

北海道大学 大学院理学院 化学部門

Annual Report 2019 発刊にあたって

化学部門の2019年度（平成30年度・令和元年度）の活動をご報告いたします。

2019年度は、5月に元号が平成から令和へと変わり新たな時代を迎えました。化学部門でも新時代の到来を実感させる年度となりました。まず、上野 貢生 教授が新たに分析化学研究室教授として4月に着任しました。光を閉じ込める機能を有するナノ構造を創出し、先端分光計測に基づく全く新しい分析化学研究分野を開拓すべく活動を開始しました。また、前年度に採択された前田 理 教授が拠点長を務める世界トップレベル研究拠点プログラム（WPI）『化学反応創成研究拠点（ICReDD/アイクレッド）』の研究活動が軌道にのり、トップスピードにて目覚ましい成果を挙げております。ICReDDでは、「量子化学計算に基づく反応経路自動探索」を基盤とした計算科学、情報科学、実験科学の3分野を融合させることにより、新しい化学反応をより深く理解し、効率的に開発することを目的としています。さらに、学内機能強化促進事業によって採択された武次 徹也 教授を拠点長とした『フォトエキサイトニクス研究拠点 - 光励起状態制御の予測と高度利用 -』も初年度の活動を開始致しました。本プロジェクトでは、当部門が中心となり理学院、工学研究院、情報科学研究院、地球環境科学研究院、薬学研究院、先端生命科学研究院、医学研究院、遺伝子病制御研究所、北海道大学病院、電子科学研究所、触媒科学研究所など、さらには外部機関である物質・材料研究機構(NIMS)、産総研などとも緊密に連携し、Society5.0に資する環境・エネルギー・医療の新技术創出と新産業育成のコアとなる研究拠点の創出を目指して活動し、こちらもすでに多くの成果を達成しました。

上記の活発な研究活動に加え、教育活動においても平成25年より石森 浩一郎 教授をプログラムコーディネーターとして活動を開始した博士教育課程リーディングプログラム『物質科学フロンティアを開拓するAmbitiousリーダー育成プログラム(ALP)』が文部科学省からの補助期間の最終年度を迎え、自走運営に向けた体制構築を進めました。その一つとしてALPでの実績を踏まえ、今後も大学院教育改革を支える学内のプラットフォームとして、企業人として高度な専門性を生かせる博士の育成を目指す『理工系大学院教育改革プロジェクト Ph.Discover（ピーエイチディスカバー）』を発足させました。化学部門が参画している総合化学院では、理学院、工学研究院に加えて触媒科学研究所、電子科学研究所、遺伝子病制御研究所、およびNIMS、産総研の教員の方々の協力のもと、国内外からの優秀な学生を惹きつけ、修士、博士課程ともに毎年100%以上の充足率を満たしつつ、社会の多様な場面で活躍できるグローバル人材の育成を進めております。総合化学院では、2019年度において創設10周年を迎え、年度末には祝賀行事を開催致しました。

さて、本年3月に液体化学研究室の武田 定 教授がご退職になられました。先生の長年にわたるご尽力に、部門一同を代表し、改めて御礼申し上げます。

本年度におきましては、年が明けて2020年初頭より新型コロナウイルス感染症の影響が広がり、年度末には正に全世界が機能不全に陥る状況となりました。先が見通せない状況の中、不安はありますが、このような時にこそこれまで培った経験を元に、研究・教育活動の新たなスタンダードを確立すべく、教職員と学生とが一丸となって困難に立ち向かっております。

本Annual Reportの取りまとめは清水 洋平 講師が中心となり、化学部門広報委員会が担当し、ホームページ担当・小林 正人 講師と化学部門支援室の協力のもと化学部門ホームページに掲載させていただきます。化学部門では、大きく変動する世界の中でトップクラスの教育および研究のさらなる展開・発展を目指し、組織、研究室、教員のそれぞれのレベルにおいて、例えどのような状況となってもその取り組みを精力的に推進する所存です。本Annual Reportをご高覧いただきまして、ご批判、ご助言を賜りますようお願い申し上げます。

令和2年9月

北海道大学大学院理学院 化学部門

部門長 村越 敬

構 成 員

(令和2年6月20日現在)

物理化学系

物理化学研究室

教 授	村越	敬	
助 教	福島	知宏	
助 教	南本	大穂	
助 教	李	笑瑋	
助 教	周	睿風	(高等教育推進機構 ISP 助教)

量子化学研究室

教 授	武次	徹也	
准教授	分島	亮	
特任准教授	Andrey Lyalin		
講 師	小林	正人	
助 教	岩佐	豪	
助 教	土井	貴弘	
特任助教	小野	ゆり子	
特任助教	齊田	謙一郎	

