

2. Charge Conduction Properties at the Contact Interface between Electron Donor and Acceptor Single Crystals  
Yukihiro Takahashi  
*2015 MRS Fall Meeting & Exhibit*, 2015.11.29-12.4, Boston, USA.
3. Charge carrier injection into molecular crystals at the contact interfaces  
Tamotsu Inabe  
*PACIFICHEM 2015*, 2015.12.15-20, Honolulu, USA.
4. Charge Conduction Properties at the Contact Interface between Electron Donor and Acceptor Single Crystals  
Tamotsu Inabe  
*ICCMSE 2016*, 2016.3.17-20, Athens, Greece.

### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

新学術領域研究 (代表) :

「結晶中での極性芳香族分子の運動と制御による誘電機能の創出」

長谷川 裕之

一般財団法人テレコム先端技術研究支援センター SCAT 研究費助成 (代表) :

「可溶性ペロブスカイトを用いたデバイス作製と評価」

### F. 受賞関係

Hideaki Oyamaguchi

The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium “Future Dreams in Chemical Science and Technology: Bridges to Global Innovations” Poster Award (2016. 2. 24)

「Unique Ferroelectricity found in Plastic Ionic Crystals」

# 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

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

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

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

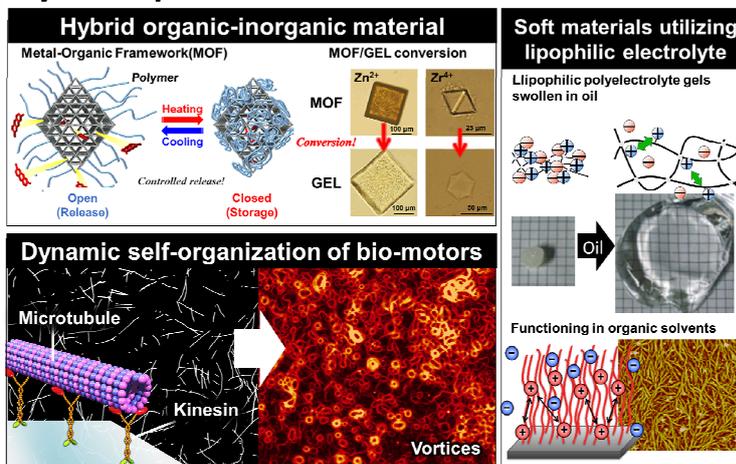
具体的には、親油性のかさ高いイオン対を導入したイオン性高分子が、低極性媒質中で高分子電解質として振る舞うことを実証し、その架橋ゲルが様々な低極性有機溶媒中で大きく膨潤し、自重の数百倍の溶媒を吸収できる材料であることを世界で初めて見出しました。イオン対の解離による静電斥力を利用した超分子化学へと展開を広げています。

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

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

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

## Breakthrough Materials Created by Manipulation of Molecular Information



## A. 原著論文

1. Rigidity-induced emission enhancement of network polymers crosslinked by tetraphenylethene derivatives  
K. Kokado, R. Taniguchi, and K. Sada  
*J. Mater. Chem. C*, Vol. 3, 8504-8509 (2015).
2. Buckling of Microtubules on a 2D Elastic Medium  
A. M. R. Kabir, D. Inoue, T. Afrin, H. Mayama, K. Sada, and A. Kakugo  
*Sci. Rep.*, Vol. 5, 17222, (2015).
3. Structural Analysis of Lipophilic Polyelectrolyte Solutions and Gels in Low-Polar Solvents  
K. Nishi, S. Tochioka, T. Hiroi, T. Yamada, K. Kokado, T.-H. Kim, E. P. Gilbert, K. Sada, and M. Shibayama  
*Macromolecules*, Vol. 48, 3613-3621 (2015).
4. Metal-organic framework tethering PNIPAM for ON-OFF controlled release in solution  
S. Nagata, K. Kokado, and K. Sada,  
*Chem. Commun.*, Vol. 51, 8614-8617 (2015).
5. Depletion Force Induced Collective Motion of Microtubules Driven by Kinesin  
D. Inoue, B. Mahmot, A. M. R. Kabir, T. I. Farhana, K. Tokuraku, K. Sada, A. Konagaya, and A. Kakugo  
*Nanoscale*, Vol. 7, 18054-18061 (2015).
6. Effect of length and rigidity of microtubules on the size of ring-shaped assemblies obtained through active self-organization  
S. Wada, A. M. R. Kabir, M. Ito, D. Inoue, K. Sada, and A. Kakugo  
*Soft Matter*, Vol. 11, 1151-1157 (2015).
7. Controlling the Bias of Rotational Motion of Ring-Shaped Microtubule Assembly  
S. Wada, A. M. R. Kabir, R. Kawamura, M. Ito, D. Inoue, K. Sada, and A. Kakugo  
*Biomacromolecules*, Vol. 16, 374-378 (2015).
8. Gas-generated thermal oxidation of a coordination cluster for an anion-doped mesoporous metal oxide  
K. Hirai, S. Isobe, and K. Sada  
*Sci. Rep.*, Vol. 5, 18468 (2015).
9. Anisotropic Gelation Induced by Very Little Amount of Filamentous Actin  
K. Shikinaka, M. Misu, H. Furukawa, A. Kakugo, J. P. Gong  
*Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 216, 2007-2011 (2015).

10. Drag force of  $\mu\text{m}$ -sized objects with different surface morphologies in flow with small Reynolds number  
A. M. R. Kabir, D. Inoue, Y. Kishimoto, J.-i. Hotta, K. Sasaki, N. Kitamura, J. P. Gong, H. Mayama, and A. Kakugo  
*Polym. J.*, Vol. 47, 564-570 (2015).
11. Coordination Assembly of Discoid Nanoparticles  
K. Hirai, B. Yeom, S. Chang, H. Chi, J. F. Mansfield, B. Lee, S. Lee, C. Uher, and N. A. Kotov  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, 8966-8970 (2015).

## B. 総説・解説・その他

1. 結晶架橋法：網目や形状を自在に設計可能な網目状高分子合成法  
小門 憲太, 佐田 和己  
*機能材料*, Vol. 35, 45-51 (2015).
2. 細胞骨格を対象としたフラグメンテーション試験法の開発  
佐々木 廉, A. M. R. Kabir, 角五 彰  
*生物物理*, Vol. 50, 244-247 (2015).
2. 構造に工夫を凝らしたネットワーク高分子  
小門 憲太  
*化学と教育*, Vol. 63, 490-491 (2015).
3. 刺激に応じて何度でもゲストを放出できるスマート多孔性結晶  
小門 憲太  
*化学と工業*, Vol. 68, 938 (2015).

## C. 著書

1. Polyacrylonitrile  
K. Sada, K. Kokado, and Y. Furukawa  
*Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Eds: S. Kobayashi and K. Müllen, Springer, New York, U.S.A. (2015).
2. Topochemical Polymerizations & Crystal Cross-linking of Metal Organic Frameworks  
K. Sada, T. Ishiwata, and K. Kokado  
*Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Reviews 2015*, Eds: R. Tamura, M. Miyata, pp. 517-530, Springer, New York, U.S.A. (2015).
3. 生体分子モーターを基盤とした自己組織化システムの創成  
佐々木 廉, 伊藤 正樹, 井上 大介, A. M. R. Kabir, 佐田 和己, 角五 彰  
*自己組織化マテリアルのフロンティア*, 「エキゾチック自己組織化材料」研究グループ編, pp. 47-55, フロンティア出版, 東京 (2015).

## D. 招待講演

1. Dynamic Molecular Motors Form Specific Patterns under Mechanical Stimulation  
Akira Kakugo  
*2015 MRS Spring Meeting*, 2015.4.6-10, U.S.A.
2. Network polymers with AIE crosslinkers  
Kenta Kokado  
*The 2nd International Symposium on Aggregation-Induced Emission*, 2015.5.14-18, China.
3. 細胞骨格の集団運動 ～キネシン上の微小管を対象に～  
角五 彰  
*第5回分子モーター討論会*, 2015.6.13, 東京.
4. Transportation of nano-space materials by bio-molecular motors  
Akira Kakugo  
*International Conference of Nanospace Materials 2015 (ICNM2015)*, 2015.6.23-26, Taiwan.
5. アクティブソフトマターの能動的自己組織化  
角五 彰  
*日本化学会低次元系光機能材料研究会*, 2015.9.25-26, 福岡.
6. 微小管ネットワークの力学応答特性  
角五 彰  
*プロセスインテグレーション3研究領域合同第3回公開シンポジウム*, 2015.9.29, 東京.
7. Collective Motion of Bio-molecular motors  
Akira Kakugo  
*Japan-Korea Join Symposium 2015*, 2015.10.28-30, Fukuoka, Japan.
8. 生体分子モーターの集団運動  
角五 彰  
日本化学会新領域研究グループ「エキゾチック自己組織化材料 (ExOM) 全体講演会,  
2015.11.6-7, つくば.
9. アクティブソフトマターを DNA で制御する  
角五 彰  
*【細胞を創る】研究会*, 2016.11.12, 大阪.
10. アクティブソフトマターの活用法～生体分子モーターを例に～  
角五 彰  
*日本化学会コロイドおよび界面化学部会・先端技術講座*, 2015.12.2, 東京.
11. Intelligence of reconstructed biomolecular motor system  
Akira Kakugo  
*9th EAI International Conference on Bio-inspired Information and Communications Technologies*, 2015.12.3-5, U.S.A.

12. 自己集合性錯体の化学：配位高分子から酸化物合成まで  
平井 健二  
平成27年度琉球大学無機化学研究会, 2015.12.8, 那覇.
13. Metal-Organic Framework Tethering Stimuli-responsive Polymers for ON-OFF Controlled Release in Solution  
Kenta Kokado  
*Pacific Polymer Conference 14*, 2015.12.9-13, U.S.A.
14. Network Polymers Crosslinked by AIE Molecules  
Kenta Kokado  
*Pacificchem2015*, 2015.12.15-20, U.S.A.
15. Polyhedral Polymer Gels from "Crystal Cross-Linking" of Metal Organic Frameworks  
Kazuki Sada  
*HU-UCB Joint Symposium on Chemical Sciences and Engineering*, 2016.1.6-7, Sapporo, Japan.
16. Anisotropic Deforming Materials Obtained by Using Crystal Crosslinking Method  
Kenta Kokado  
*The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium*, 2016.2.23-24, Sapporo, Japan.
17. 多孔性結晶を用いた高分子複合材料  
小門 憲太  
精密ネットワークポリマー研究会第9回若手シンポジウム, 2016.3.4, 姫路.
18. ナノ多孔性結晶の内部架橋による多面体ゲルの創製と機能  
佐田 和己  
日本化学会第96春季年会, 2016.3.24-27, 京田辺.
19. 低分子の化学反応と共役した応答性高分子の開発  
佐田 和己  
日本化学会第96春季年会, 2016.3.24-27, 京田辺.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

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」

新学術領域研究 (代表) :

「低分子の光反応と共役した光応答性高分子システムの開発」

新学術領域研究（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」

角五 彰

基盤研究(B)（代表）：  
「ソフトマテリアル表面を探索する自律走査型マルチアクティブプローブ法の開発」

挑戦的萌芽研究（代表）：  
「生体分子モーター群を自在に制御する基盤技術開発」

新学術領域研究（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

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

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」

村田学術振興財団研究助成（代表）：  
「精密ネットワーク高分子を用いた高効率光捕集機能の開拓」

旭硝子財団研究助成（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探索」

松籟科学技術振興財団研究助成（代表）：  
「高効率発光材料に向けた運動停止型発光分子システムの開発」

平井 健二

北海道科学技術振興センター若手研究人材・ネットワーク育成補助金（代表）：  
「チタン錯体を前駆体とした酸化チタンへのアニオンドーピング法の確立」

総合工学振興財団研究奨励金（代表）：  
「錯体結晶を前駆体とした酸化チタンの窒素ドーピング」

北海道大学・若手研究者異分野連携型萌芽研究支援（分担）：  
「イオン伝導機構を利用した水素貯蔵材料の開発」

## F. 受賞関係

石渡 拓己

日本化学会第 95 春季年会学生講演賞 (2015.4.13)

「異方的な結晶構造のMetal-organic frameworkを鋳型とした ネットワークポリマーの合成と特異な膨潤挙動」

山田 泰平

第 64 回高分子年次大会優秀ポスター賞 (2015.5.29)

「親油性イオン対を疎水部とする両親媒性糖誘導体の合成と分子集合体形成」

大浦 剛

第 64 回高分子年次大会優秀ポスター賞 (2015.5.29)

「蛍光色素を導入した結晶架橋ゲルの光捕集機能」

辻 美香子

日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会優秀講演賞 (2015.9.29)

「Hisタグをアンカーとして利用したエマルション界面でのタンパク質集積体の作製」

須藤 慎也

第 9 回分子科学討論会優秀講演賞 (2015.10.23)

「液体ガリウムナノ粒子を前駆体とした単結晶酸化ガリウムナノ粒子の構造および発光特性」

伊藤 正樹

Outstanding Presentation Award in HU-UCB Joint Symposium on Chemical Sciences and Engineering (2016.1.6)

「Construction and gliding of MOF-MT conjugates」

# 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、特異な低次元構造を持つ五元系酸化物  $\text{PbM}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$ ) (図 1) の合成に成功し、その構造的・磁氣的性質に関して成果を得た。磁性イオンとして  $\text{Ni}^{2+}$  を含む  $\text{PbCd}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$  は特徴的な磁化率の温度依存性 (図 2) を示し、それが Ni の鎖状配列に起因する一次元交替鎖モデルに従うことを明らかにした。また、この物質は鎖間の磁氣的相互作用により低温で反強磁性転移を起こすが、その転移挙動は単純ではなく、一次元鎖のカゴメ格子型配列による磁気フラストレーションを強く反映していることを示した。一方、 $\text{M} = \text{Mn}$  では中性子回折実験により磁気構造決定に成功し、Ni, Mn 共に反強磁性的なスピン配列をとることを示し、Mn の磁氣的相互作用が加わることで磁気フラストレーションが解消されることが明らかになった。

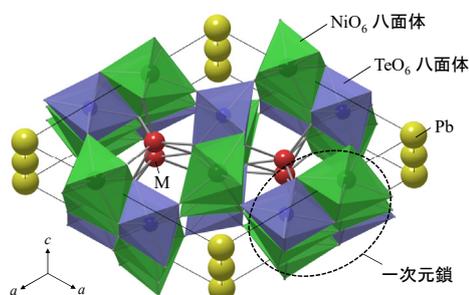


図 1.  $\text{PbM}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$  の結晶構造

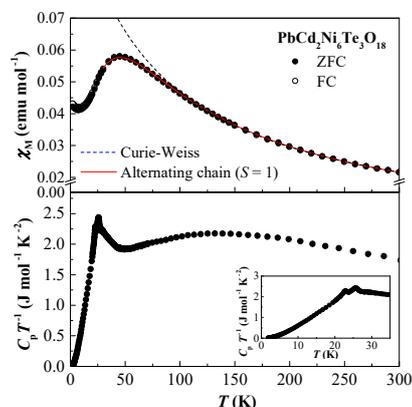


図 2.  $\text{PbCd}_2\text{Ni}_6\text{Te}_3\text{O}_{18}$  の磁化率と比熱

## A. 原著論文

1. Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Double Perovskites Containing Antimony or Bismuth  $Ba_2LnMO_6$  ( $Ln = \text{rare earths}$ ;  $M = \text{Sb, Bi}$ )  
S. Otsuka and Y. Hinatsu  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 227, 132–141 (2015).
2. Crystallographic, Electronic, and Magnetic Properties of Rock Salt Superstructure Sulfide  $Lu_2CrS_4$  with Jahn-Teller Distortion  
K. Tezuka, M. Wakeshima, M. Nozawa, K. Oshikane, K. Ohoyama, Y. Shan, H. Imoto, and Y. Hinatsu  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 9802–9809 (2015).
3. Crystal Structures and Magnetic Properties of Nickel Chain Compounds  $PbM_2Ni_6Te_3O_{18}$  ( $M = \text{Mn, Cd}$ )  
Y. Doi, R. Suzuki, Y. Hinatsu, K. Kodama, and N. Igawa  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 10725–10731 (2015).
4. Structures and Magnetic Properties of New Fluorite-related Quaternary Rare Earth Oxides  $LnY_2TaO_7$  and  $LaLn_2RuO_7$  ( $Ln = \text{rare earths}$ )  
Y. Hinatsu and Y. Doi  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 233, 37–43 (2016).
5. Crystal Structures and Magnetic Properties of Iron Borates Containing Lanthanides  $Sr_6LnFe(BO_3)_6$  ( $Ln = \text{La, Pr, Nd, Sm–Lu}$ )  
H. Inoue, Y. Doi, and Y. Hinatsu  
*J. Alloys Compd.*, Vol. 681, 115–119 (2016).
6. Magnetic Interactions in New Fluorite-related Rare Earth Oxides  $LnLn'_2RuO_7$  ( $Ln, Ln' = \text{rare earths}$ )  
Y. Hinatsu and Y. Doi  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 238, 214–219 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 希土類複合酸化物の多彩な構造と磁性  
日夏 幸雄  
*化学工業*, Vol. 66, 645-652 (2015).
2. Diverse structures of Mixed-metal Oxides Containing Rare Earths and their Magnetic Properties  
Y. Hinatsu  
*J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 123, 845-852 (2015).

## C. 著書

1. Lanthanides ( $^{151}\text{Eu}$  and  $^{155}\text{Gd}$ ) Mössbauer Spectroscopic Study of Defect-Fluorite Oxides with New Defect Crystal Chemistry Model  
A. Nakamura, N. Igawa, Y. Okamoto, Y. Hinatsu, J. Wang, M. Takahashi, and M. Takeda  
*Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*, Chapter 5 (p.73-p. 94). John Wiley & Sons.

## D. 招待講演

1. Crystal Structures and Magnetic Properties of New Quasi-One-Dimensional Molybdenum Oxides  
M. Wakeshima, M. Miura, and Y. Hinatsu  
第25回日本MRS年次大会「Challenges and Progress in Strongly Correlated Functional Materials(国際シンポジウム)」, 2015.12.8-10, 横浜.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

分島 亮

基盤研究(C) (代表) :

「2次元正方格子をとる遷移金属オキシカルコゲナイドの電子物性」

## F. 受賞関係

三浦 雅之

日本セラミックス協会東北北海道支部 第23回北海道地区セミナー2015 優秀ポスター発表賞(2015.10.2)

「擬一次元構造化合物 $\text{Ln}_5\text{Mo}_2\text{O}_{12}$  (Ln = 希土類)の結晶構造と磁氣的性質」

平成27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(2015.10.16)

「擬一次元構造をとる新規モリブデン酸化物の結晶構造と磁氣的性質」

K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi

日本物理学会第21回(2016年)論文賞(2016.3.20)

「"Metal-Insulator Transitions in Pyrochlore Oxides  $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 80, 094701 (2011).」

# 錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子  
 准教授 小林 厚志  
 助教 吉田 将己

錯体化学研究室では、特異な発光性および光機能性を持つ金属錯体の開発と探求を行っている。特に、配位結合による構造デザインとともに、金属間相互作用、 $\pi\pi$ 相互作用、疎水性相互作用、水素結合等の分子間相互作用を自在に制御することによって、多様でフレキシブルなナノ構造を形成する金属錯体の創製に取り組んでいる。最近では、外部刺激に応答して鋭敏な色変化や発光色変化を示す様々な環境応答型発光性クロミック金属錯体の開発 (図1) や、強発光性銅(I)錯体系の新規すりつぶし合成法の開発など (図2)、光機能性創出のみならず、環境にやさしい新しい合成法の開発にも成功している。同時に、金属錯体のユニークな電気化学的性質や光反応性にも注目し、白金錯体の多段階エレクトロクロミズム (図3) 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。また近年のエネルギー問題に対する有効なアプローチとして、光エネルギー変換系の構築を指向し、メゾスコピック領域における機能性錯体分子の自己集積化研究や無機半導体ナノクラスターとの融合研究も展開している (図4)。

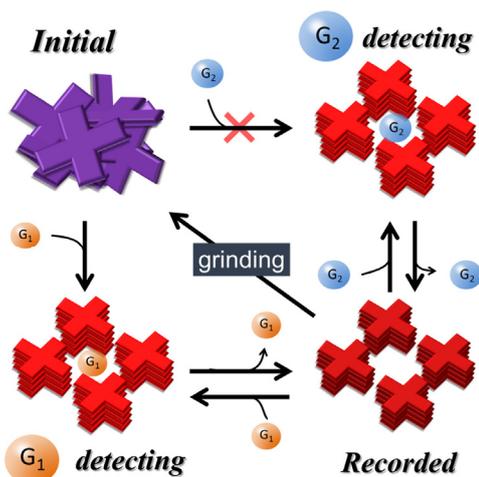


図1. ベイポクロミック Pt(II) 錯体 [Pt(CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L)] (H<sub>2</sub>L = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine or 4,7-dicarboxy-1,10-phenanthroline) が示す形状記憶能

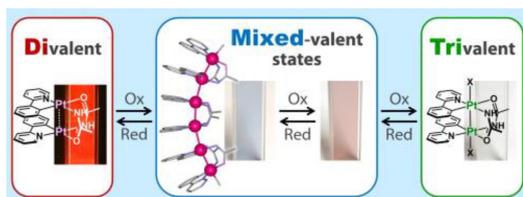


図3. シクロメタレート Pt(II)複核錯体の多段階エレクトロクロミズム

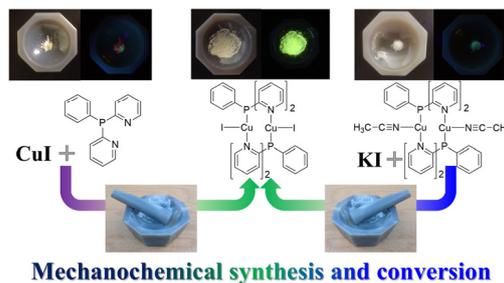


図2. 強発光性銅(I)複核錯体 [Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(dpypp)<sub>2</sub>] (dpypp = 2,2'-(phenylphosphine-diy) dipyridine) のすりつぶし合成

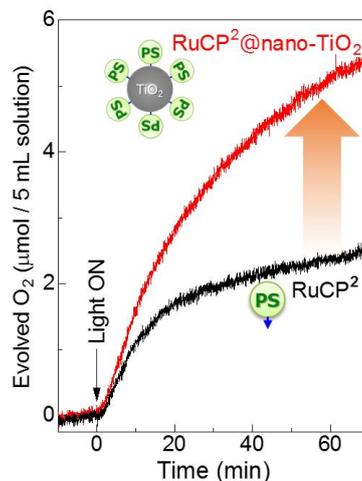


図4. Ru(II)錯体を固定化したナノ増感剤による光酸素発生

## A. 原著論文

1. 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).
2. Coordination Structure Conversion of Hydrazone–Palladium(II) Complexes in the Solid State and in Solution  
F. Kitamura, K. Sawaguchi, A. Mori, S. Takagi, T. Suzuki, A. Kobayashi, M. Kato, and K. Nakajima  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 8436–8448 (2015).
3. Impact of Carboxyl Group on Cyclometalated Ligand: Hydrogen-Bond- and Coordination-Driven Self-Assembly of Luminescent Pt(II) Complex  
M. Ebina, A. Kobayashi, T. Ogawa, M. Yoshida, and M. Kato  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 8878–8880 (2015).
4. Vapochromic Luminescence and Flexibility Control of Porous Coordination Polymers by Substitution of Luminescent Multinuclear Cu(I)-cluster Nodes  
T. Hayashi, A. Kobayashi, H. Ohara, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, and M. Kato  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 8905–8913 (2015).
5. Visualization of Ion-conductivity: Vapochromic Luminescence of an Ion-conductive Ru(II)-metalloligand-based Porous Coordination Polymer  
A. Watanabe, A. Kobayashi, E. Saitoh, Y. Nagao, M. Yoshida, and M. Kato  
*Inorg. Chem.*, Vol. 54, 11058–11060 (2015).
6. Dual-emissive Ionic Liquid Based on an Anionic Platinum(II) Complex  
T. Ogawa, M. Yoshida, H. Ohara, A. Kobayashi, and M. Kato  
*Chem. Commun.*, Vol. 51, 13377–13380 (2015).
7. Interactions Between the Trianionic Ligand-centred Redox-active Metalloligand  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{perfluorocatecholato})_3]^{3-}$  and Guest Metal Ions  
M. Wakizaka, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, and H.-C. Chang  
*Dalton Trans.*, Vol. 44, 14304–14314 (2015).
8. Photochemical Hydrogen Production from 3d Transition-Metal Complexes Bearing o-Phenylenediamine Ligands  
M. Yoshida, S. Ueno, Y. Okano, A. Usui, A. Kobayashi, and M. Kato  
*J. Photochem. Photobiol. A*, Vol. 313, 99–106 (2015).
9. 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).