理論化学研究室

教 授	前田	理	
准教授	高橋	啓介	
特任准教授	鈴木	机倫	
特任准教授	長田	裕也	
特任准教授	長谷川	太祐	
特任准教授	藤間	淳	
助 教	原	渕 祐	
特任助教	宮里	一旗	
特任助教	Jian,	Julong	

構造化学研究室

教 授	石森	浩一郎	
准教授	内田	毅	
助 教	齋尾	智英	

液体化学研究室

准教授	原田	潤	
助 教	景山	義之	
助 教	高橋	幸裕	

物質化学研究室

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

無機・分析化学系

錯体化学研究室

教 授 加藤 昌子
准教授 小林 厚志
助 教 吉田 将己
助 教 孫 宇 (高等教育推進機構 ISP 助教)

分析化学研究室

教 授 上野 貢生
准教授 三浦 篤志
助 教 藤井 翔

有機化学系

有機化学第一研究室

教 授 鈴木 孝紀
助 教 上遠野 亮
助 教 石垣 侑祐

有機化学第二研究室

教 授 谷野 圭持
准教授 鈴木 孝洋
助 教 池内 和忠

有機金属化学研究室

教 授 澤村 正也
講 師 清水 洋平
助 教 岩井 智弘
助 教 Fernando Arteaga Arteaga (高等教育推進機構 ISP 助教)
特任助教 東田 皓介
特任助教 Ronald Lazo Reyes

有機反応論研究室

特任教授 及川 英秋
准教授 南 篤志
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 鎌田 瑠泉

生物有機化学研究室

教 授 村上 洋太

准教授 高橋 正行

助 教 高畑 信也

特任助教 佐藤 勇太

協力研究室（附置研究所・センター・連携分野）

触媒科学研究所

物質変換研究部門

教 授 福岡 淳

准教授 中島 清隆

助 教 小林 広和

助 教 Shrotri Abhijit

高分子機能科学研究部門

教 授 中野 環

准教授 宋 志毅

助 教 坂東 正佳

触媒理論研究部門

教 授 長谷川淳也

准教授 飯田 健二

助 教 高 敏

電子科学研究所

光電子ナノ材料研究分野

教 授 西井 準治
教 授 松尾 保孝
准教授 小野 円佳
助 教 藤岡 正弥
助 教 Melbert Jeem

データ数理研究分野

教 授 小松崎民樹
助 教 水野 雄太
特任助教 James N. Taylor
特任助教 田畑 公次

遺伝子病制御研究所

分子生体防御分野

教 授 高岡 晃教
講 師 佐藤 精一
助 教 山田 大翔

分子腫瘍分野

教 授 藤田 恭之

物質・材料研究機構

先端機能化学分野

界面エネルギー変換材料化学研究室

客員教授 野口 秀典
客員教授 岡本 章玄

超伝導材料化学研究室

客員教授 山浦 一成
客員准教授 辻本 吉廣

光機能材料化学研究室

客員教授 葉 金花

客員教授 白幡 直人

ナノ組織化材料化学研究室

客員教授 吉尾 正史

客員教授 増田 卓也

教育関連連携

大学院理学研究院 国際理学連携教育センター

化学連携教育推進室

特任講師 竹内 浩

特任講師 丸田 悟朗

目 次

発 刊 の 挨 拶	
構 成 員	
物 理 化 学 研 究 室	1
量 子 化 学 研 究 室	7
理 論 化 学 研 究 室	15
構 造 化 学 研 究 室	21
液 体 化 学 研 究 室	28
物 質 化 学 研 究 室	31
無 機 化 学 研 究 室	37
錯 体 化 学 研 究 室	39
分 析 化 学 研 究 室	45
有 機 化 学 第 一 研 究 室	49
有 機 化 学 第 二 研 究 室	53
有 機 金 属 化 学 研 究 室	57
有 機 反 応 論 研 究 室	63
生 物 化 学 研 究 室	68
生 物 有 機 化 学 研 究 室	72
触 媒 科 学 研 究 所	
物 質 変 換 研 究 部 門	75
高 分 子 機 能 研 究 部 門	81
触 媒 理 論 研 究 部 門	83
電 子 科 学 研 究 所	
光 電 子 ナ ノ 材 料 研 究 分 野	88
デ ー タ 数 理 研 究 分 野	93
遺 伝 子 病 制 御 研 究 所	
分 子 生 体 防 御 分 野	97
分 子 腫 瘍 分 野	100
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	104
超 伝 導 材 料 化 学 研 究 室	108
光 機 能 材 料 化 学 研 究 室	112
ナ ノ 組 織 化 材 料 化 学 研 究 室	120

物理化学研究室

(現教員)

教授 村越 敬

助教 福島知宏

助教 南本大穂

助教 李 笑璋

助教 周 睿風

(高等教育推進機構 ISP 助教)

(研究概要)