10. Effects of N-Heteroaromatic Ligands on Highly Luminescent Mononuclear Copper(I)-Halide Complexes  
H. Ohara, A. Kobayashi, and M. Kato  
*C. R. Chimie*, Vol. 18, 766-775 (2015).
11. 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).
12. Environmentally-Friendly Mechanochemical Syntheses and Conversions of Highly Luminescent Cu(I) Dinuclear Complexes  
A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, and M. Kato  
*Inorg. Chem.*, Vol. 55, 1978–1985 (2016).
13. Redox-Active Dinuclear Platinum Complex Exhibiting Multicolored Electrochromism and Luminescence  
M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, and M. Kato  
*Chem. Eur. J.*, Vol. 22, 491–495 (2016).
14. Shape-memory Platinum(II) Complexes: Intelligent Vapor-History Sensor with ON-OFF Switching Function  
Y. Shigeta, A. Kobayashi, T. Ohba, M. Yoshida, T. Matsumoto, H.-C. Chang, and M. Kato  
*Chem. Eur. J.*, Vol. 22, 2682–2690 (2016).
15. Luminescent Copper(I) Complexes with Halogenido-Bridged Dimeric Core  
K. Tsuge, Y. Chishina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, and N. Kitamura  
*Coord. Chem. Rev.*, Vol. 306, 636–651 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 銅(I)錯体の励起状態と強発光性導出 =強発光性銅(I)錯体をどう作るか=  
加藤 昌子  
*光アライアンス*, Vol. 26, 12–16 (2015).
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).
3. 人生におけるしごと  
加藤 昌子  
*高分子*, Vol. 64, p.102 (2015).
4. 目に見えないものを可視化するクロミズム  
小林 厚志  
*化学と教育*, Vol. 64, 68-69 (2015).

### C. 著書

1. 遷移金属錯体の発光  
加藤 昌子  
発光の事典, 朝倉書店, 465-472 (2015).

### D. 招待講演

1. Simple and Highly Luminescent Mononuclear Cu(I)-Halide Complexes  
Masako Kato  
*5<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry*, 2015.7.12-16, Hong Kong, China.
2. Luminescent Chromic Platinum Complexes  
Masako Kato  
*The 2<sup>nd</sup> Japan-Germany Joint Symposium on Coordination Chemistry (JGJSCC2)*,  
2015.9.20-21, Nara, Japan.
3. Simple and Highly Luminescent Mononuclear Cu(I)-Halide Complexes  
Masako Kato  
*The 11<sup>th</sup> Nanjing University Hokkaido University -NIMS/MANA Joint Symposium*, 2015.10.16-18,  
Nanjing, China.
4. Luminescent Copper(I) Complexes Exhibiting Chromic Phenomena  
Masako Kato  
*The 13<sup>th</sup> Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2015)*, 2015.12.5-8,  
Kolkata, India.
5. Luminescent Chromic Metal Complexes  
Masako Kato  
*The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)*,  
2015.12.15-20, Honolulu, Hawaii, USA.
6. Positive Action for Female Researchers at Hokkaido University  
Masako Kato  
*The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)*,  
2015.12.15-20, Honolulu, Hawaii, USA.
7. Development of intelligent sensors based on Cu(I)-cluster luminophore  
Atsushi Kobayashi, Takahiro Hayashi, Masaki Yoshida, Masako Kato  
*The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)*,  
2015.12.15-20, Honolulu, Hawaii, USA.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

加藤 昌子

新学術領域研究 (代表) :

「元素活用型ハイブリット光水素発生系の構築」

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」

受託研究費 (代表) :

「機能物性およびエネルギー関連化学分野に関する学術研究動向-革新的機能物性物質の創成に向けて-」

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」

奨学寄附金、公益財団法人 松籟科学技術振興財団2015年度研究助成金

「発光性Pt(II)錯体配位子からなる環境マルチセンシングナノ集積体の構築」

吉田 将己

若手研究 (B) :

「光応答性錯体の自己集積に基づく多重スイッチング材料の創製」

澤口 加奈

特別研究員奨励費 (代表) :

「人工光合成を指向した量子ドット光増感剤の表面機能化研究」

## F. 受賞関係

小林 厚志

日本化学会北海道支部奨励賞(2016.1.20)

「多様な外部刺激に応答する環境応答型金属錯体群の創出」

齋藤 英里佳

第5回CSJ化学フェスタ2015最優秀ポスター発表賞(2015.11.12)

「Ru(II)錯体配位子から成るPCPの結晶サイズ縮小による吸着挙動への影響」

北野 裕嗣

化学系学協会北海道支部2016年冬季研究発表会優秀講演賞(ポスター部門)(2016.1.29)

「CdSナノロッドを用いた光水素発生触媒系におけるサイズ効果の検討」

# 分析化学研究室

(現教員)

教授 喜多村 昇  
 准教授 三浦 篤志  
 助教 藤井 翔

(研究概要)

分析化学研究室においては、『発光性遷移金属錯体の創製とその光物性研究』や『微小空間の特徴を巧みに利用した化学の展開』等を行っている。前者の研究については、科学研究費補助金・基盤研究 (A)『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』の研究成果として、室温のアセトニトリル中において、ポリピリジン系ルテニウム(II)錯体としては世界最強の発光量子収率、 $\Phi_{em} = 0.43$ 、を示すスターバースト型アリールホウ素置換ルテニウム(II)錯体を創製した(図1,  $n = 3$ )。また、図2に示した正八面体型モリブデン(II)6核クラスター錯体については、室温の溶液中において $\Phi_{em} = 0.48 \sim 0.73$ ,  $\tau_{em}$  (発光寿命) = 280 ~ 360  $\mu s$  を示す一連のカルボキシレート錯体を見出し、強発光と長励起寿命を併せ持つユニークな発光性材料を創製する事に成功した。いずれの系についても、強発光・長励起寿命の起源を各種の分光測定や理論的解析等を通して解明する試みを行っている。さらに、極めて特異な現象として、ある種の正八面体型モリブデン6核クラスター錯体が溶液中において同時6電子還元を起こすことを見出しており、新規な酸化還元触媒系への展開を目指して研究を行っている。

一方、1993年から継続してレーザーと顕微鏡を駆使した『微小空間の化学』に関する研究を行い、これまで多くの成果を得ている。最近では、熱相分離を引き起こすポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ーブタノール水溶液系において、赤外レーザー照射により局所的に溶液の光熱誘起相分離を引き起こして単一ピコリットル微粒子を形成・レーザー捕捉するとともに、同時に溶液中に溶解している溶質を単一分子レベルで微粒子中に抽出・蛍光検出することに成功した。さらに、『たんぱく質のレーザー誘起結晶化(図3)]や『単一エアロゾル液滴のレーザー操作・顕微分光』、『レーザー誘起単一マイクロバブル発生とナノ結晶の空間配列(図4)]等にも大きな成果をあげている。

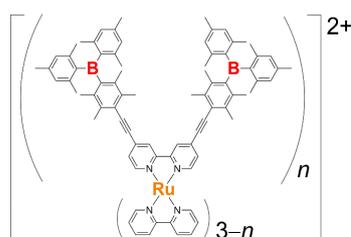


図1. アリールホウ素置換ルテニウム(II)錯体の構造

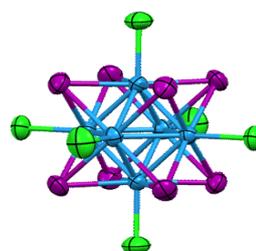


図2. 正八面体型金属6核クラスターの構造

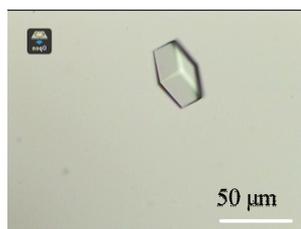


図3. リゾチームのレーザー誘起結晶化

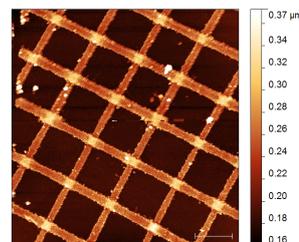


図4. レーザー誘起マイクロバブル形成・同時 ZnO ナノ結晶の空間配列

## A. 原著論文

1. 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).
2. A Method for an Approximate Determination of a Polymer-Rich-Domain Concentration in Phase-Separated Poly(*N*-isopropylacrylamide) 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).
3. Photoinduced Electron Transfer Reactions of Hexarhenium(III) Cluster: Oxidative Quenching of  $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]^+$  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).
4. 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).
5. Supramolecular Frameworks Built up from Red-Phosphorescent *trans*- $\text{Re}_6$  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).
6. Drag Force of mm-Sized Objects with Different Surface Morphologies in Flow with Small Reynolds Number  
A. Kakugo, A. M. Rashedul Kabir, D. Inoue, Y. Kishimoto, J. Hotta, K. Sasaki, N. Kitamura, J. P. Gong, and H. Mayama  
*Polym. J.* Vol. 47, 564 - 570 (2015).
7. Diimine Ligand Structure Effects on Photophysical Properties of Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes Having Arylborane Charge Transfer Units  
Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda, and N. Kitamura  
*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol. 313, 107 - 116 (2015).
8. Directional Energy Transfer in Mixed-Metallic Copper(I)-Silver(I) Coordination Polymers with Strong Luminescence  
S. Shibata, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, and N. Kitamura  
*Inorg. Chem.* Vol. 54, 9733 - 9739 (2015).

9. Remarkably Intense Emission from Ruthenium(II) Complexes with Multiple Borane Centers  
A. Nakagawa, E. Sakuda, A. Ito, and N. Kitamura  
*Inorg. Chem.* Vol. 54, 10287 - 10295 (2015).
10. レーザー温度ジャンプ型過渡透過光計測法による温度応答性高分子水溶液の相分離ダイナミクスの研究  
多田 貴則, 喜多村 昇, 坪井 泰之  
*高分子論文集*, Vol. 72, 707 - 720 (2015).
11. Photoluminescence Materials Based on PMMA and Highly-Emissive Octahedral Molybdenum Metal Cluster  
O. A. Efremova, K. A. Brylev, Y. A. Vorotnikov, L. Vejsadová, M. A. Shestopalov, P. Topham, S.-J. Kim, N. Kitamura, and A. J. Sutherland  
*J. Mater. Chem. C* Vol. 4, 497 - 503 (2016).
12. Luminescent Copper(I) Complexes with Halogen-Bridged Dimeric Core  
K. Tsuge, Y. Chisina, H. Hashiguchi, Y. Sasaki, M. Kato, S. Ishizaka, and N. Kitamura  
*Coord. Chem. Rev.* Vol. 306, 636 - 651 (2016).
13. Near-Infrared Laser-Induced Temperature Elevation in Optically-Trapped Aqueous Droplets in Air  
S. Ishizaka, J. Ma, T. Fujiwara, K. Yamauchi, and N. Kitamura  
*Anal. Sci.* Vol. 32, 425 - 430 (2016).
14. On the Synthesis and Characterization of Luminescent Hybrid Particles: Mo<sub>6</sub> Metal Cluster Complex/SiO<sub>2</sub> Particle  
Y. A. Vorotnikov, O. A. Efremova, N. A. Vorotnikova, K. A. Brylev, M. V. Edeleva, A. R. Tsygankova, A. I. Smolentsev, N. Kitamura, Y. V. Mironov, and M. A. Shestopalov  
*RSC Advances* 43367 - 43375 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 超高速撮像法でサブナノ秒の動的現象を直接“見る”  
三浦 篤志  
*ぶんせき*, Vol. 494, 104 - 105 (2016).
2. 単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉・顕微分光  
三浦 篤志  
*応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌*, Vol. 26, 87 - 90 (2015).

## D. 招待講演

1. レーザートラッピング化学の新展開：光を用いた相転移・集合体形成とその分析化学への応用  
三浦 篤志  
*Ozaki Invitation: バイオ・光計測最前線*, 2015.4.28, 三田.

2. Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Metal Clusters  
N. Kitamura (JPA lectureship award)  
*2015 Annual Meeting on Photochemistry, Japanese Photochemistry Association (JPA), 2015.9.9 - 11, Osaka City University.*
3. 微小空間を対象とした化学—マイクロ化学—  
喜多村 昇  
九州大学大学院総合理工学研究院特別講演会, 2016.1.29, 九州大学.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

三浦 篤志

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「界面レーザー捕捉により誘起される液液相分離を利用したタンパク結晶化の顕微計測」

#### F. 受賞関係

中川 淳史

日本化学会第 96 春季年会 学生講演賞(2016. 3. 24-27)

「スターバースト型アリアルホウ素—ルテニウム(II)錯体の光化学物性に対するジイミン配位子効果」

# 有機化学第一研究室

(現教員)

教授 鈴木 孝紀

助教 上遠野 亮

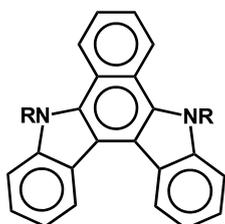
助教 石垣 侑祐

(旧教員)

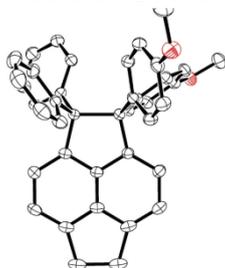
准教授 藤原 憲秀 (平成 27 年 10 月転出・現 秋田大学 理工学研究科 生命科学専攻 教授)

(研究概要)

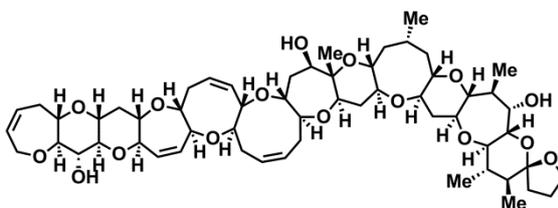
錬金術師 *alchemist*—卑金属を貴金属に変換する、さらには不老不死の薬を合成しようと試みた、いにしへの魔術師たちの夢は実現しなかった。しかし、彼らの非常に強い探求心と研究に対する情熱は、人類の役に立つ新物質を開発しようとする現代の化学者 *chemist* に脈々と受け継がれている。もちろん我々は宗教的神秘主義を信奉する魔術師ではない。科学的根拠に基づき、「昨日の不可能が、今日可能になる」よう、日夜努力している有機化学者である。我々の扱っている有機化合物の特徴はその多様性にある。炭素同士をいくらかでも長く連結できること、そして炭素原子の結合方法にいくつかの種類があることなどのために、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witchングが可能な縮環型電子供与体

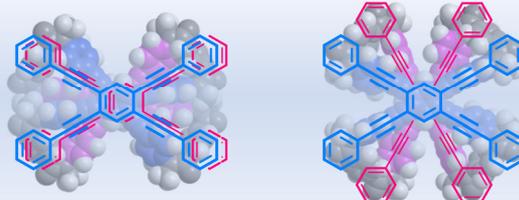


きわめて長い C-C 結合とその特異な性質にせまる  
ヘキサアリアルエタン型化合物



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。

Dynamic Helical Cyclophanes



不斉源を使用することなく(キラリティ伝達に依存しない方法で)、動的なキラリティを制御できることを報告した。

## A. 原著論文

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. New Insights into the Hexaphenylethane Riddle: Formation of an  $\alpha,\omega$ -Dimer  
Y. Uchimura, T. Takeda, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, 4010-4013 (2015).
5. Dynamic Figure Eight Chirality: Multifarious Inversions of a Helical Preference Induced by Complexation  
R. Katoono, Y. Tanaka, K. Kusaka, K. Fujiwara, T. Suzuki  
*J. Org. Chem.*, Vol. 80, 7613-7625 (2015).
6. Reversible interconversion between 11,11,12,12-tetraaryl-1,4-diaza/-1,4,5,8-tetraazaanthraquinodimethanes and their cationic species: electrochromic and halochromic responses  
T. Suzuki, Y. Umezawa, Y. Sakano, H. Tamaoki, R. Katoono, K. Fujiwara  
*Chem. Lett.*, Vol. 44, 905-907 (2015).
7. Controllability of dynamic double helices: quantitative analysis of the inversion of a screw-sense preference upon complexation  
R. Katoono, S. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki  
*Chem. Sci.*, Vol. 6, 6592-6600 (2015).
8. Two-way chromic interconversion of the 2,2'-biphenol-6,6'-diyl dication with 5H,10H-dioxapyrene or 9H,10H-4,5-dihydroxyphenanthrene  
Y. Sakano, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki  
*Chem. Commun.*, Vol. 51, 14303-14305 (2015).
9. Synthesis of Ganbajunins D and E and the Proposed Structure of Thelephantin D  
K. Fujiwara, K. Kushibe, T. Sato, T. Norikura, H. Matsue, K. Iwai, R. Katoono, T. Suzuki  
*Eur. J. Org. Chem.*, Vol. 2015, 5798-5809 (2015).

10. Planar chiral desymmetrization of a two-layered cyclophane and control of dynamic helicity through the arrangement of two nonstereogenic centers  
R. Katoono, T. Suzuki  
*Chem. Commun.*, Vol. 52, 1029-1031 (2016).
11. Assembly of an Axially Chiral Dynamic Redox System with a Perfluorobiphenyl Skeleton into Dumbbell- or Tripod-type Electron Donors  
H. Tamaoki, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 55, 2582-2586 (2016).
12. Dynamic helical cyclophanes with two quadruply-bridged planes arranged in an "obverse and/or reverse" relation  
R. Katoono, S. Kawai, T. Suzuki  
*Chem. Sci.*, Vol. 7, 3240-3247 (2016).

## 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).

## C. 著書

1. Design of chirality-sensing systems based on supramolecular transmission of chirality  
R. Katoono  
*Synergy in Supramolecular Chemistry*, 247-260 (2015).
2. Redox-mediated reversible  $\sigma$ -bond formation/cleavage  
T. Suzuki, H. Tamaoki, J. Nishida, H. Higuchi, T. Iwai, Y. Ishigaki, K. Hanada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, and T. Fukushima,  
*Organic Redox Systems: Synthesis, Properties and Applications, Chapter 2*, Wiley, 13-38 (2015).

## D. 招待講演

1. 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  
H27 年度分子連関相乗系研究部門成果発表会、2016.3.16, 東京.
2. テレフタルアミドを基盤とした動的らせん性分子  
上遠野 亮  
第3回慶応有機化学若手シンポジウム、2015.5.9, 横浜.
3. Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox Active Functionalized Dyes and Novel Structure

鈴木 孝紀

2nd International Symposium on  $\pi$ -System Figuration, 2016.4.14, 浦和.

### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

鈴木 孝紀

基盤研究 (B) (代表) :

「単一有機分子 n ビットメモリ及び抵抗可変型分子ワイヤの提案とそのプロトタイプの新成」

藤原 憲秀

基盤研究 (C) (代表) :

「緑藻由来ニグリカノシド類の有糸分裂阻害活性の最小基本構造の解明を目指す全合成研究」

上遠野 亮

若手研究 (B) (代表) :

「動的な 8 の字型らせん性とこれを単位構造とする縮環型オリゴマー」

玉置 瞳美

特別研究員奨励費 (代表) :

「パーフルオロピ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」

坂野 優斗

特別研究員奨励費 (代表) :

「超分子キラリティ伝播に基づく有機酸化還元系の機能開発」

# 有機化学第二研究室

(現教員)

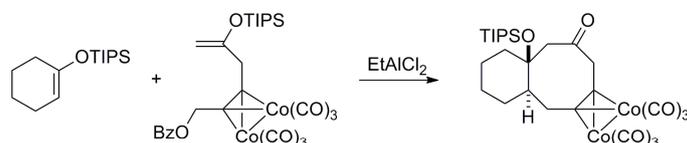
教授 谷野 圭持  
准教授 鈴木 孝洋  
助教 吉村 文彦

(研究概要)

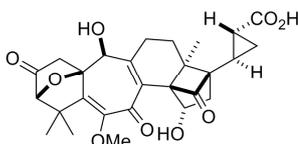
有機合成が扱う対象は、医薬・農薬や光量から色素・液晶などの機能性分子、さらにプラスチック・合成繊維などの等分しまで広範囲に及ぶ。このため有機合成化学は学術的な枠に留まらず、現代社会を根幹から支える「ものづくり」を分子レベルで先導する役割を果たしてきた。有機合成は、積木やブロックの組み立てに似ており、望みとする有機分子に到達するためには、様々な変換反応を組み合わせた「多段階合成」が必要となる。複雑な構造を持つ有機分子には、未だ合成不可能であったり、合成できても数十工程の変換反応を要するものがあり、この理由から製品化できない医薬も少なくない。目的とする有機化合物を必要な量だけ入手するためには、真に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

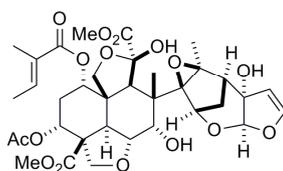
アセチレンジコバルト錯体を用いる[6+2]型付加環化反応



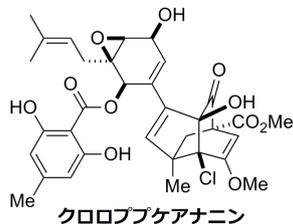
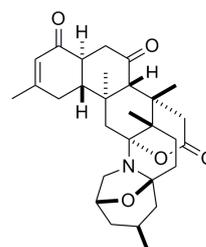
新世代の農薬として期待される  
ソラノエクレピン



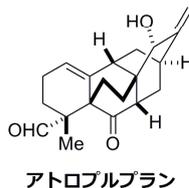
昆虫摂食阻害活性化合物  
アザジラクチン



骨粗鬆症治療薬として期待される  
ノルゾアンタミン



クロブブケアナニン



アトロプルبران

## A. 原著論文

1. Multimodal Biopanning of T7 Phage-displayed Peptide Reveals Angiotensin II 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  
*Eur. J. Med. Chem.*, Vol. 90, 809–821 (2015).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. Novel Inhibitors Targeting PPM1D Phosphatase Potently Suppress Cancer Cell Proliferation  
S. Ogasawara, Y. Kiyota, Y. Chuman, A. Kowata, F. Yoshimura, K. Tanino, R. Kamada, and K. Sakaguchi  
*Bioorg. Med. Chem.*, Vol. 23, 6246–6249 (2015).
8. Total Synthesis of Palau' amine  
K. Namba, K. Takeuchi, Y. Kaihara, M. Oda, A. Nakayama, A. Nakayama, M. Yoshida, and K. Tanino  
*Nature Commun.*, Vol. 6, Article number: 8731 (2015).
9. Anti-hepatitis C Virus Natural Product from a Fungus, *Penicillium herquei*  
S. Nishikori, K. Takemoto, S. Kamisuki, S. Nakajima, K. Kuramochi, S. Tsukuda, M. Iwamoto, Y. Katayama, T. Suzuki, S. Kobayashi, K. Watashi, and F. Sugawara  
*J. Nat. Prod.*, Vol. 79, 442–446 (2016).