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

金属ナノ構造への光照射により誘起される自由電子の集団運動である局在表面プラズモンと電気化学をキーワードとして、例えば、光電場勾配をナノ空間に形成する金属ナノ構造を用い、室温での選択的分子捕捉を可能とする技術の開発などを行っています (Figure (a))。また、表面増強ラマン散乱測定法を用いて、プラズモンが誘起する物質の特異な電子励起選択則の発現を観測することにも成功しています (Figure (b))。一方で、プラズモン誘起光電変換系における反応特異性の解明や (Figure (c))、電極界面における水に着目し、ナノ構造電極における水素発生を、ラマン散乱分光や電気化学質量分析法により調査することで (Figure (d))、ナノ局所界面における分子挙動の異常性に関しても研究を進めています。

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

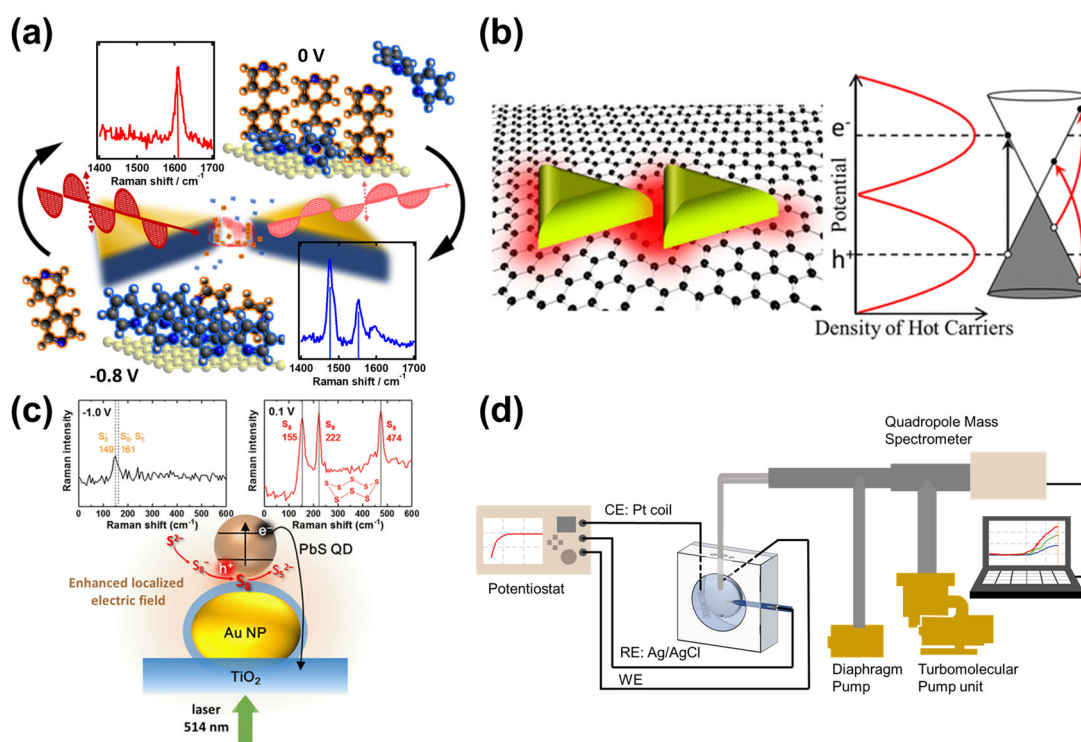


Figure (a) 金属ナノギャップでの選択的分子補足の概念図、(b) プラズモンによる光励起選択則変調の概念図、(c) プラズモニック光電変換系における電荷移動の解明、(d) 水素発生調査を可能とする電気化学質量分析法の概念図

A. 原著論文

1. Revealing High Oxygen Evolution Catalytic Activity of Fluorine-Doped Carbon in Alkaline Media
J. Kim, T. Fukushima, R. Zhou, K. Murakoshi
Materials, 12, 211 (1-8) (2019).
2. In-situ Observation of Isotopic Hydrogen Evolution Reactions using Electrochemical Mass Spectroscopy to Evaluate Surface Morphological Effect
H. Minamimoto, R. Osaka, K. Murakoshi
Electrochimica Acta, 304, 87-93 (2019).
3. Plasmon-induced Metal Restructuring and Graphene Oxidation Monitored by Surface-enhanced Raman Spectroscopy
J. Zhang, R. Zhou, H. Minamimoto, K. Murakoshi
Applied Materials Today, 15, 372-376 (2019).
4. Determination of Molecular Orientation in Bi-analyte Mono-molecule Layer through Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements
N. Oyamada, H. Minamimoto, Y. Wakisaka, K. Murakoshi
Chem. Lett. 48, 820-823 (2019).
5. Modulation of Graphene/Au(111) Interaction by Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction
T. Fukushima, K. Yasuda, H. Hasebe, R. Zhou, H. Minamimoto, K. Murakoshi
J. Phys.: Conf. Ser., 1220(1), 012016 (2019).
6. Photoelectrochemical Formation of Polysulfide at PbS QD-Sensitized Plasmonic Electrodes
X. Li, P. D. McNaughten, P. O'Brien, H. Minamimoto, K. Murakoshi,
J. Phys. Chem. Lett., 10, 5357-5363 (2019).
7. In-situ Observation of Unique Bi-analyte Molecular Behaviors at the Gap of A Single Metal Nanodimer Structure via Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements
N. Oyamada, H. Minamimoto, K. Murakoshi
J. Phys. Chem. C, 123(40), 24740-24745 (2019).
8. Nonzero Wavevector Excitation of Graphene by Localized Surface Plasmon
J. Zhang, R. Zhou, S. Yasuda, H. Minamimoto, K. Murakoshi
Nano Lett., 19(11), 7887-7894 (2019).
9. Plasmonic Manipulation of DNA using a Combination of Optical and Thermophoretic Forces: Separation of Different-Sized DNA from Mixture Solution
T. Shoji, K. Itoh, J. Saitoh, N. Kitamura, T. Yoshii, K. Murakoshi, Y. Yamada, T. Yokoyama, H. Ishihara, Y. Tsuboi
Sci. Rep., 10, 3349, 1-10 (2020).

10. Potential Energy Shift of the Fermi Level at Plasmonic Structures for Light-Energy Conversion Determined by Graphene-Based Raman Measurements
H. Minamimoto, K. Yasuda, R. Zhou, X. Li, S. Yasuda, K. Murakoshi
J. Chem. Phys., 152, 124702(1-10) (2020).
11. Visualization of Molecular Trapping at Plasmonic Metal Nanostructure by Surface-Enhanced Raman Scattering Imaging
T. Fukushima, A. Miyauchi, N. Oyamada, H. Minamimoto, T. Motegi, K. Murakoshi
J. Nanophotonics, 14, 026001(1-11) (2020).
12. Active Intermediates in Plasmon-Induced Water Oxidation at Au Nanodimer Structures on a Single Crystal of TiO₂
K. Suzuki, X. Li, Y. Wang, F. Nagasawa, K. Murakoshi
ACS Energy Letters, 5, 1252-1259 (2020).
13. Plasmon-Induced Hydrogen Evolution Reaction on p-Type Semiconductor Electrode with Ag Nanodimer Structures
K. Suzuki, X. Li, Y. Wang, F. Nagasawa, K. Murakoshi
Chem. Lett., 49, 806-808 (2020).
14. Ultra-Fine Electrochemical Tuning of Hybridized Plasmon Modes for Ultimate Light Confinement
S. Oikawa, H. Minamimoto, A. Ohnuki, K. Murakoshi
Nanoscale, 12, 11593-11600 (2020).
15. Interfacial Structure Modulated Plasmon-Induced Water Oxidation on Strontium Titanate
X. Shi, X. Li, T. Toda, T. Oshikiri, K. Ueno, K. Suzuki, K. Murakoshi, H. Misawa
ACS Applied Energy Materials, 3, 5675-5683 (2020).
16. Surface-Enhanced Raman Scattering Probe for Molecules Strongly Coupled with Localized Surface Plasmon under Electrochemical Potential Control
H. Minamimoto, F. Kato, K. Murakoshi
J. Raman Spectroscopy, DOI:10.1002/jrs.6004 (2020)

B. 総説・解説・その他

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

C. 著書

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

D. 招待講演

1. 電気化学 in-situ 表面増強ラマン分光による界面電子励起過程の研究
村越 敬
2019 年度日本分光学会年次講演会, 学会賞受賞講演, 2019.5.14-5.16, 宇治.
2. Exotic Electronic Excitation of a Single-Layer Graphene By Surface Localized Plasmons Under Electrochemical Potential Control
R. Zhou, J. Zhang, H. Minamimoto, K. Murakoshi
235th ECS Meeting, 2019.5.26-5.31, Dallas, USA.
3. Electrochemical Tuning of Plasmonic Surface Lattice Resonance
H. Minamimoto, K. Murakoshi
META2019, 2019.7.22-7.29, LISBON, PORTUGAL.
4. Advanced Materials for the Arbitrary Tuning of the Isotopic Hydrogen Evolution Reactions
H. Minamimoto, R. Osaka, K. Murakoshi
META2019, 2019.7.22-7.29, LISBON, PORTUGAL.
5. Control of the Selection Rule at Plasmonic Electronic Excitation
K. Murakoshi
100th Anniversary of NCHU: the Symposium on Plasmonic Nanotechnology, 2019.10.30-11.1, Taichung, Taiwan.
6. Plasmonically-Powered Electronic Excitation in Nano-Materials
K. Murakoshi
iSPN2019, 2019.11.11-11.14, 神戸.