10. Synthesis of Aryl Amine Derivatives from Benzyl Nitriles via Electrocyclization of in Situ Generated *N*-Silyl Ketene Imines  
F. Yoshimura, T. Abe, and K. Tanino  
*Org. Lett.*, Vol. 18, 1630–1633 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 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).
2. ジャガイモシストセンチュウふ化促進物質の全合成——シストセンチュウの根絶法を目指して  
谷野 圭持  
*化学*, Vol. 71, 52–54 (2016).

## C. 著書

1.  $\pi$ 電子系の協奏的反応・転位，脱離，開裂，および光化学反応  
谷野 圭持  
*大学院講義 有機化学II 第2版*, 野依良治ほか編，東京化学同人，pp. 111–139 (2015).
2. アルドール反応  
鈴木 孝洋（分担執筆）  
*有機合成実験法ハンドブック 第2版*, 有機合成化学協会編，丸善，pp. 409–418 (2015).

## D. 招待講演

1. Total Synthesis of Hatch-stimulating Agents of Cyst Nematodes  
Keiji Tanino  
*Special lecture at Wageningen University*, 2015.4.7, Wageningen, the Netherlands.
2. Total Synthesis of Hatch-stimulating Agents of Cyst Nematodes  
Keiji Tanino  
*Special lecture at Radboud University Nijmegen*, 2015.4.8, Nijmegen, the Netherlands.
3. Total Synthesis of Hatch-stimulating Agents of Cyst Nematodes  
Keiji Tanino  
*John van Geuns lectures at the University of Amsterdam*, 2015.4.9, Amsterdam, the Netherlands.
4. Total Synthesis of Complex Polycyclic Natural Products  
Keiji Tanino  
*The 3rd International Symposium on Ambitious Leader's Program Fostering Future Leaders to*

*Open New Frontiers in Material Science*, 2015.11.18, 札幌.

5. Asymmetric Total Synthesis of Complex Polycyclic Natural Products  
Keiji Tanino  
*The 25th Symposium on Optically Active Compounds*, 2015.11.27, 東京.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

谷野 圭持

基盤研究(B) (代表) :

「炭素小員環化合物とヘテロ原子の複合利用による高次構造天然物の合成」

新学術領域研究 (代表) :

「超微量生物機能性天然中分子の高効率合成」

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」

小川香料 (株) 共同研究 (代表) :

「新規骨格を有する香料物質に関する創造的研究」

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」

雪印種苗 (株) 共同研究 (分担) :

「発根促進作用を示す生理活性物質の作用メカニズムの解明」

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- $\kappa$ B阻害活性を有するent-カウレン類の合成」

吉村 文彦

基盤研究(C) (代表) :

「四級不斉炭素密集型天然物の全合成研究 : 合成戦略の開拓と機能解明」

#### F. 受賞関係

土門 大祐

第59回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会 ベストプレゼンテーション賞  
(2015.9.6)

「バルカロールの全合成研究」

# 有機金属化学研究室

(現教員)

教授 澤村 正也

准教授 大宮 寛久

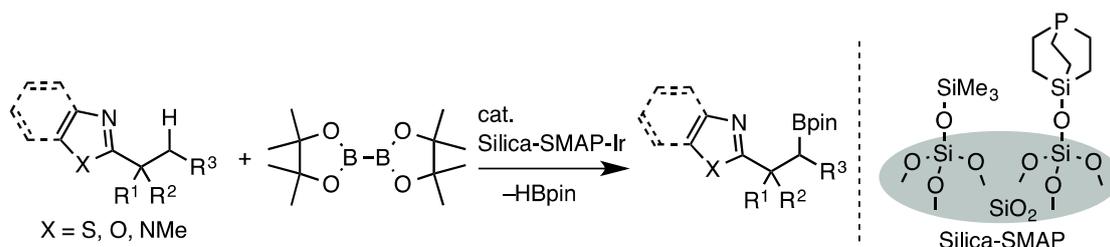
助教 岩井 智弘

助教 Arteaga Arteaga Fernando (国際本部 ISP 助教、平成 28 年 6 月着任)

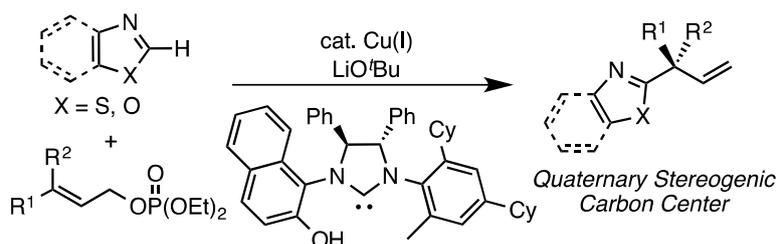
(研究概要)

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

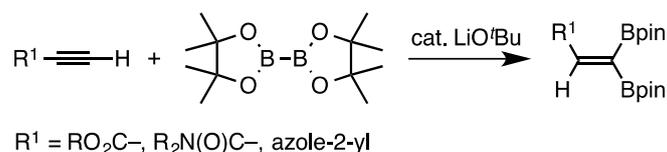
【固相担持法による高活性金属触媒の創製：論文 7,10】 シリカ担持かご型トリアルキルホスフィン Silica-SMAP から調製した固定化 Ir 触媒による、1,3-アゾール類の 2 位アルキル側鎖の位置選択的 C-H ホウ素化反応を見出した。様々な 1,3-アゾール類に適用でき、配位性窒素原子から γ 位の C-H 結合がホウ素化される。環状アルキル基の反応は、立体選択的に進行した。また、トリプチセン型ホスフィンからなるシリカ担持配位子 Silica-TRIP が、塩化アリーの Pd 触媒鈴木-宮浦クロスカップリングに有効であることを明らかにした。



【アゾール C(sp<sup>2</sup>)-H 結合の銅触媒不斉アリル化：論文 9】 ナフトール-N-ヘテロ環カルベン複合型キラル配位子を独自に開発し、その銅(I)錯体を触媒とするアゾール C(sp<sup>2</sup>)-H 結合のエナンチオ選択的アリル化反応を見出した。本手法により、アゾール 2 位の側鎖 α 位に全炭素置換第 4 級不斉炭素中心を構築できる。電子不足ヘテロアレーンに第 3 級アルキル基をエナンチオ選択的に直接導入する手法は他に報告されていない。



【ブレンステッド塩基触媒による 1,1-ジボリルアルケン合成：論文 6】 LiOtBu 触媒存在下、ビス(ピナコラート)ジボロンと末端アルキンから 1,1-ジボリルアルケンが生成する反応を見出した。プロピオール酸エステル、プロピオールアミド、2-エチニルアゾールなど様々な官能基化アルキン基質が効率よく反応する。



## A. 原著論文

1. *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).
2. Copper(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroalkoxylation of Unactivated Alkenes  
H. Murayama, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Org. Lett.*, Vol. 17, 2039–2041 (2015).
3. Copper-Catalyzed  $\beta$ -Selective and Stereospecific Allylic Cross-Coupling with Secondary Alkylboranes  
Y. Yasuda, K. Nagao, Y. Shido, S. Mori, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Chem. Eur. J.*, Vol. 21, 9666–9670 (2015).
4. Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Cross-Coupling with Alkylboranes  
K. Hojoh, Y. Shido, K. Nagao, S. Mori, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Tetrahedron*, Vol. 71, 6519–6533 (2015).
5. Synthesis and Structures of a Chiral Phosphine-Phosphoric Acid Ligand and Its Rhodium(I) Complexes  
T. Iwai, Y. Akiyama, K. Tsunoda, and M. Sawamura  
*Tetrahedron: Asymmetry*, Vol. 26, 1245–1250 (2015).
6. Synthesis of 1,1-Diborylalkenes through a Brønsted-base-catalyzed Reaction between Terminal Alkynes and Bis(pinacolato)diboron  
A. Morinaga, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, 15859–15862 (2015).
7. Silica-supported Triptycene-type Phosphine. Synthesis, Characterization, and Application to Pd-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Chloroarenes  
T. Iwai, S. Konishi, T. Miyazaki, S. Kawamorita, N. Yokokawa, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*ACS Catal.*, Vol. 5, 7254–7264 (2015).
8. Copper-Catalyzed Stereoselective Conjugate Addition of Alkylboranes to Alkynoates  
T. Wakamatsu, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Beilstein J. Org. Chem.*, Vol. 11, 2444–2450 (2015).
9. Construction of Quaternary Stereogenic Carbon Centers through Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Alkylation of Azoles  
H. Ohmiya, H. Zhang, S. Shibata, A. Harada, and M. Sawamura  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 55, 4777–4780 (2016).
10. Site-selective and Stereoselective C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation of Alkyl Side Chains of 1,3-Azoles with a Silica-Supported Monophosphine-Ir Catalyst  
R. Murakami, T. Iwai, and M. Sawamura  
*Synlett*, Vol. 27, 1187–1192 (2016).

11. Copper-Catalyzed Semihydrogenation of Internal Alkynes with Molecular Hydrogen  
T. Wakamatsu, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Organometallics*, Vol. 35, 1354–1357 (2016).
12. Phosphine-Catalyzed Vicinal Acylcyanation of Alkynoates  
H. Murayama, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura  
*Org. Lett.*, Vol. 18, 1706–1709 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. Transition-Metal-Catalyzed Site-Selective C–H Functionalization of Quinolines beyond C2 Selectivity  
T. Iwai, and M. Sawamura  
*ACS Catal.*, Vol. 5, 5031–5040 (2015).
2. 1,2-メタレート転位の新展開（有機金属ハイライト）  
大宮 寛久  
*Organometallic News*, 34 (2016).
3. 銅触媒の機能化に基づく高選択的合成反応の開発  
大宮 寛久, 澤村 正也  
月刊「化学工業」（特集「戦略的触媒開発と応用」）, Vol. 67, 361–366 (2016).
4. ナノと有機合成（巻頭言）  
澤村 正也  
*有機合成化学協会誌*, Vol. 74, 581 (2016).

## C. 著書

1. Redox-Mediated Reversible  $\sigma$ -Bond Formation/Cleavage  
T. Suzuki, H. Tamaoki, J. Nishida, H. Higuchi, T. Iwai, Y. Ishigaki, K. Hanada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, and T. Fukushima  
*Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Ed. T. Nishinaga  
Wiley, Chapter 2, 13–37 (2016).

## D. 招待講演

1. Hydrogen Bonding with a Nonpolar  $sp^3$ -C–H Bond in Enantioselective Cooperative Metal Catalysis  
Masaya Sawamura  
*Organic Chemistry Symposia - Sendai (RSC Road Show)*, 2015.6.1, Sendai, Japan.
2. 有機分子触媒による多置換アルケニルホウ素化合物の新合成法  
大宮 寛久

- 日本薬学会北陸支部特別講演会, 2015.7.6, 金沢大学, 石川県金沢市.
3. Hydrogen Bonding with a Nonpolar  $sp^3$ -C-H Bond in Enantioselective Cooperative Copper Catalysis  
Masaya Sawamura, Takaoki Ishii, Ryo Watanabe, Seiji Mori, Toshimitsu Moriya, and Hirohisa Ohmiya  
*17th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC17)*, 2015.7.12–15, Utrecht, the Netherlands.
  4. Polystyrene-cross-linking Bisphosphine Ligands: Applications to Challenging Ni Catalysis  
Masaya Sawamura  
*Kick-off Symposium on Advanced Research Network for Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia*, 2015.8.25–26, Sendai, Japan.
  5. Heterogeneous Transition Metal Catalysis with Phosphine-cross-linked Polystyrenes  
Masaya Sawamura  
*BIT's 6Th Annual Global Congress of Catalysis*, 2015.9.24–26, Xi'an, China.
  6. Carboboration, Silaboration and Diboration through Organocatalysis  
Hirohisa Ohmiya  
*BIT's 6Th Annual Global Congress of Catalysis*, 2015.9.24–26, Xi'an, China.
  7. Designer Phosphine-Polymer Hybrids for Efficient Organometallic Catalysis  
Masaya Sawamura  
*Shaanxi Normal University 特別講演会*, 2015.9.25, Xi'an, China.
  8. Carboboration, Silaboration and Diboration through Organocatalysis  
Hirohisa Ohmiya  
*Shaanxi Normal University 特別講演会*, 2015.9.25, Xi'an, China.
  9. Designer Phosphine-Polymer Hybrids for Efficient Organometallic Catalysis  
Masaya Sawamura  
*Lanzhou University 有機分子化学特別講演会*, 2015.9.29. Lanzhou, China.
  10. Carboboration, Silaboration and Diboration through Organocatalysis  
Hirohisa Ohmiya  
*Lanzhou University 有機分子化学特別講演会*, 2015.9.29. Lanzhou, China.
  11. 有機分子触媒による官能基密集型アルケンの合成法開発  
大宮 寛久  
*新学術領域「有機分子触媒による未来型分子変換」第4回有機分子触媒 若手セミナー*, 2015.10.3-4, 名古屋金山研修センター・ゼミナールプラザ, 愛知県名古屋市.
  12. 新規固相担持法に基づく高活性金属錯体触媒の開発  
澤村 正也  
*第108回有機合成シンポジウム*, 2015.11.5–6, 早稲田大学, 東京都新宿区.

13. ホスフィン有機分子触媒による多置換アルケニルホウ素化合物の新合成法の開発  
長尾 一哲  
若手研究者のための有機合成化学札幌セミナー, 2015.11.24, 北海道大学, 北海道札幌市.
14. 新規固相担持法に基づく高活性金属錯体触媒の開発  
澤村 正也  
日産化学工業 学術講演会, 2015.11.26, 日産化学工業株式会社 物質科学研究所, 千葉県船橋市.
15. Phosphine-cross-linked polystyrenes as platforms for producing C–H functionalization catalysts  
Masaya Sawamura  
*2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)*, 2015.12.15–20, Honolulu, USA.
16. Phosphine-cross-linked polystyrenes as platforms for producing highly active heterogeneous transition metal catalysts  
Masaya Sawamura  
*2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)*, 2015.12.15–20, Honolulu, USA.
17. 固相担持法による高活性遷移金属錯体の創製  
澤村 正也  
文部科学省新学術領域研究 (平成27年~31年) 「高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出」 第一回公開シンポジウム, 2016.1.30, 東京工業大学, 東京都目黒区.
18. Phosphine-cross-linked Polystyrenes: Application to Ni-catalyzed Amination of Chloroarenes  
Masaya Sawamura, Tomoya Harada, Hajime Shimada, and Tomohiro Iwai  
*Pure and Applied Chemistry International Conference 2016 (PACCON 2016)*, 2016.2.9–11, Bangkok, Thailand.
19. Phosphine-branched Polystyrenes as Platforms for Creating Highly Active Metal Catalysts  
Masaya Sawamura  
*4th Frontier Chemistry Center International Symposium*, 2016.2.23–24, Sapporo, Japan.
20. 有機分子触媒による官能基集積型アルケンの新合成法  
大宮 寛久  
日本化学会第96春季年会 コラボレーション企画 「未来を創る有機分子触媒」, 2016.3.24–27, 同志社大学, 京都府京田辺市.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

澤村 正也

新学術領域研究 (代表) :

「固相担持法による高活性遷移金属錯体触媒の創製」

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

JST戦略的創造研究推進事業 CREST (分担) (代表: 永島 英夫) :  
「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研究」

大宮 寛久

基盤研究 (B) (代表) :  
「レアメタルフリー有機合成を指向した不斉炭素-炭素結合形成反応の開発」

有機合成化学協会「中外製薬」研究企画賞 研究助成金 (代表) :  
「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」

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 研究助成金 (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 (代表) :  
「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 (代表) :  
「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 (代表) :  
「不斉C-H官能基化触媒の開発」

村上 遼

特別研究員奨励費 (代表) :  
「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」

北條 健太郎

特別研究員奨励費 (代表) :  
「アルケンの還元的カップリングによる第四級不斉炭素中心の構築」

## F. 受賞関係

大宮 寛久

平成27年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2015.4.7)  
「銅触媒の機能化による高選択的合成反応の開発に関する研究」

岩井 智弘

平成27年度北海道大学研究総長賞 奨励賞 (2016.2.3)

長尾 一哲

日本化学会第95春季年会 学生講演賞 (2015.5.7)  
「ホスフィン有機触媒によるアルキノエートのアンチ選択的カルボホウ素化、  
シリルホウ素化およびジホウ素化」

The 4th FCC International Symposium Poster Award (2016.2.24)

「 Phosphine-Catalyzed Anti-Selective Carboboration of Alkynoates with  
Organoboranes」

北條 健太郎

第32回有機合成化学セミナー 優秀ポスター賞 (2015.9.16)

「アルキルボランと第一級塩化アリル類のエナンチオ選択的銅触媒クロスカップリング反応」

# 有機反応論研究室

(現教員)

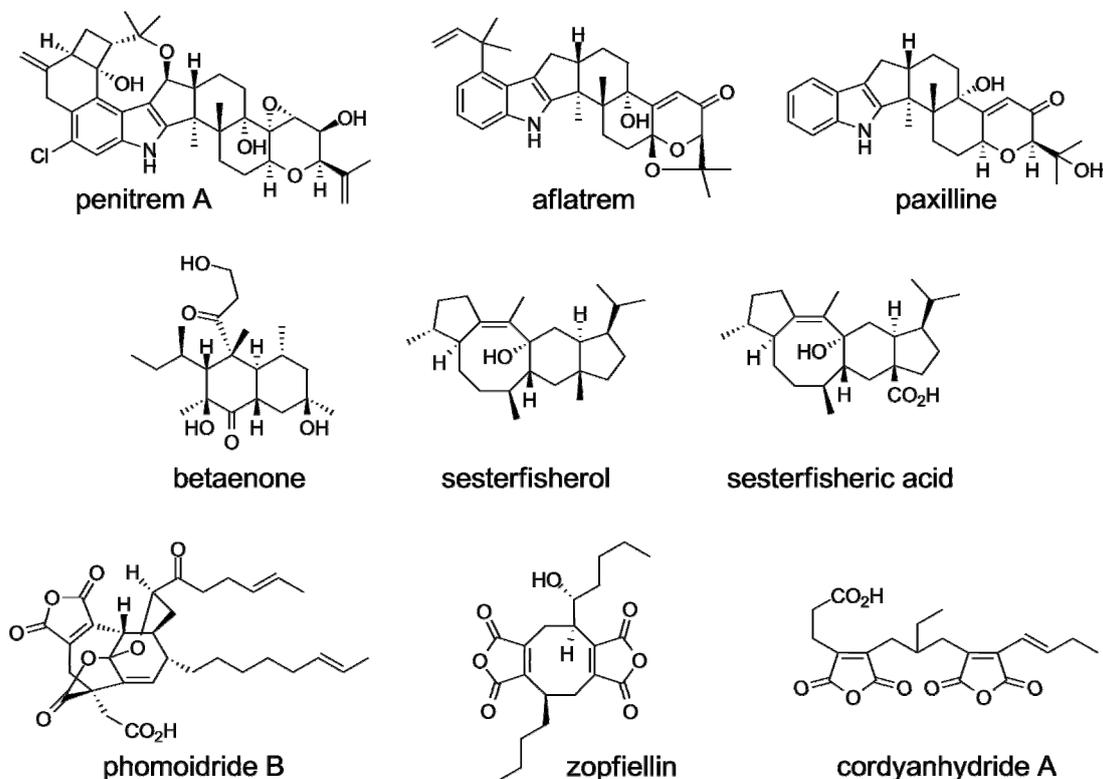
教授 及川 英秋  
准教授 南 篤志 (平成27年7月昇任)  
助教 劉 成偉 (平成27年11月着任)  
助教 尾崎 太郎 (平成28年4月着任)

(研究概要)

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

## 複雑な骨格を有する天然物の骨格構築機構の解明と酵素的全合成

ゲノムマイニングによりテルペン環化酵素 NfSS と酸化酵素 NfP450 を見出し、麴菌異種発現系を用いた生合成マシナリーの再構築によって新規セスタテルペン *seterfisherol*、および *seterfisheric acid* を取得した。さらに、標識基質や精製酵素を用いた詳細な解析によって NfSS の環化機構を提唱した (*J. Am. Chem. Soc.*, **2015**)。また、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* 誌の Hot Paper に選ばれた。その他に、酸無水物二量体 *phomoidride B* および類縁化合物の生合成において、生合成前駆体となる酸無水物単量体を合成するアルキルクエン酸合成酵素とアルキルクエン酸脱水酵素を同定し、麴菌異種発現系および精製酵素を用いた解析によってそれらの機能を明らかにした (*Org. Lett.*, **2015**)。



## A. 原著論文

1. 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).
2. Mycolic Acid-Containing Bacteria Activate Heterologous Secondary Metabolite Expression in *Streptomyces lividans*  
H. Onaka, T. Ozaki, Y. Mori, M. Izawa, S. Hayashi, and S. Asamizu  
*J. Antibiot.*, Vol. 68, 594-597 (2015).
3. 5-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolines, New Membrane-Interacting Lipophilic Metabolites Produced by Combined Culture of *Streptomyces nigrescens* and *Tsukamurella pulmonis*  
R. Sugiyama, S. Nishimura, T. Ozaki, S. Asamizu, H. Onaka, and H. Kakeya  
*Org. Lett.*, Vol. 17, 1918-1921 (2015).
4. 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).
5. Genome Mining for Sesterterpenes Using Bifunctional Terpene Synthases Reveals a Unified Intermediate of Di/Sesterterpenes  
Y. Ye, A. Minami, A. Mandi, C. W. Liu, T. Taniguchi, T. Kuzuyama, K. Monde, K. Gomi, and H. Oikawa  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 137, 11846-11853 (2015).
6. Biosynthetic Study on Antihypercholesterolemic Agent Phomoidride: General Biogenesis of Fungal Dimeric Anhydrides  
R. Fujii, Y. Matsu, A. Minami, S. Nagamine, I. Takeuchi, K. Gomi, and H. Oikawa  
*Org. Lett.*, Vol. 17, 5658-5661 (2015).
7. Killing of Mycolic Acid-Containing Bacteria Aborted Induction of Antibiotic Production by *Streptomyces* in Combined-Culture  
S. Asamizu, T. Ozaki, K. Teramoto, K. Satoh, and H. Onaka  
*PLoS One*, Vol. 10, e0142372, (2015).
8. Insights into the Biosynthesis of Dehydroalanines in Goadsporin  
T. Ozaki, Y. Kurokawa, S. Hayashi, N. Oku, S. Asamizu, Y. Igarashi, and H. Onaka  
*ChemBioChem*, Vol. 17, 218-223 (2016).
9. Catalytic Asymmetric Synthesis of the Common Amino Acid Component in the Biosynthesis of Tetrahydroisoquinoline Alkaloids  
R. Tanifuji, H. Oguri, K. Koketsu, Y. Yoshinaga, A. Minami, and H. Oikawa  
*Tetrahedron Lett.*, Vol. 57, 623-626 (2016).