E. 外部資金の取得状況

村越 敬

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

特別推進研究(分担):

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

南本大穂

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

新学術領域研究「光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光-物質変換系の創製」(公募):

「ナノ光局在場における高度光—物質変換系の創生」

福島知宏

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

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

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

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

新学術領域研究「蓄電固体界面科学」（公募）：
「イオンの自由度を制御する金属ナノ構造複合系の創出」

李 笑瑋

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

F. 受賞関係

村越 敬

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

及川隼平

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

王 禹淳

The 29th International Conference on Photochemistry ポスター賞 (2019.9.12)
「In-situ Surface enhanced Raman scattering observations of Water Oxidation Reactions Enhanced by the Modal Strong Coupling」

小山田伸明

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

林 峻大

The 8th International Summer Course on “Nano Material Discovery” (2019. 6.25)
「Control of Strong Coupling States between Dye excitons and Surface Lattice Plasmons via Electrochemical Method」

2019 年光化学討論会 ポスター賞 (2019. 9.12)
「Reversible electrochemical control of strong coupling state between organic dye molecules and lattice plasmon modes」

量子化学研究室

(現教員)

教授 武次 徹也

講師 小林 正人

助教 岩佐 豪

特任准教授 Andrey Lyalin (平成 31 年 4 月着任)

特任助教 小野 ゆり子 (平成 31 年 4 月着任)

特任助教 齊田 謙一郎 (令和元年 11 月着任)

(研究概要)

量子化学研究室では、計算機を用いた化学現象の解明を目指して研究を進めている。**(I) 第一原理ダイナミクス手法、(II) 反応経路解析手法、(III) 電子状態計算手法、(IV) 光物理化学計算手法**、といった、様々な計算・シミュレーション手法の開発を推進するとともに、これらを、**(A) 触媒反応、(B) 気相反応、(C) 発光材料特性、(D) 生体分子**などの理解や設計に応用している。令和元年度の成果を一部紹介する。 CH_3^+ の解離性再結合 (DR) 反応に対して Rydberg 状態を経由する indirect 過程を考慮した surface hopping *ab initio* 分子動力学シミュレーションを実行し、indirect 過程の重要性を実証した (図 1)。触媒に関しては、表面吸着モデルの量子化学計算結果を系統的に収集したデータベースを構築し、MC₊法などのスパースモデリングの手法と併用して不均一触媒の活性因子予測への応用を行った (図 2)。近接場光を用いた振動分光理論に取り組み、近接場 IR のシミュレーション手法の開発、および理研の Kim ら実験グループと共同で、単一分子による共鳴ラマン散乱の可視化及び選択則の確立を行った (図 3)。