10. Reconstitution of Biosynthetic Machinery of Fungal Polyketides: Unexpected Oxidations of Biosynthetic Intermediates by Expression Host  
R. Fujii, T. Ugai, H. Ichinose, M. Hatakeyama, T. Kosaki, K. Gomi, I. Fujii, A. Minami, and H. Oikawa  
*Biosci. Biotechnol. Biochem.*, Vol. 80, 426-431 (2016).
11. Multiple Oxidative Modifications in the Ophiobolin Biosynthesis: P450 Oxidations Found in Genome Mining  
K. Narita, R. Chiba, A. Minami, M. Kodama, I. Fujii, K. Gomi, and H. Oikawa  
*Org. Lett.*, Vol.18, 1980-1983 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. Minimum Information about a Biosynthetic Gene cluster  
M. H. Medema, R. Kottmann, P. Yilmaz, M. Cummings, J. B. Biggins, K. Blin, I. de Bruijn, Y. H. Chooi, J. Claesen, R. C. Coates, P. Cruz-Morales, S. Duddela, S. Dusterhus, D. J. Edwards, D. P. Fewer, N. Garg, C. Geiger, J. P. Gomez-Escribano, A. Greule, M. Hadjithomas, A. S. Haines, E. J. N. Helfrich, M. L. Hillwig, K. Ishida, A. C. Jones, C. S. Jones, K. Jungmann, C. Kegler, H. U. Kim, P. Kotter, D. Krug, J. Masschelein, A. V. Melnik, S. M. Mantovani, E. A. Monroe, M. Moore, N. Moss, H. W. Nutzmann, G. H. Pan, A. Pati, D. Petras, F. J. Reen, F. Rosconi, Z. Rui, Z. H. Tian, N. J. Tobias, Y. Tsunematsu, P. Wiemann, E. Wyckoff, X. H. Yan, G. Yim, F. G. Yu, Y. C. Xie, B. Aigle, A. K. Apel, C. J. Balibar, E. P. Balskus, F. Barona-Gomez, A. Bechthold, H. B. Bode, R. Borriss, S. F. Brady, A. A. Brakhage, P. Caffrey, Y. Q. Cheng, J. Clardy, R. J. Cox, R. De Mot, S. Donadio, M. S. Donia, W. A. van der Donk, P. C. Dorrestein, S. Doyle, A. J. M. Driessen, M. Ehling-Schulz, K. D. Entian, M. A. Fischbach, L. Gerwick, W. H. Gerwick, H. Gross, B. Gust, C. Hertweck, M. Hofte, S. E. Jensen, J. H. Ju, L. Katz, L. Kaysser, J. L. Klassen, N. P. Keller, J. Kormanec, O. P. Kuipers, T. Kuzuyama, N. C. Kyrpides, H. J. Kwon, S. Lautru, R. Lavigne, C. Y. Lee, B. Linquan, X. Y. Liu, W. Liu, A. Luzhetskyy, T. Mahmud, Y. Mast, C. Mendez, M. Metsa-Ketela, J. Micklefield, D. A. Mitchell, B. S. Moore, L. M. Moreira, R. Muller, B. A. Neilan, M. Nett, J. Nielsen, F. O'Gara, H. Oikawa, A. Osbourn, M. S. Osburne, B. Ostash, S. M. Payne, J. L. Pernodet, M. Petricek, J. Piel, O. Ploux, J. M. Raaijmakers, J. A. Salas, E. K. Schmitt, B. Scott, R. F. Seipke, B. Shen, D. H. Sherman, K. Sivonen, M. J. Smanski, M. Sosio, E. Stegmann, R. D. Sussmuth, K. Tahlan, C. M. Thomas, Y. Tang, A. W. Truman, M. Viaud, J. D. Walton, C. T. Walsh, T. Weber, G. P. van Wezel, B. Wilkinson, J. M. Willey, W. Wohlleben, G. D. Wright, N. Ziemert, C. S. Zhang, S. B. Zotchev, R. Breitling, E. Takano, and F. O. Glockner  
*Nat. Chem. Biol.*, Vol. 11, 625-631 (2015).
2. 麹菌異種発現系を利用した糸状菌由来天然物の生産  
南篤志, 劉成偉, 及川英秋  
*バイオサイエンスとインダストリー*, Vol. 73, 467-470 (2015).
3. Total Biosynthesis of Fungal Indole Diterpenes Using Cell Factories  
A. Minami, C. W. Liu, and H. Oikawa  
*Heterocycles*, Vol. 92, 397-421 (2016).

4. Nature's Strategy for Catalyzing Diels-Alder Reaction  
H. Oikawa  
*Cell Chem. Biol.*, Vol.23, 429-430 (2016).

#### D. 招待講演

1. 生合成マシナリー再構築法による糸状菌天然物の全生合成  
及川英秋  
*天然有機化合物の生合成研究～新潟ミニシンポジウム～*, 2015.5.22, 新潟市.
2. Total Biosynthetic Study of Bioactive Fungal Natural Products: Pathway Elucidation and Genome Mining  
Hideaki Oikawa  
*Pacificchem2015*, 2015.12.18, Honolulu, USA.
3. Study on the Enzymatic Construction of Polycyclopropane Skeleton in Jawsamycin Biosynthesis  
Atsushi Minami, Tomoshige Hiratsuka, and Hideaki Oikawa  
*Pacificchem2015*, 2015.12.18, Honolulu, USA.
4. Novel Enzymatic Reaction Mechanism Found in Biosynthesis of Natural Products  
Hideaki Oikawa  
*Pacificchem2015*, 2015.12.19, Honolulu, USA.
5. Total Biosynthesis of Microbial Natural Products  
Hideaki Oikawa  
*The 8<sup>th</sup> Takeda Science Foundation Symposium on PharmaSciences: Biomolecule-Based Medicinal Science: Featuring Mid-Size Drugs*, 2016.1.21-22, Osaka.
6. ゲノム情報を用いた生合成マシナリー再構築法による天然物合成  
及川英秋  
*新化学技術推進協会ライフサイエンス技術部会・反応部会講演会*, 2016.2.1, 東京都.
7. 微生物由来の生合成酵素アッセンブリーラインを活用した生物活性天然物の合成  
南篤志  
*日本化学会第96春季年会*, 2016.3.25, 京田辺市.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

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

挑戦的萌芽研究（代表）：

「糸状菌由来チトクローム P450 の収束型ライブラリーの構築と新機能の探索」

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」

ノーステック財団 若手研究人材・ネットワーク育成補助金（代表）：

「麹菌異種発現システムを利用した天然物生産」

尾崎 太郎

若手研究(B)（代表）：

「ゴードスポリン作用機構の解明と新規類縁体の創製」

## F. 受賞関係

南 篤志

日本化学会第 65 回進歩賞（2016.3.26）

「微生物由来の生合成酵素アッセンブリーラインを活用した生物活性天然物の合成」

成田 興司

日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会 優秀講演賞（2015.7.18）

「麹菌発現系を利用した抗腫瘍性物質 ophiobolin 類の全生合成研究」

The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium Poster Award（2016.2.23）

「Study on Mechanisms of Multiple Oxidative Modifications in the Ophiobolin Biosynthesis」

# 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  
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 ファミリーホスファターゼ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、また、飢餓ストレス応答における p53 の機能解析、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 の異常が多くの癌で報告されている (図)。当研究室では、新規 PPM1D 阻害剤の開発を実施しており、PPM1D 阻害剤が 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および PPM1D の機能解析における強力な分子ツールとして有効である。また、PPM1D が好中球や脂肪細胞の細胞分化および機能を制御していること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。

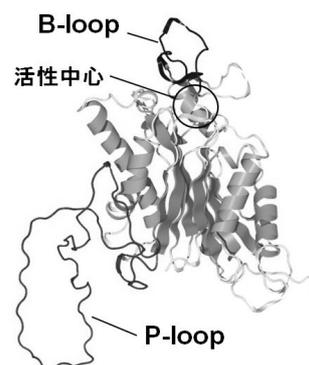


図 PPM1D 触媒ドメインのモデリング構造

## 【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. Structural and Functional Characterization of the Phosphorylation-dependent Interaction between PML and SUMO1.  
L. Cappadocia, X.H. Mascle, V. Bourdeau, S. Tremblay-Belzile, M. Chaker-Margot, M. Lussier-Price, J. Wada, and K. Sakaguchi  
*Structure*, Vol. 23, 126-138 (2015).
2. Novel Inhibitors Targeting PPM1D Phosphatase Potently Suppress Cancer Cell Proliferation.  
S. Ogasawara, Y. Kiyota, Y. Chuman, A. Kowata, F. Yoshimura, K. Tanino, R. Kamada and K. Sakaguchi.  
*Bioorg. Med. Chem.*, Vol. 23, 6246-6249 (2015).
3. Effect of C-terminal Region of Serine/Threonine Phosphatase PPM1D on its Localization.  
F. Kudoh, R. Kamada, S. Ito, Y. Kiyota, and K. Sakaguchi  
*Peptide Sci.*, Vol. 2015, 221-222 (2016).
4. Quantitative Correlation between the Protein Expression Level in *Escherichia Coli* and Thermodynamic Stability of Protein in Vitro.  
J. Wada, H. Miyazaki, R. Kamada, and K. Sakaguchi  
*Chem. Lett.*, Vol. 45, 185-187 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 特集：プロテインホスファターゼの最先端：制御機構から医療まで  
がん原遺伝子産物 PPM1D の細胞がん化機構および創薬を指向した阻害剤  
鎌田 瑠泉, 中馬 吉郎, 小境 夕紀, 坂口 和靖  
*生化学*, Vol. 87, 531-538 (2015).

## D. 招待講演

1. Inhibitors of Proto-oncoprotein PPM1D Phosphatase as Anticancer Agents  
K. Sakaguchi  
*the 11th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium*, 2015.10.16-18, Nanjing (China).
2. Oncogenic phosphatase PPM1D: Role in carcinogenesis and its inhibitors  
K. Sakaguchi  
*Biochemistry and Molecular Biology 2015*, 2015.12.1-4, Kobe (Japan).
3. Tetramerization Domain of Tumor Suppressor Protein p53: Evolution, Mutation and Application  
K. Sakaguchi  
*The 7th International Peptide Symposium*, 2015.12.9-11, Biopolis (Syngapore).
4. 脂肪細胞における p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D 阻害剤の脂肪滴形成抑制効果  
鎌田 瑠泉, 木村 望, 小笠原 紗里, 工藤 風樹, 清田 雄平, 坂口 和靖  
*第7回プロテインホスファターゼ研究会学術集会*, 2016.1.29, OKazaki (Japan).

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

坂口 和靖

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「配位金属制御に基づく新規な基質トラッピング法による癌抑制ホスファターゼ標的の探索」

小笠原 慎治

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「色彩を感知し自ら内部に非対称性を生み出すアマーバロボットの創出」

和田 隼弥

平成27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

鎌田 瑠泉

日本ペプチド学会 第7回IPS Travel Award (2015.11.13)

工藤 風樹

第52回日本生化学会北海道支部例会 優秀ポスター賞 (2015.7.17)

「PPM1Dホスファターゼ阻害剤の急性骨髄性白血病細胞株HL-60分化に対する効果」

中山 絵美里

第52回日本生化学会北海道支部例会 優秀ポスター賞 (2015.7.17)

「癌抑制タンパク質p53の転写調節を経時的に定量可能な新規シングルセル解析系の開発」

清田 雄平

Frontier Chemistry Center the 4th International Symposium Poster Award (2016.2.24)

「Novel Inhibitors Specific for PPM1D Repress Breast Cancer Cell Proliferation」

# 生物有機化学研究室

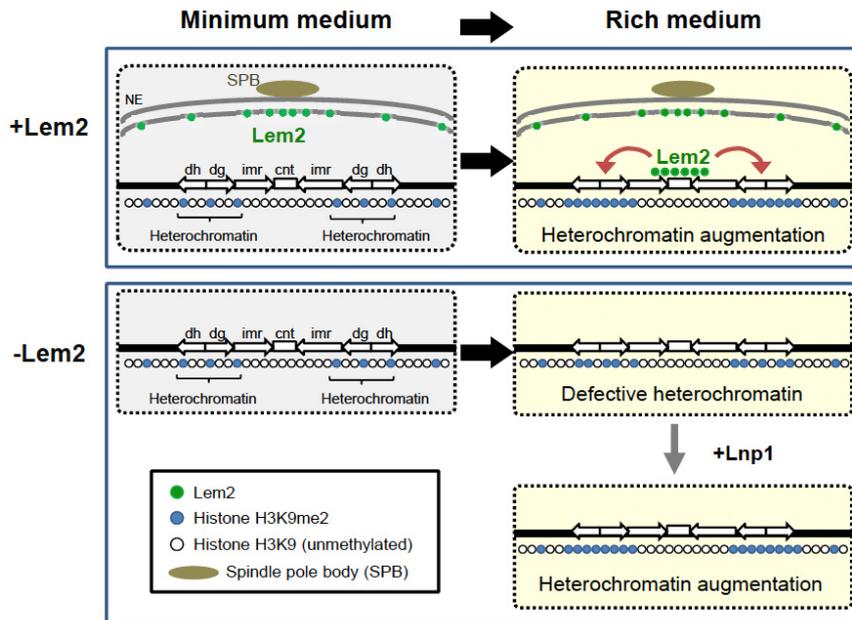
(現教員)

教授 村上 洋太  
 准教授 高橋 正行  
 助教 高畑 信也

(研究概要)

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

【ヘテロクロマチンの形成と機能制御】 ヘテロクロマチン構造は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。ヘテロクロマチンは真核細胞では核膜内側に存在するが、その機能的意義は明らかでない。我々は大阪大学平岡泰博士との共同研究により、核膜タンパク質 Lem2 が栄養環境変化によるヘテロクロマチン制御に関与する事を見出した (Genes to Cells, in press; 図)。近年、環境によるエピジェネティックな細胞応答に注目が集まっているが、その問題を解く一つの鍵になる発見と考えている。



【細胞形態の変化と維持の分子機構】 ミオシン IIA とミオシン IIB がそれぞれ異なる stress fiber の形成 (IIA は transverse arc、IIB は ventral stress fiber) に重要な役割を果たすことを見いだした。

## A. 原著論文

1. Characterization of myosin II regulatory light chain isoforms in HeLa cells  
T. Kondo, M. Okada, K. Kunihiro, M. Takahashi, Y. Yaoita, H. Hosoya, and K. Hamao  
*Cytoskeleton*, Vol. 72, 609-620 (2015).
2. Histone H3K36 trimethylation is essential for multiple silencing mechanisms in fission yeast  
S. Suzuki, H. Kato, Y. Suzuki, Y. Chikashige, Y. Hiraoka, H. Kimura, K. Nagao, C. Obuse, S. Takahata, and Y. Murakami  
*Nucleic Acids Res.*, Vol. 44, 4147-4162 (2016).

## D. 招待講演

1. A jmjC-domain containing putative histone demethylase, Epe1 protects epigenome against aberrant heterochromatin formation  
Yota Murakami  
*The 40<sup>th</sup> Naito Conference “Epigenetics-From histone code to Therapeutic Strategy”*, 2015.9.16, Sapporo, Japan.
2. ヘテロクロマチンタンパク質 HP1 と結合する FACT の相互作用領域の解析  
高畑信也, 大沼葵, 村上洋太  
第38回日本分子生物学会年会 (ワークショップ), 2015.12.1-4, 神戸市.
3. エピゲノムの「ゆらぎ」の制御機構  
村上洋太  
国際高等研究所研究プロジェクト「クロマチン・デコーディング」第3回研究会, 2015.12.19, 精華町.
4. 正常ヒト胎児肺繊維芽細胞の方向持続的な遊走においてミオシンIIAとIIBは異なる役割を担う  
倉賀野正弘, 村上洋太, 高橋正行  
第67回日本細胞生物学会大会 (ワークショップ), 2015.6.30-7.2, 東京都江戸川区.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

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」

新学術領域研究（代表）：

「HP1 と FACT の共役によるグローバルな転写制御機構」

## F. 受賞関係

梶谷 卓也

第 52 回日本生化学会北海道支部例会 優秀講演賞 (2015. 7. 17)

「RNAPII-CTD Ser7のリン酸化は新生non-coding RNAのクロマチン結合を安定化させることでヘテロクロマチン構造の形成、維持を行う」

反田 真登

第 40 回内藤コンファレンス “Epigenetics-From Histone Code to Therapeutic Strategy”

優秀ポスター賞 (2015. 9. 15-18)

「A jmjC-containing protein Epe1 prevents ectopic heterochromatin formation to suppress variegation」

# 触媒科学研究所 物質変換研究部門

(現教員)

教授 福岡 淳

准教授 中島 清隆 (2015年4月着任)

助教 小林 広和

(旧職員)

准教授 原 賢二 (2015年3月転出、現 東京工科大学工学部応用化学科 教授)

我々は、固体触媒の分子設計と再生可能エネルギー・資源のための触媒反応開発に取り組んでいる。2015年度の主な成果を下記に示す。

## 【木質系バイオマスから化学品原料を作る研究】

セルロース・ヘミセルロースを含有する木質バイオマスを加水分解して単糖を効率的に合成することは、次世代バイオリファイナリーの最重要課題である。我々は、カルボン酸などの弱酸点を持つ炭素材料が触媒となることを見出しており、その炭素触媒が糖の原料となる木から合成できることを報告した。具体的には、ユーカリの粉末を空気によって 300 °C で酸化すると、弱酸性の官能基を多く持つ炭素が得られる。

この炭素をこの触媒とユーカリの粉末を混合粉碎処理し、弱酸性の水溶液中で加熱撹拌すると、ユーカリの加水分解が進行してグルコースが 80 %、キシロースが 90%の収率で得られた (図 1)。原料由来の残渣と触媒の混合物を同様に空気酸化すると活性な炭素触媒が合成でき、この炭素触媒が繰り返し安定に使用できることが大きな特徴である。



図1 ユーカリを利用した循環型糖化プロセス

エンジニアリングプラスチックのモノマーであるイソソルビドは、グルコースを水素化して得られる糖アルコールのソルビトールを更に硫酸で脱水して合成されている。我々は、硫酸に替わる固体触媒として分子サイズのマイクロ細孔をもつベータ型ゼオライトが有効であることを見出した。このゼオライトの触媒活性は、脱水反応に活性な活性サイト(プロトン酸)の量と、脱水で生成した水を排除する疎水環境の両方が必要なことを明らかにした。

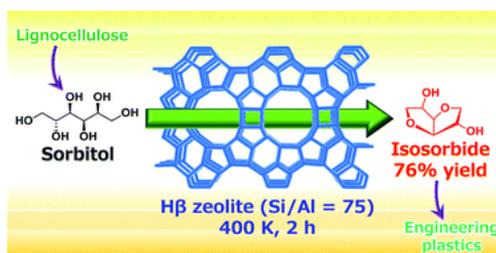


図2 ベータ型ゼオライトによるイソソルビド合成

## 【メソポーラスシリカ担持白金触媒の酸化性能を利用した冷蔵庫触媒】

我々の身の回りにある野菜や果物など様々な植物から放出されるエチレンは、微量ではありながらも野菜、果物、花の熟成を進める作用をもつため、効率的な除去方法の開発が求められている。我々は、メソポーラスシリカ上に担持した数 nm の白金微粒子が低温におけるエチレンの酸化除去において優れた能力を有することを見出した (図 3)。

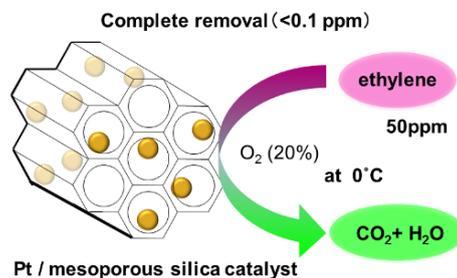


図3 メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温酸化除去

本触媒は 50 ppm の低濃度エチレンを 0 °C においても完全に除去することが可能であり、日立アプライアンス株式会社から発売される新型家庭用冷蔵庫 (2015 年モデル) に搭載された。

## A. 原著論文

1. Sulfuric Acid-Catalyzed Dehydration of Sorbitol: Mechanistic Study on Preferential Formation of 1,4-Sorbitan  
M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Shrotri, K. Hara, S. Ito, A. Fukuoka  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 88, 996-1002 (2015).
2. Recent Progress in the Development of Solid Catalysts for Biomass Conversion into High Value-added Chemicals  
M. Hara, K. Nakajima, K. Kamata  
*Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 16 034903 (2015).
3. Transesterification of Triolein over Hydrophobic Microporous Carbon with SO<sub>3</sub>H Groups  
K. Fukuhara, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara  
*ChemCatChem*, Vol. 7, 3945-3950 (2015).
4. Formation of 5-(Hydroxymethyl)furfural by Stepwise Dehydration over TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites  
R. Noma, K. Nakajima, K. Kamata, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 17117-17125 (2015).
5. Synergy of Vicinal Oxygenated Groups of Catalysts for Hydrolysis of Cellulosic Molecules  
H. Kobayashi, M. Yabushita, J. Hasegawa, A. Fukuoka  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 20993-20999 (2015).
6. Long-Chain Glucan Adsorption and Depolymerization in Zeolite-Templated Carbon Catalysts  
P.-W. Chung, M. Yabushita, A.T. To, Y.J. Bae, J. Jankolovits, H. Kobayashi, A. Fukuoka, A. Katz  
*ACS Catal.*, Vol. 5, 6422-6425 (2015).
7. Ruthenium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application for Selective Oxidation of Alkanes  
N. Ishito, H. Kobayashi, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, K. Hara, A. Fukuoka  
*Chem. Eur. J.*, Vol. 21, 15564-15569 (2015).
8. Catalytic Depolymerization of Chitin with Retention of *N*-Acetyl Group  
M. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka  
*ChemSusChem*, Vol. 8, 3760-3763 (2015).
9. Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO<sub>2</sub> for Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) Reduction  
T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, H. Hara  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 26540-26546 (2015).
10. Hydrolysis of woody biomass by biomass-derived reusable heterogeneous catalyst  
H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Shrotri, K. Techikawara, A. Fukuoka  
*Chem. Sci.*, Vol. 7, 692-696 (2016).

11. Kinetic Behavior of Catalytic Active Sites Connected with a Conducting Surface through Various Electronic Coupling  
S. Sato, K. Namba, K. Hara, A. Fukuoka, K. Murakoshi, K. Uosaki, K. Ikeda  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, 2159-2165 (2016).
12. Mechanochemical Synthesis of a Carboxylated Carbon Catalyst and Its Application in Cellulose Hydrolysis  
A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka  
*ChemCatChem*, Vol. 8, 1059-1064 (2016).
13. A Combined Catalyst of Pt Nanoparticles and TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites for One-Pot Conversion of Glycerol to Lactic Acid  
T. Komanoya, A. Suzuki, K. Nakajima, M. Kitano, K. Kamata, M. Hara  
*ChemCatChem*, Vol. 8, 1094-1099 (2016).
14. Selective synthesis of carbon monoxide via formates in reverse water-gas shift reaction over alumina-supported gold catalyst  
N. Ishito, K. Hara, K. Nakajima, A. Fukuoka  
*J. Energy Chem.*, Vol. 25, 306-310 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. メソポーラスシリカ担持白金触媒による低温エチレン分解  
中島 清隆, 福岡 淳  
*ゼオライト学会誌*, Vol. 32, pp. 113-121 (2015).
2. 固体ルイス酸による水中バイオマス変換—植物から必須化学品原料の創生—  
中島 清隆  
*化学と工業*, Vol. 68, pp. 951-952 (2015).

## C. 著書

1. A. Supported Metal Catalysts for Green Reactions  
K. Hara, H. Kobayashi, T. Komanoya, S.-J. Huang, M. Pruski, A. Fukuoka  
*Heterogeneous Catalysis for Today's Challenges*, Royal Society of Chemistry, chapter 3, pp. 61-76 (2015).
2. Depolymerization of Cellulosic Biomass Catalyzed by Activated Carbons  
H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka  
*Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I*, Springer-Verlag Singapore, chapter 2, pp. 15-26 (2015).
3. メソ多孔性酸塩基触媒  
中島 清隆, 福岡 淳

ナノ空間ハンドブック～ナノ多孔性材料, ナノ層状物質等が切り開く新たな応用展開～,  
第1章, 第3節, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京, (2016)

#### D. 招待講演

1. 固体酸化物の水中ルイス酸性質を利用した糖変換反応  
中島 清隆  
第361回触媒化学研究センターコロキウム, 2015.4.8, 札幌市.
2. Catalytic conversion of cellulose to chemicals  
H. Kobayashi, A. Fukuoka  
15<sup>th</sup> ROC-Japan Joint Symposium on Catalysis, 2015.4.21, Kaohsiung, Taiwan.
3. A study on depolymerization of cellulosic biomass by solid catalysts  
A. Fukuoka  
7<sup>th</sup> International Conference on Green and Sustainable Chemistry and 4<sup>th</sup> JACI/GSC Symposium,  
2015.7.8, Tokyo, Japan.
4. 固体触媒によるセルロース系バイオマスの化学変換  
福岡 淳  
太陽光を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成, 第5回  
公開発表会, 2015.7.11, 横浜市.
5. 配位不飽和チタン種の水中ルイス酸性質と糖変換反応への応用  
中島 清隆  
触媒学会北海道支部第55回オーロラセミナー, 2015.7.26, 雨竜郡沼田町.
6. 水中で機能する固体ルイス酸の開発と糖変換反応への応用  
中島 清隆  
第116回触媒討論会, 奨励賞受賞講演, 2015.9.17, 津市.
7. 固体触媒によるセルロース分解の研究  
福岡 淳  
第116回触媒討論会, 触媒学会賞受賞講演, 2015.9.17, 津市.
8. Refrigerator Catalyst: Low-temperature Oxidation of Ethylene by Platinum Supported on Mesoporous  
Silica  
A. Fukuoka  
1<sup>st</sup> International Symposium of Institute for Catalysis, 2015.10.13-15, Sapporo, Japan.
9. Catalytic conversion of inedible biomass,  
H. Kobayashi, A. Fukuoka  
45<sup>th</sup> Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI (International Session), 2015/11/5, Nagoya,  
Japan.

10. 多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵  
福岡 淳  
第31回ゼオライト研究発表会, 特別講演, 2015.11.26, 鳥取市.
11. 水中で機能する固体ルイス酸の開発と糖変換反応への応用  
中島 清隆  
平成27年度触媒学会・触媒工業協会交流サロン, 2015.12.11, 東京都千代田区.
12. Hydrolysis of woody biomass by enzyme-mimicking carbon catalyst  
A. Fukuoka, H. Kobayashi  
*The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015)*,  
2015.12.15-20, Honolulu, Hawaii, USA.
13. 北海道大学が開発した新プラチナ触媒  
福岡 淳  
触媒資源化協会第227回月例会, 2016.2.4, 東京都千代田区.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

福岡 淳

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

「新規高性能触媒の開発と流通式反応の適用およびグリニンの回収・利用」

中島 清隆

若手研究 A (代表) :

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

科学技術振興機構・戦略的国際共同研究プログラム, 日本-EU 共同研究 (分担) :

「バイオマス変換反応のための普遍元素触媒」

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

「非可食バイオマスからカルボン酸およびアルコール類の高効率合成」

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

「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」

小林 広和

若手研究 (A) :

「固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー」

## F. 受賞関係

小林 広和

平成 27 年度北海道大学研究総長賞 奨励賞 (2016.2.3)

横山 春香

Poster Award, ZMPC2015 (2015.7.2)

「Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over Zeolite Catalysts」

福岡 淳

GSC 賞文部科学大臣賞, 新化学技術推進協会 (2015.7.7)

「固体触媒によるセルロース系バイオマス分解の先導的研究」

横谷 卓郎

最優秀ポスター賞, 触媒学会北海道支部第 55 回オーロラセミナー (2015.7.27)

「Pt/mesoporous silica 触媒による低温エチレン酸化」

藪下 瑞帆

Springer Theses Prize, Springer Science+Business Media (2015.8.5)

「A Study on Catalytic Conversion of Non - Food Biomass into Chemicals: Fusion of Chemical Sciences and Engineering」

## 触媒科学研究所 高分子機能科学研究室

(現教員)

教授 中野 環  
准教授 小山 靖人  
助教 吉満 隼人

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

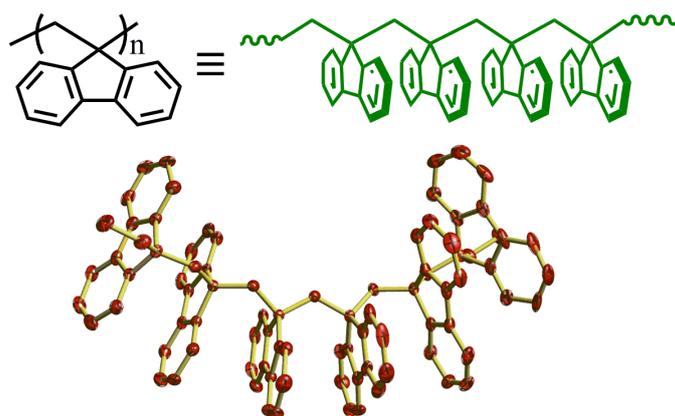


Figure 1. Structure of poly(dibenzofulvene), the first  $\pi$ -stacked vinyl polymer.

## A. 原著論文

1. A High Triplet-Energy Polymer: Synthesis and Photo-Physical Properties of a  $\pi$ -Stacked Vinyl Polymer Having Xanthone Moiety in the Side Chain  
H. Sugino, Y. Koyama, and T. Nakano  
*RSC Advances*, Vol. 5, 21310–21315 (2015).
2. Chiral Polyurethane Synthesis Leading to  $\pi$ -Stacked 2/1-Helical Polymer and Cyclic Compounds  
P. G. Gudeangadi, T. Sakamoto, Y. Shichibu, K. Konishi, and T. Nakano  
*ACS Macro Lett.*, Vol. 4, 901–906 (2015).
3. Synthesis of poly(1,10-phenanthroline-5,6-diyl)s Having a  $\pi$ -Stacked, Helical conformation  
W. Yang and T. Nakano  
*Chem. Commun.*, Vol. 51, 17269–17272 (2015).
4. Right-handed 2/1 Helical Arrangement of Benzene Molecules in Cholic Acid Crystal Established by Experimental and Theoretical Circular Dichroism Spectroscopy  
H. Wang, A. Pietropaolo, W. Wang, C.-Y. Chou, I. Hisaki, N. Tohnai, M. Miyata, and T. Nakano  
*RSC Advances*, Vol. 5, 101110–101114 (2015).
5. Chirality Induction Using Circularly Polarized Light to a Branched Oligofluorene Derivative in the Presence of Achiral Aid Molecule  
Y. Wang, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, and T. Nakano  
*Chem. Commun.*, Vol. 52, 1919–1922 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. Polymer Education in Japan  
T. Nakano  
*Macromol. Symp.* Vol. 355, 61–67 (2015).
2. 光がつくる物質のキラリティー:円偏光によるらせん高分子合成  
中野 環、王 ヤン、吉満 隼人  
*化学*, Vol. 70, 66-67 (2015).

## C. 著書

1. らせんの不斉内孔を利用する光学活性元素ブロックの創製  
小山 靖人, 中野 環  
*元素ブロック高分子材料*, 中條善樹編, pp 158-165, 株式会社シーエムシー出版, 東京 (2015).

## D. 招待講演

1. Chirality Induction to Conjugated and Vinyl Polymers and Small Molecules by Circularly Polarized Light  
Tamaki Nakano  
*MSA International Symposium on Organic Chemistry (ISOC) 2015*, September 21-23, 2015, Putra World Trade Center, Kuala Lumpur, Malaysia.
2. 円偏光を用いたキラル物質合成：高分子と低分子の不斉構造制御  
中野 環  
私大戦略的研究基盤形成支援事業「太陽光エネルギープロジェクト」講演会, August 25, 2015, 近畿大学, 東大阪市.
3. Stereo-controlled Polymers: Chiral structure regulation in the ground and excited states  
Tamaki Nakano  
First International Symposium of Institute for Catalysis -Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society-, October 13-14, 2015, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
4. Switchable Chirality Induction to Polymers and Small Molecules Using Circularly Polarized Light  
Tamaki Nakano  
MSE Special Lecture, October 26, 2015, Cornell University, Ithaca, New York.
5. Structural Control and Switching of Chiral Polymers Using Light  
Tamaki Nakano  
EMN Meeting on Polymer: Energy Materials and Nanotechnology, January 12-15, Eaton Hotel, Kowloon, Hong Kong, China.
6. Synthesis and Properties of Modified Amylose Containing Alkyl Spacer at a Regular Interval in the Main Chain  
Y. Koyama, T. Nakano  
Spring Meeting of the Polymer Society of Korea, April 8-10, 2015, Daejeon, Korea.
7. 主鎖にスペーサー構造を有する構造改変アミロースの合成と特異なゲスト包接挙動  
小山 靖人  
文部科学省科学研究費新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第7回公開シンポジウム, January 29, 2016, 東京.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

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」

先導的物質変換領域 (JST ACT-Cプログラム) 「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) :  
「インターロック触媒を用いる高選択的高効率物質変換」

# 触媒科学研究所 触媒理論研究部門

(現教員)

教授 長谷川 淳也

准教授 中山 哲

助教 中谷 直輝

(研究概要)

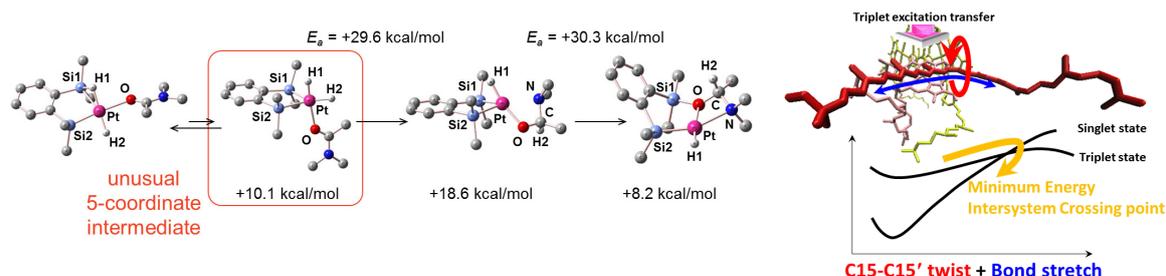
電子状態, 分子構造, 動力学など多面的な複雑性に由来する触媒原理を明らかにするために, 複雑な電子構造を高い精度で記述する電子理論, 複雑な構造を持つ分子系を計算するための QM/MM 法, 化学反応の動態を明らかにする AIMD 法, 熱的な分子構造揺らぎを考慮する統計力学的解析手法などの開発と触媒反応への応用に取り組んでいる. 2015 年度の主な成果は以下のとおりである.

## 【近接する 2 つの Si-H 基の共同効果に関する理論的研究】

九州大学永島グループとの共同研究を実施し, 近接した Si-H 基を持つヒドロシランを用いた場合, これまで報告例が少ない白金触媒によるアミド還元が進行する原因を解明した. 密度汎関数法を用いた反応解析の結果, 特異な 5 配位中間体を経る Chalk-Harrod 機構の経路を明らかにし, 反応全体の活性障壁は 30.3 kcal/mol と見積もられた. 2 つの Si-H 基があることでトランス効果により Pt-H 結合が活性化され, 反応の推進力となるためである. (論文 12)

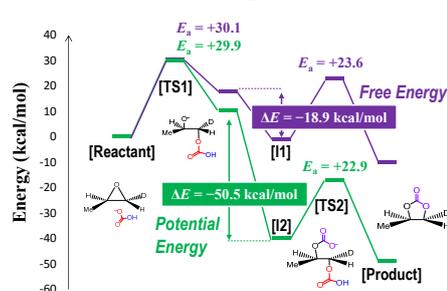
## 【光合成反応中心における三重項励起カロテノイドの熱緩和過程】

光合成反応中心に存在するカロテノイドを取り上げ, 分子損傷の原因となる三重項状態が一重項基底状態に緩和する経路についてについて研究した. C-C 結合の回転を反応座標にとり, DFT を用いてポテンシャル面を計算したところ, 三重項状態と一重項状態は二面角  $77^\circ$  付近で交差した. 次に交差シーム上のエネルギー極小点 (MEISC 点) を計算したところ, 二面角が  $58^\circ$  付近で MEISC 点が見出された. 共役炭素鎖の結合長交替を詳細に調べた結果, MEISC 点では一重項状態のエネルギーが不安定になる結合長パターンに構造変化するため, 二つのスピン状態間のエネルギー差が効果的に小さくなることが明らかになった. (論文 10)



## 【第四級アンモニウムヒドロキシド触媒を用いた二酸化炭素固定のメカニズム】

テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) を用いた反応について密度汎関数法を用いて検討し, 主要反応経路を特定した. (論文 4) また, これらの触媒は大きく柔らかな構造を持つため, 反応物や中間体に複数の安定構造が存在する. 反応における統計熱力学的な解析を行うために, 分子動力学法を用いた自由エネルギープロファイルを作成した. 自由エネルギー計算は bluemoon ensemble 法を用いた. 各反応ステップにおけるエントロピーの寄与も算出し, 統計的な解析手法の有用性を示した.



## A. 原著論文

1. 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).
2. Quantum Mechanical Molecular Interactions for Calculating the Excitation Energy in Molecular Environments: A First-Order Interacting Space Approach  
J. Hasegawa, K. Yanai and K. Ishimura  
*ChemPhysChem*, Vol.16, 305–311 (2015).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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 (2015).
7. 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).
8. 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).
9. Meso-Dibenzoporphycene has a Large Bathochromic Shift and a Porphycene Framework with an Unusual cis Tautomeric Form  
K. Oohora, A. Ogawa, T. Fukuda, A. Onoda, J. Hasegawa and T. Hayashi  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.127, 6325–6328 (2015).

10. Energy dissipative photoprotective mechanism of carotenoid spheroidene from the photoreaction center of purple bacteria *Rhodobacter sphaeroides*  
S. Arulmozhiraja, N. Nakatani, A. Nakayama and J. Hasegawa  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.17, 23468–23480 (2015).
11. Synergy of Vicinal Oxygenated Groups of Catalysts for Hydrolysis of Cellulosic Molecules  
H. Kobayashi, M. Yabushita, J. Hasegawa and A. Fukuoka  
*J. Phys. Chem. C*, Vol.119, 20993–20999 (2015).
12. Platinum-catalyzed reduction of amides with hydrosilanes bearing dual Si–H groups: a theoretical study of the reaction mechanism  
N. Nakatani, J. Hasegawa, Y. Sunada and H. Nagashima  
*Dalton Trans.*, Vol.44, 19344–19356 (2015).
13. Total synthesis of palau’amine  
K. Namba, K. Takeuchi, Y. Kaihara, M. Oda, A. Nakayama, A. Nakayama, M. Yoshida, K. Tanino.  
*Nature Commun.*, Vol.6, 8731 (2015).
14. Electronic spectra of azaindole and its excited state mixing: A symmetry-adapted cluster configuration interaction study  
S. Arulmozhiraja, M.L. Coote and J.Hasegawa  
*J. Chem. Phys.*, Vol.143, 204304 (2015).
15. Facile Synthesis of 1,4-Bis(diaryl)-1,3-butadiynes Bearing Two Amino Moieties by Electrochemical Reaction-Site Switching, and Their Solvatochromic Fluorescence  
N. Kamimoto, N. Nakamura, A. Tsutsumi, H. Mandai, K. Mitsudo, A. Wakamiya, Y. Murata, J. Hasegawa and S. Suga  
*Asian J. Org. Chem.*, Vol. 5, 373–379 (2016).

#### D. 招待講演

1. Excite-State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Bases  
Akira Nakayama  
*The 15th ICQC Satellite Meeting, “Recent Advances in Quantum Dynamics and Thermodynamics of Complex Systems”*, 2015.6.4-7, Beijing, China.
2. Transition State of Spin-State Crossing Reactions  
Jun-ya. Hasegawa  
*19th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE19)*, 2015.6.17-19 Thailand.
3. Computational Study of Excited-State Relaxation Dynamics of Pyrimidine Bases  
Akira Nakayama  
*The International Conference on Theoretical and High-Performance Computational Chemistry (ICT-HPCC15)*, 2015.9. 26-29, Qingdao, China.

4. Excited states and molecular interactions in photofunctional proteins  
Jun-ya Hasegawa  
*Computational Approaches for the Study of Chemical and Biological Systems*, 2015.11.23, Madrid, Spain.
5. Theoretical Study of CO<sub>2</sub> Fixation by a Bifunctional Porphyrin Catalyst  
Jun-ya Hasegawa  
*ICIQ-FIFC Spain-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry of Comple Systems*, 2015.11.25-27, Catalonia, Spain.
6. DMRG and Matrix Product States  
Naoki Nakatani  
*Asian Winter School in Quantum Chemistry*, 2015.12.7-11, Hong Kong, China.
7. CO<sub>2</sub> fixation mechanism of bifunctional porphyrin catalyst: a theoretical study  
Jun-ya Hasegawa  
*PACIFICHEM 2015, Symposium (#277), Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research*, 2015.12.15-20, Honolulu, HI.
8. Vibrational spectroscopy of noble-gas compounds in matrix environments: a hybrid quantum-classical simulation  
Akira Nakayama  
*PACIFICHEM 2015, Symposium (#199), Recent Progress in Matrix Isolation Species*, 2015.12.15-20, Honolulu, HI.
9. QC-DMRG Algorithm on the Tree Tensor Network States  
Naoki Nakatani  
*The 75th Okazaki Conference Tensor Network States: Algorithms and Applications*, 2016.1.11-14, Okazaki, Japan.
10. 第一原理シミュレーションによる抵抗変化型メモリの動作機構の検討  
中山 哲  
*精密工学会超精密加工専門委員会第69回研究会「固体表面・界面における分子デバイス開発の新展開」*, 2016.1.15, 大阪市.
11. Theoretical Study of Excited States of Photosynthetic Reaction Center: Photoabsorption, electron transfer, and photoprotection  
Jun-ya Hasegawa  
*The 2016 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2016)*, 2016.2.9-12, Bangkok, Thailand.
12. 量子化学における多体相関問題と密度行列繰込み群  
中谷 直輝  
*トポロジカル物性と計算物質科学が創出する新物質科学に関する研究会*, 2016.3.8, 東京.

13. First-principles simulations of oxygen vacancy transport at the metal/metal-oxide interface  
Akira Nakayama  
ICCMSE 2016 (*Computational Chemistry*), 2016.3.17-20, Athens, Greece.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

長谷川 淳也

新学術領域研究 (研究領域提案型) (計画研究、代表) :

「生体触媒反応場の精密制御に資する理論計算手法の開発と応用」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST (主たる共同研究者) :

「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 CREST (主たる共同研究者) :

「計算化学と迅速評価法によるメタン活性化触媒物質インフォマティクス構築」

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

「理論化学計算による反応機構解明と触媒設計指針の確立」

中山 哲

基盤研究 C (代表) :

「不均一系触媒反応における熱揺らぎと溶媒効果の検討」

科学研究費助成事業・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」

中谷 直輝

基盤研究(B) (分担) (代表: 榊茂好)

「遷移金属複合系の電子状態制御と構造、物性、反応の理論的研究」、

若手研究(B) (代表) :

「遷移金属元素の内殻励起・内殻イオン化スペクトルの精密計算解析」

科学技術振興機構・科学技術人材育成のコンソーシアムの構築事業 (次世代研究者育成プログラム) :

「連携型博士研究人材総合育成システムの構築」

#### F. 受賞関係

屋内 一馬

第18回理論化学討論会 優秀ポスター賞 (2015.5.20-21)

「凝集系における分子の励起状態と分子間相互作用の理論的解析」

宮崎 玲

化学系学協会北海道支部2016年冬季研究発表会・優秀講演賞（口頭部門）（2016.1.19-20）  
「メソポーラスシリカ白金触媒によるエチレンの酸化メカニズムに関する理論的研究」

# 電子科学研究所 生体分子デバイス研究分野

(現教員)

教授 居城 邦治  
 准教授 新倉 謙一  
 准教授 松尾 保孝  
 助教 三友 秀之

(研究概要)

金属ナノ粒子は化学、物理、生物の分野で特有な機能を発現することが知られており、近年ではナノ粒子単体だけではなく、その集合体に注目が集まっている。本研究分野では、生物に見られる生体分子の高度な分子認識と自己組織化に着目し、金属ナノ粒子の表面構造を操作することで金属ナノ粒子の集合体形成の制御を行い、新奇な物理現象の発見を機能性材料や薬物送達キャリアの開発につなげることをめざしている。本年度は水ゲルの膨潤-収縮を利用した金ナノ粒子の動的なパターン制御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我々はこれまで、フッ素を含んだリガンド分子で表面修飾した金ナノ粒子を作製しキャストすることで、きれいに並んだ自己組織化フィルムを作製できることを明らかにしてきた。最近、固体基板上で作製した金ナノ粒子集積薄膜を水ゲル上に転写することに成功し、水ゲルの膨潤-収縮によりダイナミックに金ナノ粒子の間隔が変化する基材の作製に成功した。このデバイスを用いて、金ナノ粒子間距離を動的に制御してタンパク質の表面増強ラマン散乱 (SERS) を測定した結果、距離を変化させない場合よりも10倍強いシグナルが観察できた (図1)。②ナノ粒子の自己集合を制御する方法として、粒子表面を温度応答性分子で修飾する方法がある。これまで、温度応答性高分子を利用した温度依存型ナノ粒子の自己集合は報告されてきた。本研究では温度応答性の低分子 (界面活性剤) に着目し、疎水性頭部を有するヘキサレングリコールウンデカンチオールを合成し、金ナノ粒子表面を修飾することで温度応答性金ナノ粒子を作製した。我々が作製した温度応答性粒子の集合温度は、疎水性頭部および金ナノ粒子のサイズによって大きく変わることが明らかとなった (図2)。この結果は、エチレングリコール部位の構造 (自由度) により脱水和のしやすさが大きく変わったためであると考えられる。

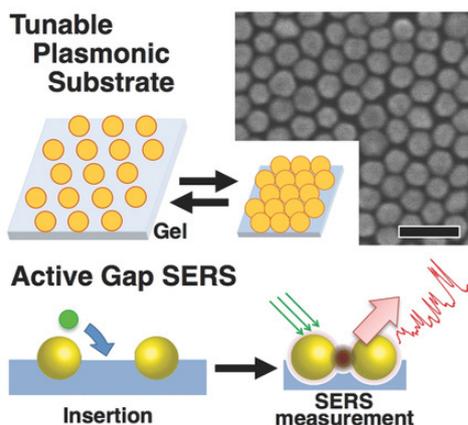


図1. 水ゲルの膨潤-収縮を利用したゲル上に固定化した金ナノ粒子集積薄膜のギャップ距離の制御とSERS測定への応用

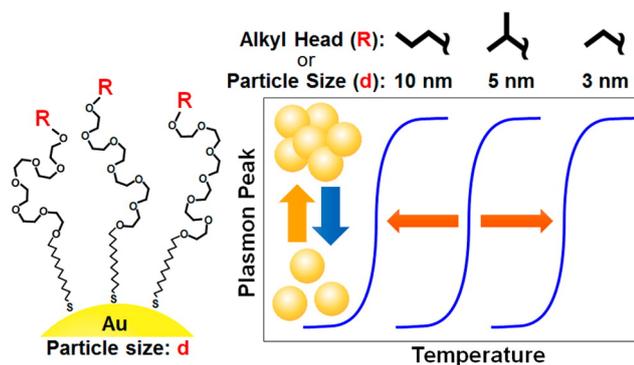


図2 表面修飾リガンドの官能基および粒子サイズに敏感な温度応答性金ナノ粒子の自己集合

## A. 原著論文

1. Noncationic Rigid and Anisotropic Coiled-Coil Proteins Exhibit Cell-Penetration Activity  
N. Nakayama, K. Hagiwara, Y. Ito, K. Ijiro, Y. Osada, and K. Sano  
*Langmuir*, Vol. 31, 8218–8223 (2015).
2. DNA-modulated photo-transformation of AgCl to silver nanoparticles: Visiting the formation mechanism  
G. Wang, H. Mitomo, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijiro  
*Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 452, 224-234 (2015).
3. Fabrication of NIR-Excitable SERS-Active Composite Particles Composed of Densely Packed Au Nanoparticles on Polymer Microparticles,  
M. Kanahara, H. Satoh, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, K. Harano, S. Okada, E. Nakamura, Y. Matsuo, and H. Yabu,  
*Particle & Particles Systems Characterization*, Vol. 32, 441-447 (2015).
4. High-yield halide-free synthesis of biocompatible Au nanoplates  
G. Wang, S. Tao, Y. Liu, L. Guo, G. Qin, K. Ijiro, M. Maeda, and Y. Yin  
*Chemical Communications*, Vol. 52, 398-401 (2016).
5. Fabrication of a Novel Cell Culture System using DNA-Grafted Substrates and Dnase  
H. Mitomo, A. Eguchi, Y. Suzuki, Y. Matsuo, K. Niikura, K. Nakazawa, and K. Ijiro  
*J. Biomed. Nanotechnol*, Vol. 12, 286-295 (2016).
6. Active Gap SERS for the Sensitive Detection of Biomacromolecules with Plasmonic Nanostructures on Hydrogels  
H. Mitomo, K. Horie, Y. Matsuo, K. Niikura, T. Tani, M. Naya, and K. Ijiro  
*Advanced Optical Materials*, Vol. 4, 259-263 (2016).
7. Yolk/Shell Assembly of Gold Nanoparticles by Size Segregation in Solution  
J. Wei, K. Niikura, T. Higuchi, T. Kimura, H. Mitomo, H. Jinnai, Y. Joti, Y. Bessho, Y. Nishino, Y. Matsuo, and K. Ijiro  
*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138, 3274–3277 (2016).
8. Silver Nanoparticle Arrays Prepared by In Situ Automatic Reduction of Silver Ions in Mussel-Inspired Block Copolymer Films  
Y. Saito, T. Higuchi, H. Jinnai, M. Hara, S. Nagano, Y. Matsuo, and H. Yabu,  
*Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 217, 726–734 (2016).
9. Dissecting the Few-Femtosecond Dephasing Time of Dipole and Quadrupole Modes in Gold Nanoparticles Using Polarized Photoemission Electron Microscopy  
Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo, and H. Misawa,  
*ACS Nano*, Vol. 10, 3835–3842 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 生体分子の集合構造体にならった金ナノ粒子の自己集合  
新倉 謙一、三友 秀之、居城 邦治  
*化学工業*, Vol. 66, 300-304 (2015).
2. 分子を超えた自己組織化:表面修飾を利用したナノ粒子集合体の形成と機能材料への展開  
三友 秀之、新倉 謙一、居城 邦治  
*高分子論文集*, Vol. 73, 147-156 (2016).