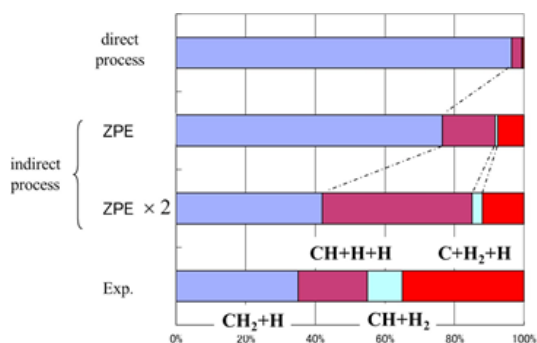


図1. 計算によりdirect過程及びindirect過程を想定して求めた CH_3^+ のDR反応の分岐比と実験値との比較

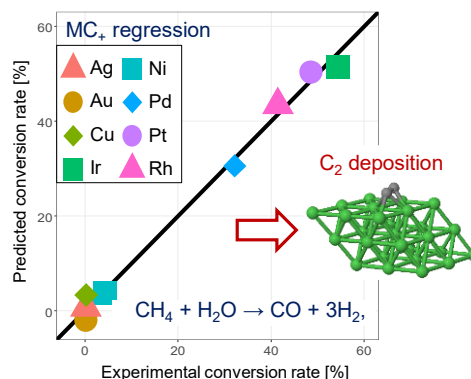


図2. MC₊法により予測されたメタン転化率と実験値の相関

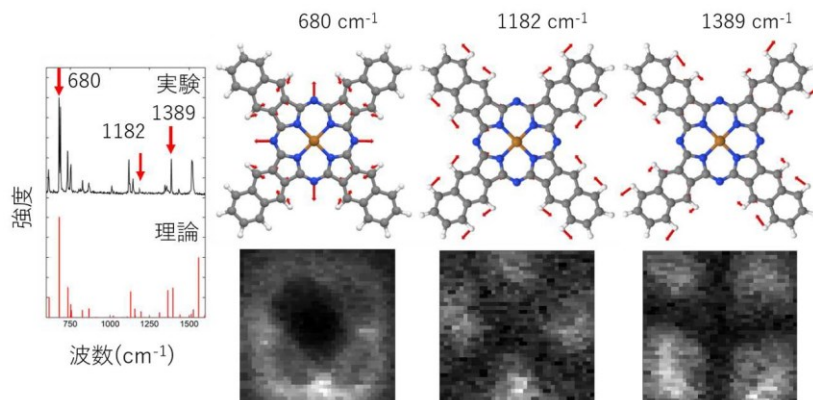


図 3. 共鳴ラマン散乱スペクトルとラマン分光マッピング

A. 原著論文

1. Ab initio surface hopping excited-state molecular dynamics approach on the basis of spin-orbit coupled states: An application to the A-band photodissociation of CH₃I
M. Kamiya and T. Taketsugu
J. Comput. Chem. (Special Issue: Memorial Festschrift for Keiji Morokuma), Vol. 40, 456-463 (2019).
2. First principles calculations toward understanding SERS of 2,2'-bipyridyl adsorbed on Au, Ag and Au-Ag alloy
M. Takenaka, Y. Hashimoto, T. Iwasa, T. Taketsugu, G. Seniutinas, A. Balčytis, S. Juodkazise, and Y. Nishijima
J. Comput. Chem., Vol. 40, 925-932 (2019).
3. Dispersion Interaction and Crystal Packing Realize the Ultralong C-C Single Bond: A Theoretical Study on Dispirobis(10-methylacridan) Derivatives
Y. Kuroda, M. Kobayashi, and T. Taketsugu
Chem. Lett., Vol. 48, 137-139 (2019).
4. 金・銀・銅クラスターの安定構造, 異性化反応経路, および NO 解離反応経路の探索とその電子物性
Y. Kondo, R. Takahara, H. Mohri, M. Takagi, S. Maeda, T. Iwasa, and T. Taketsugu
J. Comput. Chem. Jpn., Vol. 18, 64-69 (2019).
5. CO₂ Adsorption on Ti₃O₆⁻: A Novel Carbonate Binding Motif
S. Debnath, X. Song, M. Fagiani, M. Weichman, M. Gao, S. Maeda, T. Taketsugu, W. Schöllkopf, A. Lyalin, D. Neumark, and K. Asmis
J. Phys. Chem. C (Hans-Joachim Freund and Joachim Sauer Festschrift issue), Vol. 123, 8439-8446 (2019).
6. Combined Automated Reaction Pathway Searches and Sparse Modeling Analysis for Catalytic Properties of Lowest Energy Twins of Cu₁₃
T. Iwasa, T. Sato, M. Takagi, M. Gao, A. Lyalin, M. Kobayashi, K.-i. Shimizu, S. Maeda, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 123, 210-217 (2019).
7. Soft X-ray Li-K and Si-L_{2,3} Emission from Crystalline and Amorphous Lithium Silicides in Lithium-ion Batteries Anode
A. Lyalin, V. G. Kuznetsov, A. Nakayama, I. V. Abarenkov, I. I. Tupitsyn, I. E. Gabis, K. Uosaki, and T. Taketsugu
J. Electrochem. Soc., Vol. 166, A5362-A5368 (2019).
8. The Role of Nitrogen-doping and the Effect of the pH on the Oxygen Reduction Reaction on Highly Active Nitrided Carbon Sphere Catalysts
M. Eckardt, K. Sakaushi, A. Lyalin, M. Wassner, N. Hüsing, T. Taketsugu, and R.J. Behm
Electrochimica Acta, Vol. 299, 736-748 (2019).
9. Ab initio surface hopping molecular dynamics on the dissociative recombination of CH₃⁺

T. Taketsugu and Y. Kobayashi

Comp. Theo. Chem. (Special Issue on Non-Adiabatic Dynamics), Vol. 1150, 1-9 (2019).