## D. 招待講演

1. タンパク質やナノ粒子の自己組織化によるナノカプセルの作製とそれらのバイオ・フォトリック応用  
居城 邦治  
第一回新しい原子分子組織化物質・材料創出に向けた光・量子ビーム応用技術調査専門委員会, 2015.5.8, 名古屋.
2. ハイドロゲルを用いたチューナブルプラズモン共鳴とラマン分光への応用  
居城 邦治  
日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会」平成26年度第1回研究会 ハイスループット材料分科会研究会 合同研究会, 2015.7.3, 新宿.
3. Nanoparticle-based biomimetic functional materials  
K. Ijiro  
*SPIE Optics + Photonics 2015*, 2015.8.9-13, San Diego, USA.
4. Metal pattern formation by using DNA brushes  
H. Mitomo, S. Nakamura, S. Suzuki, Y. Matsuo, K. Niikura, K. Ijiro  
*SPIE Optics + Photonics 2015*, 2015.8.9-3, San Diego, USA.
5. 金ナノ粒子の表面修飾によって誘起される粒子集合体形成  
新倉 謙一  
*PCXSS Workshop*, 2015.8.12, 札幌.
6. 高分子による金属ナノ構造体の制御  
三友 秀之  
2015年度 北海道高分子若手研究会, 2015.8.28-29, 札幌.
7. Polymer Network Based Tunable Plasmonic Device Using Nanoparticles  
K. Ijiro  
*Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2015*, 2015.9.2-6, Sapporo, Japan.
8. Gold Nanoparticle Vesicles and Those Sensing and Biological Applications Based on Plasmonic Properties  
K. Ijiro, J. Wei, Y. Matsuo, H. Mitomo, and K. Niikura

- KJF-ICOMEF 2015*, 2015.9.6-9, Jeju, Korea.
9. Plasmonic nanostructures based on self-assembled nanoparticles for biosensing  
K. Ijiro  
*第76回応用物理学会秋季講演会シンポジウム*, 2015.9.13-16, 名古屋.
  10. ナノ粒子を使った薬剤輸送とワクチン開発  
新倉 謙一  
*岐阜大学公開講演*, 2015.9.28, 岐阜.
  11. 高分子を利用した金属ナノ構造体の作製  
三友 秀之  
*第8回東京大学化学生命工学専攻 ChemBio ハイブリッドレクチャー*, 2015.10.3, 文京区.
  12. Hydrogel-Based Active Gap Control of Gold Nanoparticle-Assembly for Surface-Enhanced Raman Scattering Measurement of Macromolecules  
K. Ijiro  
*11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI)*, 2015.10.11-16, Qinhuangdao, China.
  13. Nanoparticle self-assembly for bio applications  
K. Ijiro  
*2015 RIES-CIS Symposium 北海道大学電子科学研究所・台湾国立交通大学合同シンポジウム*, 2015.11.6-7, 台湾.
  14. Self-assembly of nanoparticles: beyond the molecular scale  
K. Ijiro  
*The 3rd International Symposium on AMBITIOUS LEADER' PROGRAM Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Materials Science*, 2015.11.18-19, Sapporo, Japan.
  15. Self-Assembled Nanoparticles for Bio and Photonic Applications  
K. Ijiro  
*2015 RIES-RCAS Workshop*, 2015.11.24-25, Taiwan, China.
  16. Active Gap SERS for the Sensitive Detection of Biomacromolecules with Gold Nanoparticles on Hydrogels  
K. Ijiro, H. Mitomo, K. Horie, Y. Matsuo, K. Niikura  
*JOINT WORKSHOP Frontier 2015*, 2015.11.30-12.2, Sendai, Japan.
  17. Hierarchical Assembly of Plasmonic Nanoparticles by Size Segregation  
K. Niikura, H. Mitomo, K. Ijiro  
*CityU/Hokkaido University Joint Workshop*, 2015.12.10., Hong Kong, China.
  18. Surface-enhanced Raman Scattering on gold nanoparticle assembly with active gap control  
H. Mitomo, K. Horie, Y. Matsuo, K. Niikura, and K. Ijiro  
*2016 IMCE International Symposium*, 2016.1.27, Fukuoka, Japan.

19. Self-Assembled Vesicles and Monolayers Prepared by Gold Nanoparticles and their SERS Applications  
K. Ijiro  
*1st Student Winter Workshop Maison France-Japan University de Strasbourg*, 2016.3.14-15, Strasbourg, France.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

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」

挑戦的萌芽研究 (代表) :  
「ウイルスを模倣した核酸内包金ナノプレート多面体構造の構築」

キャノン財団 第5回研究助成 (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」

松尾 保孝

新学術領域研究(研究領域提案型) (分担) :  
「生物多様性を規範とする革新的材料技術」

新学術領域研究(研究領域提案型) (分担) :  
「生物規範階層ダイナミクス」

三友 秀之

公益財団法人カシオ科学振興財団 平成 27 年度研究助成 (代表) :  
「表面増強ラマン散乱による生体高分子の高感度検出を目指した柔軟に構造制御可能な金ナノ構造体の創製」

#### F. 受賞関係

居城 邦治

北海道大学平成 27 年度教育総長賞 (2016.2.3)

新倉 謙一

北海道大学平成 27 年度研究総長賞 (2016.2.3)

三友 秀之

田中貴金属記念財団 2015 年度「貴金属に関わる研究助成金」シルバー賞 (2016.3.31)

杉村 尚俊

第 64 回高分子年次大会, 優秀ポスター賞 (2015.5.29)

「ウイルスカプセルを利用した RNA 分解反応場の設計とその評価」

魏 金建

APNFO10, Best Poster Award (2015.7.10)

「Fabrication of Gold Nanoparticle Vesicles and its Plasmonic Behavior」

NMS-XI, Poster Prize (2015.10.16)

「Fabrication and Plasmonic Study of Gold Nanoparticle Vesicles」

田崎 太悠

第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 優秀ポスター賞 (2015.10.15)

「Poly(I:C)被覆金ナノ粒子のアジュバント活性における金ナノ粒子のサイズ・形状依存性評価」

松尾 保孝

第 4 回ネイチャー・インダストリー・アワード 日刊工業新聞社賞(共同受賞) (2015.12.10)

「自己組織化を利用した無反射・超撥水/超親水シリコン微細構造の作製」

# 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  
 助教 藤岡 正弥

(研究概要)

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

最近、私たちは、強磁性体/絶縁体/強磁性体から構成される強磁性トンネル接合(Fig.1(a))において、室温にて世界最高のトンネル磁気キャパシタンス (電気容量) 比 (=155%) の観測に成功しました(Fig.1(b))。また、これまで解明されていなかったトンネル磁気キャパシタンス効果のメカニズムが、デバイ-フレリッヒモデルという新たな理論計算により、初めて明らかになりました。さらに、この理論計算によると、室温にて 1000%を超えるトンネル磁気キャパシタンス比も期待できることが明らかになりました。このような研究成果は、交流スピンドイナミクスに関する新たな学術的知見を提供するとともに、次世代革新的超高性能・低消費電力メモリ素子や超高感度磁気センサーの創製に向けた新たな設計指針を導くと期待できます。

また、近年、BiS<sub>2</sub>系超伝導体の発見に伴い、同一構造を有する数多くの材料が報告されています。これらの材料は、一般には圧力を印加することによって超伝導転移温度( $T_c$ )が不連続に増加することが知られていますが、La(OF)BiSSeに関しては、この現象の報告がなく、これを観測するためには、さらに高い圧力を、結晶の  $c$  軸方向に一軸圧で印加することが重要であると考えられていました。当研究室では、CsCl フラックスを使用することで極めて高品質な La(OF)BiSSe の単結晶育成に成功し(Fig.2(a))、この物質にダイヤモンドアンビルセルを用いて  $c$  軸方向に 5GPa の圧力を印加することに成功しました。これにより初めてこの物質の  $T_c$  onset を 7K までを引き上げ(Fig.2(b))、この現象が圧力構造相転移に由来することが示唆されました。これは今後の超伝導材料の一つの設計指針になると期待されます。

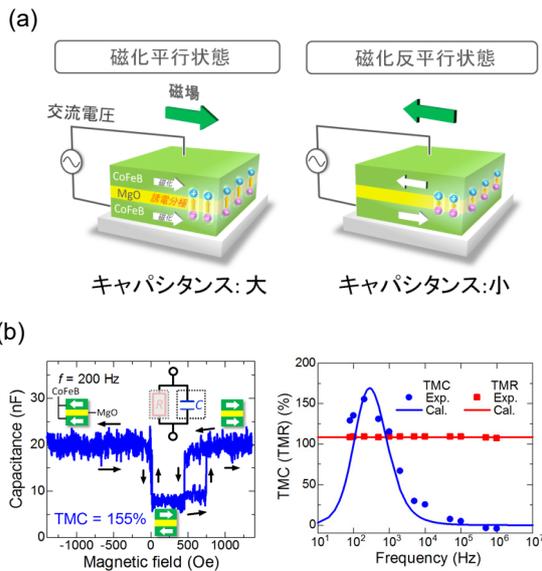


Fig. 1 (a) 強磁性トンネル接合. (b) トンネル磁気キャパシタンス効果とその周波数特性.

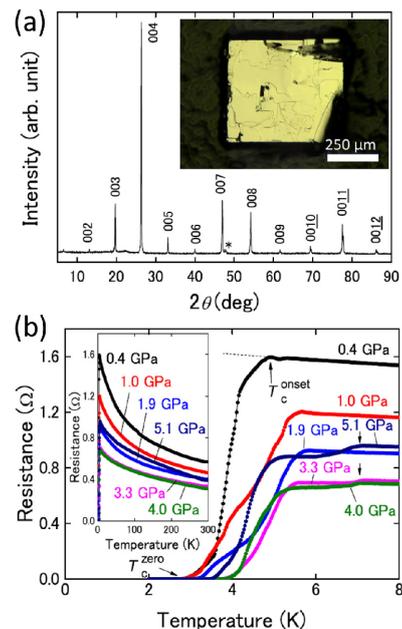


Fig. 2 (a) La(OF)BiSSe の XRD. (b) La(OF)BiSSe の圧力下の電気抵抗測定.

## A. 原著論文

1. Enhancement of the oxygen evolution reaction in  $Mn^{3+}$ -based electrocatalysts: correlation between Jahn–Teller distortion and catalytic activity  
S. Hirai, S. Yagi, A. Seno, M. Fujioka, T. Ohno and T. Matsuda  
*RSC Adv.*, Vol. 6, 2019-2023 (2015).
2. Electrochemical Deposition of FeSe on RABiTS Tapes  
S. Demura, M. Tanaka, A. Yamashita, S. J. Denholme, H. Okazaki, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya, K. Iida, B. Holzapfel, H. Sakata and Y. Takano  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 85, 015001-1-015001-2 (2015).
3. Pressure-Induced Superconductivity in  $BiS_2$ -Based  $EuFBiS_2$   
K. Suzuki, M. Tanaka, S. J. Denholme, M. Fujioka, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 84, 115003-1-115003-2 (2015).
4. Large magnetocapacitance effect in magnetic tunnel junctions based on Debye-Fröhlich model  
H. Kaiju, M. Takei, T. Misawa, T. Nagahama, J. Nishii and G. Xiao  
*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 107, 132405-1-132405-5 (2015).
5. Observation of a Pressure-Induced Phase Transition for Single Crystalline  $LaO_{0.5}F_{0.5}BiSeS$  Using a Diamond Anvil Cell  
M. Fujioka, R. Matsumoto, T. Yamaki, S. J. Denholme, M. Tanaka, H. Takeya, T. Yamaguchi, H. Takahashi and Y. Takano  
*J. Phys. Soc. Jpn., JPS*, Vol. 84, 095001-1-095001-2 (2015).
6. Phase separation and crystallization in sodium lanthanum phosphate glasses induced by electrochemical substitution of sodium ions with protons  
K. Kawaguchi, T. Yamaguchi, T. Omata, T. Yamashita, H. Kawazoe and J. Nishii  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, 22855-22861 (2015).
7. 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).
8. Improving thermal stability and its effects on proton mobility in proton-conducting phosphate glasses prepared by the electrochemical substitution of sodium ions with protons  
T. Yamaguchi, T. Ishiyama, K. Sakuragi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata  
*Solid State Ionics*, Vol. 275, 62-65 (2015).
9. Structural change of  $NaO_{1/2}-WO_3-NbO_{5/2}-LaO_{3/2}-PO_{5/2}$  glass induced by electrochemical substitution of sodium ions with protons  
T. Ishiyama, T. Yamaguchi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J. Kawamura and T. Omata  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, 13640-13646 (2015).

10. Origin of the Higher-Tc Phase in the  $K_xFe_{2-y}Se_2$  System  
M. Tanaka, Y. Yanagisawa, S. J. Denholme, M. Fujioka, F. Shiro, Y. Matsushita, I. Nobuo, T. Yamaguchi, H. Takeya and Y. Takano  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 8, 044710-1-044710-5 (2016).
11. Fluorescence microscopy imaging of cells with a plasmonic dish integrally molded  
K. Tawa, C. Sasakawa, T. Fujita, K. Kiyosue, C. Hosokawa, J. Nishii, M. Oike and N. Kakinuma  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 55, 03DF12-1-03DF12-5 (2016).
12. Research Update: Structural and transport properties of (Ca,La)FeAs<sub>2</sub> single crystal  
F. Caglieris, A. Sala, M. Fujioka, F. Hummel, I. Pallecchi, G. Lamura, D. Johrendt, Y. Takano, S. Ishida, A. Iyo, H. Eisaki, H. Ogino, H. Yakita, J. Shimoyama and M. Putti  
*Appl. Phys. Lett. Materials*, Vol. 4, 020702-1-020702-7 (2016).
13. Relationship between structure and mobility of proton carriers injected by electrochemical substitution of sodium ions with protons in 35NaO<sub>1/2</sub>-1 WO<sub>3</sub>-8NbO<sub>5/2</sub>-5LaO<sub>3/2</sub>-51PO<sub>5/2</sub>-based glasses  
T. Yamaguchi, T. Ishiyama, K. Sakuragi, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, N. Kuwata, J. Kawamura and T. Omata  
*Solid State Ionics*, Vol. 288, 281-285 (2016).

#### D. 招待講演

1. Crystal growth of SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> with a high-fluorine concentration  
Masaya Fujioka  
*EMN Phuket Meeting 2015*, 2015.5.5, Phuket, Thailand.
2. Nanoscale junctions utilizing magnetic thin-film edges  
Hideo Kaiju and Junji Nishii  
*International Conference and Exhibition on Mesoscopic & Condensed Matter Physics*, 2015.6.23, Newton, USA.
3. Fabrication of ferromagnetic-metal/molecule/ferromagnetic-metal nanoscale junctions utilizing thin-film edges and their structural and electrical properties  
Hideo Kaiju and Junji Nishii  
*4th International Symposium on Energy Challenges and Mechanics*, 2015.8.13, Aberdeen, Scotland, UK.
4. Periodic Structured Devices for Optical Imaging and Plasmon-enhanced Fluorescence Microscopy  
Junji Nishii  
*國立交通大學應用化學系 104 學年度第一學期專題演講*, 2015.9.25, Hsinchu, Taiwan.
5. Proton conductivity of alkali-proton substituted phosphate glass using corona discharge treatment  
Junji Nishii

2015 RIES-CIS Symposium, 2015.11.6, Hsinchu, Taiwan.

6. Recent progress of intermediate temperature fuel cell (DMFC)  
Junji Nishii  
*City U Hongkong/Hokkaido University Joint Workshop "Advanced Materials and Characterization"*, 2015.12.10, Hong Kong, China.
7. 交流スピントロニクスの最前線  
海住英生, 西井準治  
第8回 物質探索・設計セミナー, 2016.2.26, 慶應義塾大学矢上キャンパス.

### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

西井 準治

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「電圧印加ナノインプリントを用いたガラス表面組成パターンニングと機能性付与」

NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム (代表) :

「多孔性材料と金属触媒との革新的複合化技術による高性能水素貯蔵材料の研究」

海住 英生

基盤研究(B) (代表) :

「強磁性ナノ接合を用いた巨大磁気キャパシタンス効果素子の創製」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「磁気ナノ構造体における室温スキルミオンの発現とその低電流密度駆動」

公益財団法人 村田学術振興財団 海外派遣助成 (代表) :

「薄膜エッジを利用した強磁性金属/分子/強磁性金属ナノスケール接合の作製とその構造・電気特性」

藤岡 正弥

若手研究(B) (代表) :

「電界効果型ダイヤモンドアンビルセルの開発による未知領域の物性探索」

### F. 受賞関係

海住 英生

International Conference and Exhibition on Mesoscopic & Condensed Matter Physics,  
Phenomenal and Worthy Presentation Award (2015. 6. 23)

「Nanoscale junctions utilizing magnetic thin-film edges」

平成 26 年度エクセレント・ティーチャーズ (北海道大学) (2015. 7. 31)

宮崎 篤

化学系学協会北海道支部優秀講演賞(口頭部門) (2016. 1. 19)

「ランタノイド含有リン酸塩ガラスのアルカリープロトン置換による中温域プロトン伝導体の作製」

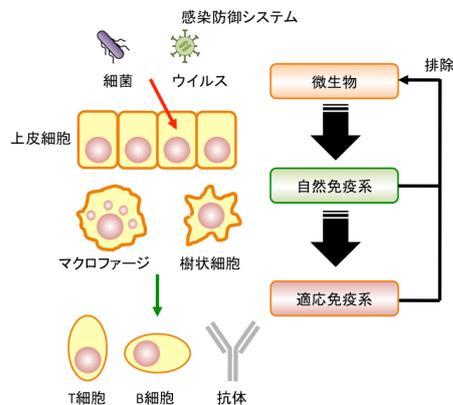
## 遺伝子病制御研究所 分子生体防御分野

(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。

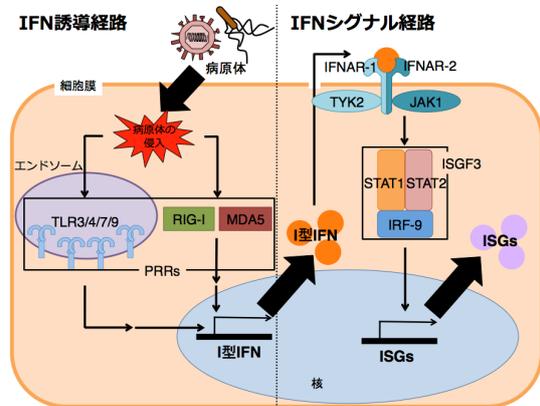


当研究室では生体の恒常性を乱す外因的あるいは内因的なストレスともいえる微生物感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システム、とくに自然免疫系において引き起こされる細胞応答の分子レベルでの解析を行っている。近年、自然免疫システムにおける微生物認識機構の研究が急速に進展し、Toll様受容体 (Toll-like receptors; TLRs) に代表される特徴的な受容体 (pattern recognition receptors; PRRs) の存在が明らかとなってきた。PRRs は微生物由来の分子パターンを認識することで微生物の侵入を感知するのみならず、細胞内へシグナルを伝達することでサ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. Superoxide Dismutase 1 Protects Hepatocytes from Type I Interferon-Driven Oxidative Damage  
A. Bhattacharya, A.N. Hegazy, N. Deigendesch, L. Kosack, J. Cupovic, R.K. Kandasamy, A. Hildebrandt, D. Merkler, A.A. Kühl, B. Vilagos, C. Schliehe, I. Panse, K. Khamina, H. Baazim, I. Arnold, L. Flatz, H.C. Xu, P.A. Lang, A. Aderem, A. Takaoka, G. Superti-Furga, J. Colinge, B. Ludewig, M. Löhning, and A. Bergthaler  
*Immunity*, Vol. 43, 974-986 (2015).
2. The NESH/Abi-3-based WAVE2 complex is functionally distinct from the Abi-1-based WAVE2 complex  
S. Sekino, Y. Kashiwagi, H. Kanazawa, K. Takada, T. Baba, S. Sato, H. Inoue, M. Kojima, and K. Tani  
*Cell Commun. Signal.*, Vol. 13, 41 (2015).
3. The microRNA miR-485 targets host and influenza virus transcripts to regulate antiviral immunity and restrict viral replication  
H. Ingle, S. Kumar, A.A. Raut, A. Mishra, D.D. Kulkarni, T. Kameyama, A. Takaoka, S. Akira, and H. Kumar  
*Sci. Signal.*, Vol. 8, ra126 (2015).
4. A role of the sphingosine-1-phosphate (S1P)-S1P receptor 2 pathway in epithelial defense against cancer (EDAC)  
S. Yamamoto, Y. Yako, Y. Fujioka, M. Kajita, T. Kameyama, S. Kon, S. Ishikawa, Y. Ohba, Y. Ohno, A. Kihara, and Y. Fujita  
*Mol. Biol. Cell.*, Vol. 27, 491-499 (2016).
5. Helicobacter pylori induces IL-1  $\beta$  protein through the inflammasome activation in differentiated macrophagic cells  
S. Kameoka, T. Kameyama, T. Hayashi, S. Sato, N. Ohnishi, T. Hayashi, N. Murata-Kamiya, H. Higashi, M. Hatakeyama, and A. Takaoka  
*Biomed Res.*, Vol. 37, 21-37 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. B型肝炎ウイルス感染におけるRIG-Iのウイルスセンサーおよび抗ウイルス因子としてのデュアル機能  
亀山 武志, 佐藤 精一, 高岡 晃教  
*臨床免疫・アレルギー科*, 第64巻第1号, 78-84 (2015).
2. B型肝炎ウイルス感染に対するRNAセンサーRIG-Iのデュアル機能による生体防御機構  
佐藤 精一, 亀山 武志, 高岡 晃教  
*感染・炎症・免疫*, Vol.45, 2-9 (2015).
3. Infection of Human Hepatocyte-Chimeric Mice with HBV and in vivo Treatment with  $\epsilon$ RNA.  
S. Sato, K. Li, and A. Takaoka

*Bio-protocol*, Vol. 6, e1718 (2016).