10. Ammonia-rich combustion and ammonia combustive decomposition properties of various supported catalysts
S. Hinokuma, K. Araki, T. Iwasa, S. Kiritoshi, Y. Kawabata, T. Taketsugu, and M. Machida
Catal. Commun., Vol. 123, 64-68 (2019).
11. Low-lying Excited States of hqxcH and Zn-hqxc Complex: Toward Understanding Intramolecular Proton Transfer Emission
M. Ebina, Y. Kondo, T. Iwasa, and T. Taketsugu
Inorg. Chem., Vol. 58, 4686-4698 (2019).
12. Photoluminescence Properties of [Core+exo]-Type Au₆ Clusters: Insights into the Effect of Ligand Environments on the Excitation Dynamics
Y. Shichibu, M. Zhang, T. Iwasa, Y. Ono, T. Taketsugu, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, and K. Konishi
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 6934-6939 (2019).
13. Suppression of Pyrite Oxidation by Ferric-catecholate Complexes: An Electrochemical Study
X. Li, M. Gao, N. Hiroyoshi, C. B. Tabelin, T. Taketsugu, and M. Ito
Minerals Eng., Vol. 138, 226-237 (2019).
14. Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly(glycidyl methacrylate) for the efficient sorption of La(III) and Y(III)
A. A. Galhoum, E. A. Elshehy, D. A. Tolan, A. M. El-Nahas, T. Taketsugu, K. Nishikiori, T. Akashi, A. S. Morshed, and E. Guibal
Chem. Eng. J., Vol. 375, 121932 (2019).
15. Additive-dependent iptycene incorporation in polyanilines: Insights into the pentiptycene clipping effect and the polymerization mechanism
W. S. Tan, T.-Y. Lee, S.-F. Tseng, Y.-F. Hsu, M. Ebina, T. Taketsugu, S.-J. Huang, and J.-S. Yang
J. Chin. Chem. Soc. (a special issue dedicated to Shie-Ming Peng), Vol. 66, 1141-1156 (2019).
16. Anharmonic vibrational computations with a quartic force field for curvilinear coordinates
Y. Harabuchi, R. Tani, N. DeSilva, B. Njagic, M. S. Gordon, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 151, 064104 (2019).
17. Roles of silver nanoclusters in surface-enhanced Raman spectroscopy
T. Tsuneda, T. Iwasa, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 151, 094102 (2019).
18. Single-phase borophene on Ir(111): Formation, structure and decoupling from the support
N. A. Vinogradov, A. Lyalin, T. Taketsugu, A. S. Vinogradov, and A. Preobrajenski
ACS Nano, Vol. 13, 14511-14518 (2019).
19. Surface adsorption model calculation database and its application to activity prediction of heterogeneous catalysts

- M. Kobayashi, H. Onoda, Y. Kuroda, and T. Taketsugu
J. Comput. Chem. Jpn., Vol. 18, 251-253 (2019).
20. Observations and theories of quantum effects in proton transfer electrode processes
K. Sakaushi, A. Lyalin, and T. Taketsugu
Current Opinion in Electrochemistry, Vol. 19, 96-105 (2020).
 21. Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity
R. B. Jaculbia, H. Imada, K. Miwa, T. Iwasa, M. Takenaka, B. Yang, E. Kazuma, N. Hayazawa, T. Taketsugu, and Y. Kim
Nat. Nanotechnol., Vol. 15, 105-110 (2020).
 22. Photo-induced pyramidal inversion behavior of phosphines involved with the aggregation-induced emission (AIE) behavior
T. Machida, T. Iwasa, T. Taketsugu, K. Sada, and K. Kokado
Chem. Eur. J., Vol. 26, 8028-8034 (2020).
 23. Effect of O₂ adsorption on the termination of Li-O₂ batteries discharge
J. Li, M. Gao, S. Tong, C. Luo, H. Zhu, T. Taketsugu, K. Uosaki, and M. Wu
Electrochim. Acta, Vol. 340, 135977 (2020).
 24. Chitosan, magnetite, silicon dioxide, and graphene oxide nanocomposites: Synthesis, characterization, efficiency as cisplatin drug delivery, and DFT calculations
A. S. Abdel-Bary, D. A. Tolan, M. Y. Nassar, T. Taketsugu and A. M. El-Nahas
Int. J. Biol. Macromol., Vol. 154, 621-633 (2020).
 25. Trajectory on-the-fly molecular dynamics approach to tunneling splitting in the electronic excited state: A case of tropolone
Y. Ootani, A. Satoh, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu
J. Comput. Chem., Vol. 41, 1549-1556 (2020).
 26. Combined computational quantum chemistry and classical electrodynamics approach for surface enhanced infrared absorption spectroscopy
M. Takenaka, T. Taketsugu, and T. Iwasa
J. Chem. Phys., Vol. 152, 164103 (2020).
 27. A quantum chemical study of substituent effects on CN bond in aryl isocyanide molecules adsorbed on the Pt surface
B. Wang, M. Gao, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 22, 12200-12208 (2020).
 28. Visualization of dynamics effect: Projection of on-the-fly trajectories to the subspace spanned by the static reaction path network
T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, and T. Taketsugu
J. Chem. Theory Comput., Vol. 16, 4029-4037 (2020).
 29. Computational searches for crystal structures of dioxides of group 14 elements (CO₂, SiO₂, GeO₂) under ultrahigh pressure