4. HBV Infection in Human Hepatocytes and Quantification of Encapsidated HBV DNA.  
K. Li, S. Sato, and A. Takaoka  
*Bio-protocol*, Vol. 6, e1717 (2016).
5. 「微生物を認識する仕組みと生体防御」北海道大学遺伝子病制御研究所 高岡晃教教授  
読売新聞(YOMIURI ONLINE), 2015.11.19.

#### D. 招待講演

1. NLRP3 recognizes *Helicobacter pylori* CagA protein to induce IL-1beta response  
A. Takaoka  
*12th International Conference on Innate Immunity*, 2015.6.19-24, Chania, Greece.
2. 自然免疫応答を誘導する病原体センサー分子 ～B型肝炎ウイルス・ピロリ菌～  
高岡 晃教  
第6回道南分子病態研究会, 2015.7.30, 函館.
3. 自然免疫核酸センサーを介するシグナルの制御機構  
高岡 晃教  
遺伝子デリバリー研究会 第15回夏期セミナー, 2015.9.7-8, 定山溪.
4. 肝炎ウイルスに対する自然免疫シグナル活性化機構  
高岡 晃教  
桜山ウイルス研究会, 2015.9.17, 名古屋.
5. Tumor suppressive effect driven by cytoplasmic RNA-mediated innate signaling  
A. Takaoka  
*8th Euro Global Summit on Cancer Therapy*, 2015.11.3-5, Valencia, Spain.
6. 感染とがんに対する自然免疫活性化制御機構  
高岡 晃教  
札幌医科大学第一内科同門会講演会, 2015.12.12, 札幌.
7. Innate sensor-mediated IFN antiviral response and its regulatory mechanism  
A. Takaoka  
*Einladung zum gemeinsamen COLLOQUIUM*, 2016.2.25, Vienna, Austria.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

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」

厚生労働科学研究費補助金（分担）：  
「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」

挑戦的萌芽研究(分担)：  
「食品由来の核酸による新規口腔内免疫システム活性化に関する基礎的研究」

佐藤 精一

公益財団法人 秋山記念生命科学振興財団 研究助成（奨励）（代表）：  
「新しい自然免疫活性化メカニズムを基盤にしたB型肝炎ウイルス根絶を目指した基礎研究」

平成27年度ノーステック財団研究開発助成事業 タレント補助金（代表）：  
「B型肝炎ウイルスの感染を制御するデコイ核酸の最適化」

公益財団法人上原記念生命科学財団 平成27年度 研究奨励金（代表）：  
「DNA損傷を感知する自然免疫応答制御因子の解析」

公益財団法人持田記念医学薬学振興財団 平成27年度研究助成金（代表）：  
「肝細胞におけるインターフェロン誘導パターン調節機構の解明」

亀山 武志

挑戦的萌芽研究(分担)：  
「食品由来の核酸による新規口腔内免疫システム活性化に関する基礎的研究」

## F. 受賞関係

高岡 晃教

15th International Symposium on Viral Hepatitis and Liver Disease, Oral prize (2015.6.26-28)

佐藤 精一

第25回抗ウイルス療法学会総会 塩田洋賞 (2015.5.22-24)  
「B型肝炎ウイルスの感染に対する RIG-I を介した自然免疫応答機構」

日本免疫学会平成27年後期 Tadimitsu Kishimoto International Travel Award (2015.10.4-8)  
「Dual function of RIG-I as an innate antiviral mediator against hepatitis B virus」

## 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 昆 俊亮  
助教 丸山 剛 (平成27年11月1日着任)

(旧教員)

助教 梶田 美穂子 (平成27年5月1日転出・現東京医科歯科大学 難治疾患研究所 生体防御学分野 特任助教)

(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. The cell competition-based high-throughput screening identifies small compounds that promote the elimination of RasV12-transformed cells from epithelia.  
Yamauchi, H., Matsumaru, T., Morita, T., Ishikawa, S., Maenaka, K., Takigawa, I., Semba, K., Kon, S. & Fujita, Y.  
*Sci. Rep.*, Vol. 5, 15336 (2015).
2. A role of the sphingosine-1-phosphate (S1P)- S1P receptor 2 pathway in Epithelial Defense Against Cancer (EDAC).  
Yamamoto, S., Yako, Y., Fujioka, Y., Kajita, M., Kameyama, T., Kon, S., Ishikawa, S., Ohba, Y., Ohno, Y., Kihara, A., and Fujita, Y.  
*Mol. Biol. Cell*, Vol. 27, 491-499 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. EDAC: Epithelial defence against cancer- cell competition between normal and transformed epithelial cells in mammals.  
Kajita, M. and Fujita, Y.  
*J. Biochem.*, Vol. 158, 15-23 (2015).

## D. 招待講演

1. Cell to Cell competition: survival of the fittest as a system of a cellular society  
Yasuyuki FUJITA  
*RISK-IR MEETING [Integration and Conceptual Framework Meeting]*, 2015.4.27-28, パリ.
2. EDAC(Epithelial Defence Against Cancer)  
藤田 恭之  
第 67 回日本細胞生物学会, 2015.6.29-7.2, 東京.
3. 細胞競合と Warburg effect  
藤田 恭之  
第 3 回がんと代謝研究会, 2015.7.16-17, 金沢.
4. EDAC:Epithelial Defense Against Cancer  
藤田 恭之  
第 33 回日本ヒト細胞学会学術集会, 2015.8.22-23, 宮崎.
5. Cell Competition and Warburg effect  
Yasuyuki FUJITA  
第 1 回国際シンポジウム *Cell Competition in Development and Cancer*, 2015.9.1, 京都.
6. Cell Competition and Warburg effect  
Yasuyuki FUJITA  
第 74 回日本癌学会学術総会, 2015.10.8-10, 名古屋.

7. Cell Competition and Warburg effect  
Yasuyuki FUJITA  
第46回高松宮妃癌研究基金国際シンポジウム, 2015.11.16-20, 東京.
8. Competitive interactions between normal and transformed epithelial cells  
Yasuyuki FUJITA  
第38回日本分子生物学会年会 第88回日本生化学会大会 合同大会, 2015.12.1-4, 神戸.
9. EDAC (Epithelial Defence Against Cancer)は、がん細胞のワールブルグ効果様代謝変化を誘因し、組織より排除する  
昆 俊亮  
第38回日本分子生物学会年会 第88回日本生化学会大会 合同大会, 2015.12.1-4, 神戸.
10. Ras5依存的なエンドサイトーシスは変異細胞のapical extrusionに重要な役割を果たす  
齋藤 沙弥佳  
第38回日本分子生物学会年会 第88回日本生化学会大会 合同大会, 2015.12.1-4, 神戸.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

藤田 恭之

新学術領域研究 (領域代表) :

「細胞競合: 細胞社会を支える適者生存システム」

新学術領域研究 (領域代表) :

「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の分子メカニズムの解明」

新学術領域研究 (領域代表) :

「次世代の細胞競合研究者養成のための「細胞競合国際ネットワーク」構築」

基盤研究 (A) (代表) :

「正常上皮細胞が保持する抗腫瘍メカニズムの解明」

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」

橋渡し研究「未来創薬・医療イノベーション拠点形成」(代表) :

「細胞競合を利用した新規がん予防・治療法の確立」

株式会社カン研究所 (平成27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27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」

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」

加藤記念バイオサイエンス振興財団 研究助成金（代表）：  
「多段階発がん過程における細胞競合の関与の検討」

丸山 剛

研究活動スタート支援（代表）：  
「癌細胞から正常細胞への細胞外プッシュミーアウトシグナル関連分子の同定」

釜崎 とも子

平成27年度科学技術人材育成費補助金：  
女性研究者研究活動支援事業（拠点型）（代表）

竹内 康人

研究活動スタート支援（代表）：  
「低酸素遺伝子応答イメージングによる癌治療抵抗性の獲得メカニズムの解明」

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」

佐々木 彩名

特別研究員奨励費：  
「発がんにおける「細胞競合」の意義の解明」

# 物質・材料研究機構 界面エネルギー変換材料化学研究室

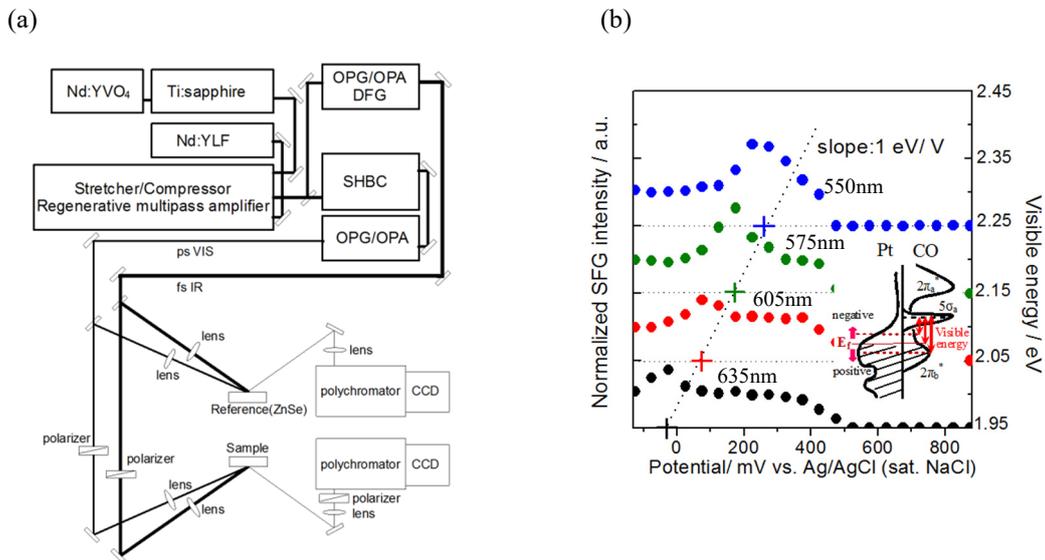
(現教員)

客員教授 魚崎 浩平  
客員准教授 野口 秀典

(研究概要)

燃料電池、蓄電池、湿式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、水溶液中で電極表面の電子準位をプローブすることを目的に、電位に依存した二重（可視光および赤外光）共鳴和周波発生 (DR-SFG) を利用した新規分光法を開発し、吸着 CO/白金電極界面に適用し、その有用性を実証した事があげられます。



(a) DR-SFG 分光システム (b) 入射可視光の波長と SFG 強度が最大となる電位の関係。挿入図: 吸着 CO/Pt 電極界面の電子構造と SFG 増強機構

## A. 原著論文

1. Cobalt phthalocyanine analogs as soluble catalysts that improve the charging performance of Li-O<sub>2</sub> batteries  
S. Matsuda, S. Mori, Y. Kubo, K. Uosaki, K. Hashimoto and S. Nakanishi  
*Chem. Phys. Lett.*, Vol. 620, 78-81 (2015).
2. 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 (2015).
3. 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).
4. Promoted C–C bond cleavage over intermetallic TaPt<sub>3</sub> 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).
5. Water structure at the interfaces between a zwitterionic self-assembled monolayer/liquid water evaluated by sum-frequency generation spectroscopy  
K. Nomura, S. Mikuni, T. N-Hirabayashi, M. G-Ide, H. Kitano, H. Noguchi, and K. Uosaki  
*Colloids Surf. B: Biointerfaces.*, Vol. 135, 267-273 (2015)
6. Role of Interfacial Water in Protein Adsorption onto Polymer Brushes as Studied by SFG Spectroscopy and QCM  
D. Nagasawa, T. Azuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and M. Takai  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 17193-17201 (2015).
7. Electronic Structure of the CO/Pt(111) Electrode Interface Probed by Potential Dependent IR/Visible Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy  
S. Yang, H. Noguchi, and K. Uosaki  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, 26056-26063 (2015).
8. Vibrational Spectroscopic Observation of Atomic-Scale Local Surface Sites Using Site-Selective Signal Enhancement  
J. Hu, N. Hoshi, K. Uosaki, and K. Ikeda  
*Nano Lett.*, Vol. 15, 7982-7986 (2015).
9. Kinetic Behavior of Catalytic Active Sites Connected with a Conducting Surface Through Various Electronic Coupling  
S. Sato, K. Namba, K. Hara, A. Fukuoka, K. Murakoshi, K. Uosaki, and K. Ikeda  
*J. Phys. Chem. C*, Vol. 120, 2159-2165 (2016).

10. Ligand Effect of SnO<sub>2</sub> on Pt-Ru Catalyst and Relation between Bond Strength and CO Tolerance  
T. Takeguchi, A. Kunifuji, N. Narischat, M. Ito, H. Noguchi, K. Uosaki and S-R Mukai  
*Catal. Sci. Technol.*, Vol. 6, 3214-3219 (2016).
11. Spectroelectrochemical evidence of the role of viologen moiety as an electron transfer mediator from ITO substrate to a Pt complex acting as a confined molecular catalyst for hydrogen evolution reaction  
C. Kurniawan, H. Noguchi, T. Masuda, and K. Uosaki  
*Electrochem. Commun.*, Vol. 62, 56–59 (2016).
12. Size dependent lattice constant change of thiol self-assembled monolayer modified Au nanoclusters studied by grazing incidence x-ray diffraction / Size dependent lattice constant change of thiol self-assembled monolayer modified Au nanoclusters studied by grazing incidence x-ray diffraction  
T. Kondo, T. Masuda, M. Harada, O. Sakata, Y. Katsuya, K. Uosaki  
*Electrochem. Commun.*, Vol. 65, 35-38 (2016).
13. Gold Nanoparticle Decoration of Insulating Boron Nitride Nanosheet on Inert Gold Electrode Towards an Efficient Electrocatalyst for the Reduction of Oxygen to Water  
G. Elumalai, H. Noguchi, A. Lyalin, T. Taketsugu, K. Uosaki  
*Electrochem. Commun.*, Vol. 66, 53-57 (2016).
14. Highly Efficient Oxygen and Hydrogen Electrocatalytic Activities of Self-Morphogenic Nanoporous Carbon Nitrogen Architectures  
K. Sakaushi and K. Uosaki  
*ChemNanoMat*, Vol. 2, 99-103 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. In situ real-time monitoring of geometric, electronic, and molecular structures at solid/liquid interfaces  
K. Uosaki  
*Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, P0301021-03010214 (2015).
2. 燃料電池における表界面プロセスのその場観察  
増田卓也、魚崎浩平  
*燃料電池*, Vol. 15, 35-32 (2015).
3. 金および白金電極表面上におけるナフィオンの吸着脱離挙動  
増田卓也、魚崎浩平  
*表面科学*, Vol. 36, 465-473 (2015).
4. 特集「水素の取り扱い方」に寄せて  
野口秀典  
*表面科学*, Vol. 36, 559 (2015).

5. 放射光利用 SXS 法による電極触媒のその場構造追跡 -金単結晶電極／電解質溶液界面の電位依存性の動的追跡-  
近藤敏啓、魚崎浩平  
表面科学, Vol. 37, 72-77 (2016).

#### D. 招待講演

1. Plasmonic Efficiency Enhancement for Up-hill Photocurrent Generation at Gold Electrode Modified with Self-assembled Monolayer.  
K. Uosaki and K. Ikeda  
*Plasmonic Catalysis and Sensing Symposium, 249th ACS meeting, 2015.3.22-26, Denver, USA.*
2. 電極表面科学と電気化学的エネルギー変換 -重点領域研究『構造規制電極反応』からの20年-  
魚崎浩平  
*電気化学および境界領域の深化 —谷口功学長退任記念講演会—, 2015.4.30-5.1, 熊本.*
3. Electrochemical Surface Science and Energy Conversion  
K. Uosaki  
*4th Zing Electrochemistry Conference, 2015.4.19-22, Algarve, Portugal.*
4. Mechanisms of and Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions in Aqueous and Non-aqueous Solutions  
K. Uosaki  
*The Fifteenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry, 2014.6.20-23, Changchun, China.*
5. 電気化学の基礎とエネルギー変換  
魚崎浩平  
*2015年度 前期 東京大学物性研究所 短期研究会, 2015.6.24-26, 柏.*
6. 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  
*4th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 2015.9.2-4, Cracow, Poland.*
7. How working experiences in different disciplines, countries and organizations shape one's carrier  
K. Uosaki  
*Symposium on Impact of Interculturalism on Research, 2015.10.1, Flinders University, Australia.*
8. Adsorption Behavior of Nafion Ionomers on Au and Pt Surfaces  
T. Masuda, and K. Uosaki  
*The 228th Electrochemical Society Meeting, 2015.10.11-15, Phoenix, USA.*

9. Fundamental Studies on Electrochemical Oxygen Reduction Reactions in Aqueous and Non-aqueous Solutions  
*MANA-RSC symposium*, 2015.10.15-16, Tsukuba.
10. 電子線/X線をプローブとした固液界面計測  
増田卓也、魚崎浩平  
*2015年真空・表面科学合同講演会*, 2015.12.1-3, つくば.
11. エネルギー変換に資する表面/界面反応の先端計測の現状と将来  
魚崎浩平  
*応用物理学会・有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会*, 2015.11.6, 電気通信大学 附属図書館.
12. 半導体電極の(光)電気化学-基礎と界面エネルギー変換への展開  
魚崎浩平  
*表面科学セミナー2015 人工光合成～固体表面での光エネルギー変換の最先端と将来像～*, 2015.11.25, 東京大学理学部 化学館 5階講堂.
13. 界面エネルギー変換研究における計算科学の課題と期待  
魚崎浩平  
*計算分子科学研究拠点 第6回研究会*, 2016.3.14, 岡崎.
14. Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction : Insulating Boron Nitride Nanosheet on an Inert Gold Substrate  
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, A. Lyalin, T. Taketsugu  
*251st ACS National Meeting & Exposition*, 2016.3.13-27, San Diego, USA.
15. In situ XAFS and XPS for Various Electrochemical Processes at Solid/Liquid Interfaces  
T. Masuda, K. Uosaki  
*251st ACS National Meeting & Exposition*, 2016.3.13-27, San Diego, USA.
16. Theoretical and Experimental Investigations on BN on Gold and Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction –Importance of BN-Au Interaction  
K. Uosaki, E. Ganesan, H. Noguchi, A. Lyalin, T. Taketsugu  
*NIMS-CSIRO workshop*, 2016.3.17, NIMS, Tsukuba.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

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」

共同研究 (花王株式会社) (代表) :

「界面における機能性分子の吸着構造およびダイナミクスの追跡」

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

共同研究（トヨタ自動車株式会社）（代表）：  
「リチウム空気電池 放電生成物の析出制御」

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」

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

## F. 受賞関係

魚崎 浩平

Degree of Doctor of Science *honoris causa*, Flinders University (2015.9.22)

日本化学会フェロー (2016.3.26)

Shuo Yang

Young Scientist Poster Award, NIMS Conference 2015 (2015.7.15)

“Application of Electrochemical Sum Frequency Generation Spectroscopy to Probe Electronic Structure at Electrode/Electrolyte Interface”

Excellent Poster Presentation Award, The Fifteenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry, (2015.8.15)

“Electronic structure of CO/Pt(111) electrode interface in sulfuric acid solution probed by IR/Visible double resonance sum frequency generation spectroscopy”

Ganesan Elumalai

日本表面科学会 講演奨励賞（新進研究者部門）(2015.12.2)

“High efficient electrocatalysis for oxygen reduction reaction using boron nitride nanosheets”

# 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

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求し、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。

鉄系超伝導体に関する研究は世界的に推進されていますが、超伝導状態が発現するメカニズムについて十分なレベルで解明されていないのが現状です。特に、微量(数%)の不純物によって超伝導がどのように変化するか(不純物効果)を正確に観測することは、超伝導発現機構の解明に向けて重要だと考えられています。鉄系超伝導体の結晶に亜鉛を微量(数%)添加すると、その添加量に依存して超伝導転移温度が低下することが、これまでの研究で明らかになっていました。しかし、その転移温度の低下が理論的に予見される超伝導対の破壊によるものか、あるいは、結晶の乱れの程度が増加したことによる、何らかの影響によるものかが明確ではありませんでした。

本研究室と共同研究者らは、亜鉛を3%含有する鉄系超伝導体の結晶に微細加工を施して100ナノメートル四方程度の断面を持つ極めて微小な棒状結晶を作成しました。この棒状結晶を冷却して、電圧-電流特性を調べたところ、規則的なステップを伴う超伝導転移を観測しました。一方、亜鉛を添加しなかった場合には、超伝導の通常の一段転移を観測しました。すなわち、亜鉛を添加した結晶では超伝導の領域が大幅に狭まっていることが示唆されました。全ての実験結果を解析・考察した結果、結晶中の亜鉛元素を中心とする局所的な非超伝導領域が生まれ、それが点在するため、実質的な超伝導領域が空間的に大幅に狭まり、超伝導の量子的な特徴が顕在化したと考えられます。つまり、結晶に添加した亜鉛元素が超伝導対を破壊する様子を間接的に観測したことになります。

鉄系超伝導体の転移温度が、数%程度の亜鉛の添加量に依存して低下したこれまでの観測結果は、何らかの結晶の乱れの影響などではなく、亜鉛元素が直接的に超伝導対を破壊したことが支配的な要因だと思われます。少なくとも、亜鉛元素が局所的に超伝導対を破壊することが確かめられました。この実験結果は、鉄系超伝導体の発現機構解明に向けた着実な一歩であり、高性能な超伝導材料の開発、社会的要請が高い超伝導基盤技術の確立に貢献します。

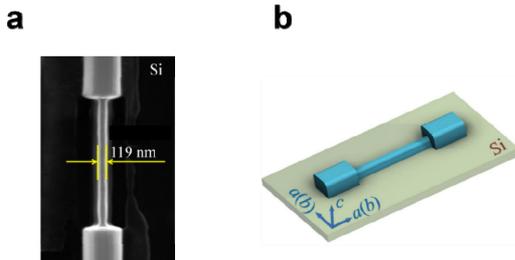


図1 : (a) 微細加工された鉄系超伝導結晶(亜鉛を3%添加)の電子顕微鏡写真と、(b) その模式図。

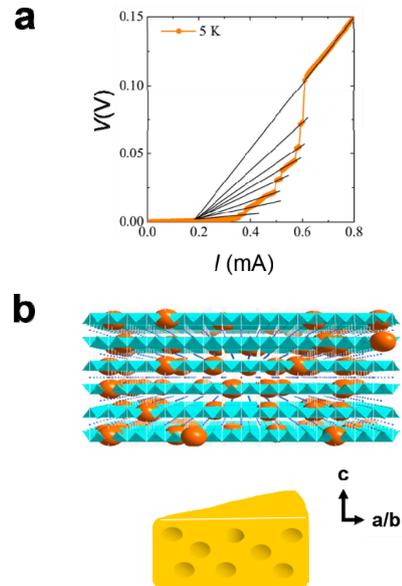


図2 : (a) 絶対温度5 K (ケルビン) で測定した微細加工された鉄系超伝導体結晶(亜鉛を3%添加)の電圧-電流特性と (b) 局所的な超伝導対破壊の模式図。このメゾスコピックな様相はスイスチーズ(下図)に例えられる。

## A. 原著論文

1. High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $\text{TiCrO}_3$  perovskite  
W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya, K. Yamaura, Y. Tsujimoto, I. Presniakov, A. Sobolev, I. Glazkova, Y. Lekina, N. Tsujii, S. Nimori, K. Takehana, Y. Imanaka, and A. Belik  
*Dalton Trans.*, Vol. 44, 10785-10794 (2015).
2. Fragility of ferromagnetic double exchange interactions and pressure tuning of magnetism in 3d-5d double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$   
L. S. I. Veiga, G. Fabbris, M. v. Veenendaal, N. M. Souza-Neto, H. L. Feng, K. Yamaura, and D. Haskel  
*Phys. Rev. B*, Vol. 91, 235135-1-7 (2015).
3. Size dependence of structural, magnetic, and electrical properties in corundum-type  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  nanoparticles showing insulator–metal transition  
Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, S. Yu, K. Yamaura, and T. Uchikoshi  
*J. Asian Ceram. Soc.*, Vol. 3, 325-333 (2015).
4. Experimental observation of multiple-Qstates for the magnetic skyrmion lattice and skyrmion excitations under a zero magnetic field  
M. Nagao, Y.-G. So, H. Yoshida, K. Yamaura, T. Nagai, T. Hara, A. Yamazaki, and K. Kimoto  
*Phys. Rev. B*, Vol. 92, 140415-1-5 (2015).
5. High upper critical fields of superconducting  $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{1.8}\text{Pt}_{0.2}\text{As}_2)_5$  whiskers  
J. Li, G. Zhang, W. Hu, Y. Huang, M. Ji, H.-C. Sun, X.-J. Zhou, D.-Y. An, L.-Y. Hao, Q. Zhu, J. Yuan, K. Jin, H.-X. Guo, D. Fujita, T. Hatano, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, H.-B. Wang, P.-H. Wu, J. Vanacken, and V. V. Moshchalkov  
*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 106, 262601-1-5 (2015).
6. Local destruction of superconductivity by non-magnetic impurities in mesoscopic iron-based superconductors  
J. Li, M. Ji, T. Schwarz, X. Ke, G. Van Tendeloo, J. Yuan, P. J. Pereira, Y. Huang, G. Zhang, H.-L. Feng, Y.-H. Yuan, T. Hatano, R. Kleiner, D. Koelle, L. F. Chibotaru, K. Yamaura, H.-B. Wang, P.-H. Wu, E. Takayama-Muromachi, J. Vanacken, and V. V. Moshchalkov  
*Nat. Commun.*, Vol. 6, 7614-1-6 (2015).
7. Enhanced spin-phonon-electronic coupling in a 5d oxide  
S. Calder, J. H. Lee, M. B. Stone, M. D. Lumsden, J. C. Lang, M. Feyngenson, Z. Zhao, J. Q. Yan, Y. G. Shi, Y. S. Sun, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, and A. D. Christianson  
*Nat. Commun.*, Vol. 6, 8916-1-6 (2015).
8. Short review of High-pressure crystal growth and magnetic and electrical properties of solid-state osmium oxides  
K. Yamaura  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 236, 45-54 (2016).

9. Fluorescent and Magnetic Mesoporous Hybrid Material: A Chemical and Biological Nanosensor for Hg(2+) Ions  
M. Suresh, C. Anand, J. E. Frith, D. S. Dhawale, V. P. Subramaniam, E. Strounina, C. I. Sathish, K. Yamaura, J. J. Cooper-White, and A. Vinu  
*Sci Rep*, Vol. 6, 21820-1-9 (2016).
10. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Sr<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>F: A New Member of Layered Perovskite Oxyfluorides  
Y. Su, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, Y. Yuan, J. He, and K. Yamaura  
*Inorg. Chem.*, Vol. 55, 2627-2633 (2016).
11. Electronic correlations in the ferroelectric metallic state of LiOsO<sub>3</sub>  
I. Lo Vecchio, G. Giovannetti, M. Autore, P. Di Pietro, A. Perucchi, J. He, K. Yamaura, M. Capone, and S. Lupi  
*Phys. Rev. B*, Vol. 93, 161113(R)-1-5 (2016).
12. Progress in nonmagnetic impurity doping studies on Fe-based superconductors  
J. Li, Y.-F. Guo, Z.-R. Yang, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, H.-B. Wang, and P.-H. Wu  
*Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 29, 053001-1-32 (2016).
13. Phase transitions in strontium perovskites. Studies of SrOsO<sub>3</sub> compared to other 4d and 5d perovskites  
B. J. Kennedy, M. Avdeev, H. L. Feng, and K. Yamaura  
*J. Solid State Chem.*, Vol. 237, 27-31 (2016).

#### D. 招待講演

1. Development of functions of solid-state perovskite and related osmium oxides  
K. Yamaura  
*Seminar*, School of Chemistry, The University of Sydney, 2015.10.30, Australia.
2. High-pressure and high-temperature synthesis of 5d double perovskite oxides  
K. Yamaura  
*Symposium B-4, Challenges and progress in strongly correlated functional materials, MRS-J 2015*, 2015.12.9-10, Yokohama, Japan.
3. High-pressure and high-temperature synthesis of superconducting materials and related materials  
K. Yamaura  
*Electronic Materials and Applications 2016*, 2016.1.20-22, Orlando, Florida USA.

#### E. 外部資金の取得状況 (2015.4–2016.3)

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」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「革新的な 5 d 電子機能性材料のシーズ開発」

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

(旧教員)  
客員准教授 梅澤 直人 (平成 28 年 3 月転出・現 NIMS WPI 研究拠点 (MANA) 独立研究者)

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。

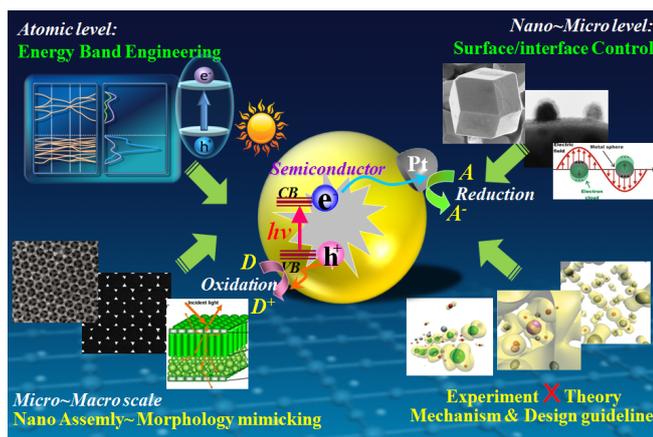


図1 研究内容のイメージ図

2015年度の代表的な成果として、貴金属フリー助触媒の研究開発に関し重要な知見が得られた。層状構造を有する遷移金属硫化物  $\text{MoS}_2$  は水素原子の吸着におけるギブズ自由エネルギーが Pt と同じくゼロに近いことが理論計算で予測され、プロトンの還元反応に適することが期待されている。しかし、エッジに位置する S イオンのみが水素還元活性点として機能するため、活性が限定的であった。我々は独自の手法を駆使し、 $\text{MoS}_2$  の層数を精密に制御することに成功した。水分解による水素生成と  $\text{MoS}_2$  の層数との関連について系統的に研究した結果、 $\text{MoS}_2$  の層数が減少するに連れ、水素発生活性が指数的に向上することを見出した(図2)。これは層数の減少に伴い、量子効果で  $\text{MoS}_2$  のバンドギャップが広がり、伝導体位置がさらに高くなったため(図3)、プロトン還元するポテンシャルがより高くなったことと、エッジに位置する活性な S イオンサイトが増えたことに帰属することができる。

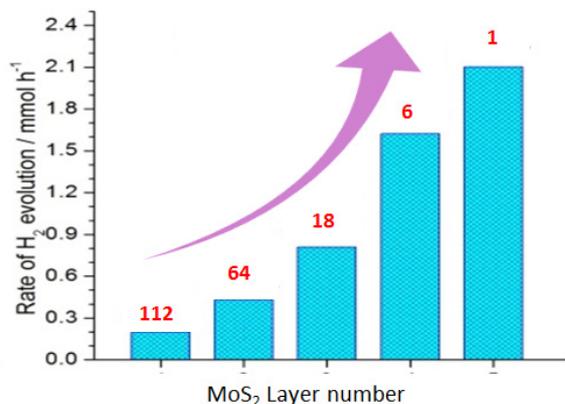


図2 水素生成活性の  $\text{MoS}_2$  層数依存

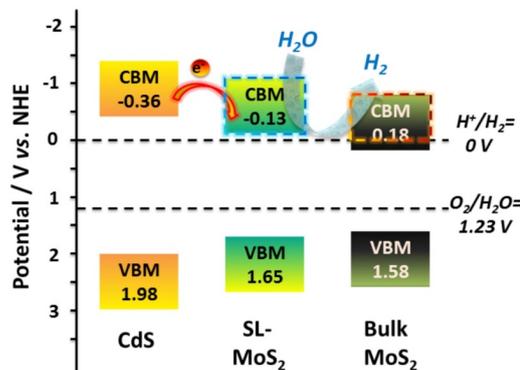


図3 CdS と  $\text{MoS}_2$  のバンド構造イメージ

## A. 原著論文

1. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by hydrous hydrazine over Au-Cu Alloy Nanoparticles Supported on SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Coaxial Nanotube Arrays  
Qing Kang, Tao Wang, Peng Li, Lequan Liu, Mu Li, Kun Chang, and Jinhua Ye  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, 841-845 (2015).
2. A highly durable p-LaFeO<sub>3</sub>/n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocell for effective water splitting under visible light  
Qing Yu, Xianguang Meng, Tao Wang, Peng Li, Lequan Liu, Kun Chang, Guigao Liu, and Jinhua Ye  
*Chem. Commun.*, Vol. 51, 3630-3633 (2015).
3. An Amine-functionalized Iron(III) Metal-organic Framework as Efficient Visible-light Photocatalyst for Cr(VI) Reduction  
Li Shi, Tao Wang, Huabin Zhang, Kun Chang, Xianguang Meng, Huimin Liu, Jinhua Ye  
*Adv. Sci.*, Vol. 2, Art. No. 1500006 (2015).
4. Electrostatic Self-assembly of Nano-sized Carbon Nitride Nanosheet onto a Zirconium Metal-organic Framework for Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction  
Li Shi, Tao Wang, Xiaojun Wang, Huabin Zhang, Kun Chang, Jinhua Ye  
*Adv. Func. Mater.*, Vol. 25, 5360-5367 (2015).
5. Drastic Layer-Number-Dependent Activity Enhancement in Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution over nMoS<sub>2</sub>/CdS (n≥1) under Visible Light  
Kun Chang, Mu Li, Tao Wang, Shuxin Ouyang, Peng Li, Jinhua Ye  
*Adv. Energy Mater.*, Vol. 5, Art. No. 1402279 (2015).
6. Solid-base loaded WO<sub>3</sub> photocatalyst for decomposition of harmful organics under visible light irradiation  
Tetsuya Kako, Xianguang Meng, Jinhua Ye  
*APL Mater.* Vol. 3, 104411 (2015).
7. Exceptional Enhancement of H<sub>2</sub> Production in Alkaline Environment over Plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light  
Xianguang Meng, Qing Yu, Tao Wang, Guigao Liu, Kun Chang, Peng Li, Lequan Liu, and Jinhua Ye  
*APL Mater.* Vol. 3, 104401(2015).
8. Band-Structure-Controlled BiO(ClBr)<sub>(1-x)/2</sub>I<sub>x</sub> Solid Solutions for Visible-Light Photocatalysis  
Guigao Liu, Tao Wang, Shuxin Ouyang, Lequan Liu, Haiying Jiang, Qing Yu, Tetsuya Kako, and Jinhua Ye  
*J Mater. Chem A*, Vol. 3, 8123-8132(2015).
9. CO<sub>2</sub> Conversion through Methane Reforming under Visible Light: Surface Plasmon Mediated Nonpolar Molecule Activation  
Huimin Liu, Xianguang Meng, Thang Duy Dao, Huabin Zhang, Peng Li, Kun Chang, Tao Wang, Mu Li, Tadaaki Nagao, Jinhua Ye

- Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, 11545–11549 (2015).
10. Nature-Inspired Environmental “Phosphorylation” Boosts Photocatalytic H<sub>2</sub> Production over Carbon Nitride Nanosheets under Visible-Light Irradiation  
Guigao Liu, Tao Wang, Huabin Zhang, Xianguang Meng, Dong Hao, Kun Chang, Peng Li, Tetsuya Kako, and Jinhua Ye  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, 13561-13565 (2015).
  11. Crystal-Facet-Dependent Hot-Electron Transfer in Plasmonic-Au/Semiconductor Heterostructures for Efficient Solar Photocatalysis  
Guigao Liu, Tao Wang, Wei Zhou, Xianguang Meng, Huabin Zhang, Huimin Liu, Tetsuya Kako, and Jinhua Ye  
*J. Mater. Chem. C*, Vol. 3, 7538-7542 (2015).
  12. Highly efficient and stable photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> over Ru loaded NaTaO<sub>3</sub>  
Mu Li, Peng Li, Kun Chang, Tao Wang, Lequan Liu, Qing Kang, Shuxin Ouyang and Jinhua Ye  
*Chem. Commun.*, Vol. 51, 7645-7648 (2015).
  13. In situ synthesis of ordered mesoporous Co-doped TiO<sub>2</sub> and their enhanced photocatalytic activities and selectivities in reduction of CO<sub>2</sub>  
Tao Wang, Xianguang Meng, Guigao Liu, Kun Chang, Peng Li, Qing Kang, Lequan Liu, Mu Li, Shuxin Ouyang, and Jinhua Ye  
*J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, 9491-9501 (2015).
  14. Hematite Films Decorated with Nanostructured Ferric Oxyhydroxide as Photoanodes for Efficient and Stable Photoelectrochemical Water Splitting  
Qing Yu, Xianguang Meng, Tao Wang, Peng Li, Jinhua Ye  
*Adv. Func. Mater.*, Vol. 25, 2686-2692 (2015).
  15. Artificial photosynthesis on tree trunks derived alkaline tantalates with hierarchical anatomywith: towards CO<sub>2</sub> photo-fixation into CO and CH<sub>4</sub>  
Han Zhou, Jianjun Guo, Peng Li, Tongxiang Fan, Di Zhang, and Jinhua Ye  
*Nanoscale*, Vol. 7, 113-120 (2015).
  16. Room-Temperature Driven and Visible Light Enhanced Dehydrogenation Reactions Catalysed by Basic Au/SrTiO<sub>3</sub>  
Huimin Liu, Tao Wang, Huabin Zhang, Guigao Liu, Peng Li, Lequan Liu, Dong Hao, Jian Ren, Kun Chang, Xianguang Meng, Hongmei Wang and Jinhua Ye  
*J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, 1941-1946 (2016).
  17. Mesoporous palladium–copper bimetallic electrodes for selective electrocatalytic reduction of aqueous CO<sub>2</sub> to CO  
Mu Li, Junjie Wang, Peng Li, Kun Chang, Cuiling Li, Tao Wang, Bo Jiang, Huabin Zhang, Huimin Liu, Yusuke Yamauchi, Naoto Umezawa, and Jinhua Ye  
*J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, 4776-4782 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective  
David James Martin, Guigao Liu, Savio J. A. Moniz, Yingpu Bi, Andrew M. Beale, Jinhua Ye, and Junwang Tang  
*Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44, 7808 – 7828 (2015).
2. Transition Metal Disulfides as Noble-Metal-Alternative Co-Catalysts for Solar Hydrogen Production  
Kun Chang, Xiao Hai and Jinhua Ye  
*Adv. Energy Mater.*, Art. No.1502555 (2016).

## D. 招待講演

1. Design and Construction of Nanostructured Photoactive Materials for Solar Fuel Conversion and Environmental Remediation  
Jinhua Ye, Xianguang Meng, Kun Chang, Shuxin Ouyang, Tao Wang, Lequan Liu, Defa Wang  
*2015 MRS Spring Meeting & Exhibit*, April 6-10, 2015, San Francisco, California, USA.
2. Design and Construction of Highly Efficient Nano-Photocatalytic Materials  
Jinhua Ye, Xianguang Meng, Kun Chang, Shuxin Ouyang, Tao Wang, Lequan Liu  
*27th International Conference on Photochemistry (ICP 2015)*, June 28-July 3, 2015, Jeju Island, Korea.
3. Recent Progress and Future Prosperous of Photocatalysis  
Jinhua Ye  
*Chinese Materials Conference (C-MRS) 2015*, July 10-14, 2015, Guiyang city, Guizhou Province, China.
4. Design and Construction of Nanostructured Photocatalytic Materials for Solar Chemical Conversion  
Jinhua Ye  
*International Symposium on Photocatalysis*, November 6-8, 2015, Fuzhou University, Fuzhou, China.
5. 太陽光エネルギー変換に基づく二酸化炭素の燃料化  
葉 金花  
表面科学セミナー, 2015年11月26日, 東京大学.
6. New Materials and Strategy for Light Capture and Catalysis  
Jinhua Ye  
*Gordon Research Conference on Renewable Energy: Solar Fuels*, February 28 - March 4, 2016, Renaissance Tuscany Il Ciocco, Lucca (Barga), Italy.

## E. 外部資金の取得状況 (2015.4-2016.3)

葉 金花

特別研究員奨励費 (代表) :

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

三菱財団自然科学研究助成 (代表) :

「太陽光エネルギー変換に基づく高効率・高選択的二酸化炭素燃料化の実現に向けて」

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

イオニクス材料化学研究室では、材料合成、キャラクタリゼーション及びアトミスティック・シミュレーションを組み合わせて、高機能な燃料電池用材料の創製を目指した研究を行っている。具体的には、酸化物形燃料電池用電極層内ヘテロ界面設計による高性能化(図1)をはじめ高分子形燃料電池用膜・電極接合(MEA)内の白金触媒/アイオノマー界面の活性化を目的とした3層界面設計(図2)研究を推進している。このほか、新しいその場観察技術開発のひとつとして、これまで真空中においてのみ測定を行うことが可能であったX線光電子分光法の固液界面反応への応用(図3)に取り組んでいる。

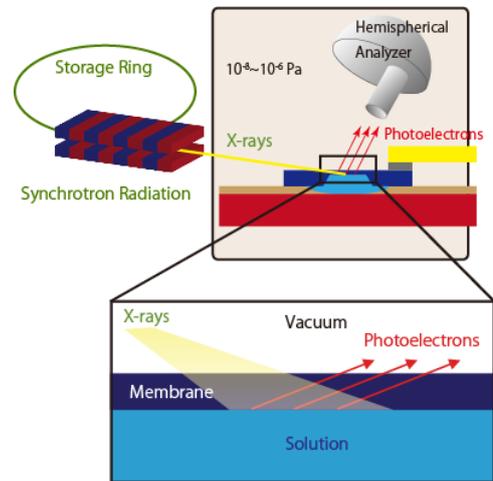
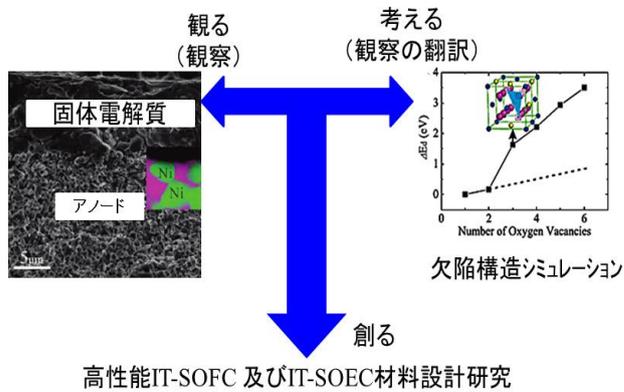


図1. 酸化物形燃料電池電極層内3層界面設計のためのアプローチ

図3. 固液界面その場X線光電子分光法の模式図

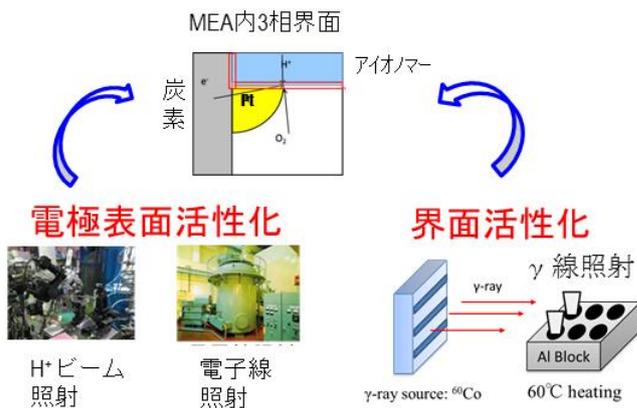


図2. 高分子形燃料電池用膜電極接合体(MEA)内3層界面設計のためのアプローチ

## A. 原著論文

1. 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).
2. Design of low Pt concentration electro-catalyst surfaces with high oxygen reduction reaction activity promoted by formation of heterogeneous interface between Pt and CeO<sub>x</sub> nanowire  
S. Chauhan, T. Mori, T. Masuda, S. Ueda, G. Richards, J. Hill, K. Ariga, N. Isaka, G. Auchterlonie, and J. Drennan  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.8, 9059-9070 (2016).

## B. 総説・解説・その他

1. 燃料電池における表界面プロセスのその場観察  
増田 卓也, 魚崎 浩平  
*燃料電池*, Vol. 15, 35-42 (2015).
2. 金および白金電極表面上におけるナフィオンの吸着脱離挙動  
増田 卓也, 魚崎 浩平  
*表面科学*, Vol. 36, 465-473 (2015).

## C. 著書

1. 固液界面電気化学におけるXPS  
増田 卓也, 魚崎 浩平  
*表面・界面技術ハンドブック*, pp. 296-305, NTS, 東京 (2016).

## D. 招待講演

1. Design of active sites in the interface of anode layer of solid oxide fuel cell by ultra-low amount PtO<sub>x</sub> sputtering  
森 利之, Andrii REDNYK, 鈴木 彰, 山本春也, Shipra CHAUHAN, 伊坂紀子  
第25回日本MRS年次大会, 2015.12.8-12.10, Yokohama, Japan.
2. 電子線/X線をプローブとした固液界面計測  
増田 卓也, 魚崎 浩平  
2015年真空・表面科学合同講演会, 2015.12.1-12.3, Tsukuba, Japan.
3. Fabrication and characterization of Pt loaded ceria nanowire/C for improvement of MOR and ORR activities', International conference  
Shipra CHAUHAN and Toshiyuki MORI  
*FiMPART' 15*, 2015.6.12-6.15, Hyderabad, India.

4. Applications of In situ XAFS and XPS to Various Electrochemical Processes at Solid Liquid Interfaces  
Takuya Masuda  
*588. WE-Heraeus Seminar*, 2015.4.26-4.30, Bad Honnef, Germany.
5. Adsorption Behavior of Nafion Ionomers on Au and Pt Surfaces  
Takuya Masuda, Kohei Uosaki  
*The 228th Electrochemical Society Meeting*, 2015.10.11-10.16, Phoenix Convention Center, USA.
6. in situ X-ray Photoelectron Spectroscopy Apparatus for Electrochemical Processes at Solid/liquid Interfaces  
Takuya Masuda, Kohei Uosaki  
*2<sup>nd</sup> Annual APXPS Workshop at the Berkeley Lab*, 2015.12.7-12.9, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA.
7. *In situ* XAFS and XPS for various electrochemical processes at solid/liquid interfaces  
Takuya Masuda, Kohei Uosaki  
*The 251st ACS National Meeting & Exposition*, 2016.3.13-3.17, San Diego, California, USA.
8. Application of in situ XAFS and XPS for various electrified interfaces  
Takuya Masuda  
*CEBC Colloquia*, 2016.3.18, The University of Kansas, Lawrence, Kansas, USA.

#### E. 外部資金の取得状況（2015.4–2016.3）

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」

株式会社シンクロン資金提供型共同研究（代表）：

「中温域（650℃程度）動作薄膜酸化物形燃料電池デバイス製造技術開発」

NIMS オープンイノベーション拠点電池材料オープンラボ（分担）：

「酸化物形燃料電池材料研究」

増田 卓也

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（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」

## F. 受賞関係

増田 卓也

第 34 回表面科学学術講演会 講演奨励賞 (2015.5.26)

Shipra Chauhan

Award for encouragement of research in the 25<sup>th</sup> annual meeting of MRS-J (2015.12.10.)

至麻生

# 北海道大学 札幌キャンパス



地下鉄  
北18条駅

地下鉄  
北12条駅

地下鉄  
南北線

地下鉄  
さっぽろ駅

至真駒内

至旭川・千歳方面

至小樽方面  
55号線札幌



※学部と同じ建物の大学院は名称を省略している。  
※〔 〕は他機関の建物を示す。

編集： 化学部門・化学専攻編集委員会  
(武次徹也・小林厚志)

発行日：平成 28 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  
大学院理学研究院化学部門

化学部門支援室

電話：011-706-2722

FAX：011-706-4924