H. Nabata, M. Takagi, K. Saita, and S. Maeda
RSC Advances, Vol. 10, 22156–22163 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. ハイスループット量子化学計算技術とインフォマティクスを活用した金属ナノクラスター触媒系の解析と予測
小林正人
アンサンブル, Vol. 21 (1), pp. 22-28 (2019).
2. 触媒反応の収率予測や活性因子の特定に機械学習を利用
小林正人
化学と工業, Vol. 72 (5), p. 422 (2019).
3. 静的反応経路に基づく AIMD 古典軌道解析
堤 拓朗
理論化学研究会誌「フロンティア」, Vol. 1 (1), pp. 19-20 (2019).
4. Hartree-Fock(-Roothaan)法のエッセンス
小林正人
理論化学研究会誌「フロンティア」, Vol. 1 (2), pp. 5-20 (2019).
5. 研究室紹介「北海道大学大学院理学研究院化学部門 量子化学研究室」
武次徹也
理論化学研究会誌「フロンティア」, Vol. 1 (3), pp. 77-82 (2019).
6. データ科学を活用した触媒反応の活性予測、活性因子の特定
小林正人
マテリアルステージ, Vol. 20 (1), pp. 42-48 (2020).
7. 多次元データ縮約法による動的反応経路の可視化
堤 拓朗
理論化学研究会誌「フロンティア」, Vol. 2 (1), pp. 21-22 (2020).

C. 著書

1. 化学結合と分子構造
武次徹也
化学—物質の構造と性質を理解する— (学術図書出版社), 第 3 章, pp. 76-102 (2019).
2. Large Scale Quantum Chemical Calculation
K. Ishimura and M. Kobayashi
The Art of High Performance Computing for Computational Science, Vol. 2, ed. by M. Geshi (Springer), pp. 159-201 (2019).

D. 招待講演

1. A new strategy for reaction path concept and dynamics effects
T. Taketsugu, T. Tsutsumi, and Y. Ono
The 23rd International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE23), 2019.6.27-6.28, Chiang Mai, Thailand.
2. Reaction pathways and dynamics of the excited-state branching reaction of stilbene derivatives
T. Taketsugu
International Symposium on Ultrafast Molecular Dynamics (UMD2019), 2019.7.5-7.6, 仙台.
3. Reaction path concept: Intrinsic reaction coordinate, anharmonic downward distortion following, and ab initio MD
T. Taketsugu, T. Tsutsumi, S. Ebisawa, and Y. Ono
The 9th Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC-9), 2019.9.30-10.3, Sydney, Australia.
4. Surface model calculation database for predicting catalytic activity: An application to methane steam reforming
M. Kobayashi, H. Onoda, and T. Taketsugu
The 9th Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC-9), 2019.9.30-10.3, Sydney, Australia.
5. Reaction path concept and dynamics effects: ab initio approach
T. Taketsugu
ICReDD workshop: International & Interdisciplinary Workshop on Chemical Reaction Dynamics - Mathematics Informatics, and Physics Meet Chemistry, 2019.10.8, 札幌.
6. 量子化学計算に基づくダイナミクス研究の展開
武次徹也
日本化学会 2019 青森地区講演会, 2019.10.11, 弘前.
7. Excited-state branching reaction of stilbene derivatives
T. Taketsugu
Theoretical and High Performance Computational Chemistry 2019 (ICT-HPCC19), 2019.11.2-11.5, Guiyang, China.
8. Theoretical elucidation of photo-reaction mechanism: applications to stilbene derivatives
T. Taketsugu
The 15th Nanjing University-Hokkaido University-NIMS Joint Symposium, 2019.11.24-11.26, Nanjing, China.
9. データ科学を利用した表面吸着系量子化学計算結果の解析と触媒への応用
小林正人
「レア・イベントの計算科学」第3回ワークショップ, 2019.12.8, 名古屋.

10. 表面吸着系量子化学計算データベースの構築と触媒活性解析への応用
小林正人
ESICB 電子論検討会, 2019.12.23-12.24, 浜松.
11. Data scientific analysis of quantum chemical calculation results for surface adsorption systems and its application to catalysis
小林正人
第36回計算機マテリアルズデザイン, 2020.2.21, 大阪.
12. 反応経路探索計算の固相反応・表面反応への展開
斉田謙一郎
研究会「凝縮系の理論化学」, 2020.3.12, 沖縄.
13. 量子化学計算とインフォマティクスを併用した触媒・表面吸着系解析
小林正人
新化学技術推進協会先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会 次世代CCWG 講演会, 2020.3.17【延期】, 東京.
14. 反応経路に基づく動力学効果と量子効果へのアプローチ
武次徹也
日本化学会第100回春季年会 TIA 連携プログラム探索事業「かけはし」量子反応シンポジウム, 2020.3.24, 野田.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

武次徹也

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

「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」

文部科学省・委託事業「ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発」(サブ課題実施者)(代表 岡崎進):

「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」

文部科学省・概算要求特別経費(代表):

「フォトエキサイトニクス研究拠点ー光励起状態制御の予測の高度利用ー」

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)(代表 小川美香子):

「光を用いたヒト生体深部での分子制御」

小林正人

基盤研究(C)(代表):

「大規模複雑電子構造系の遷移状態・電子励起状態計算法の確立と生体反応への応用」

岩佐 豪

若手研究 (B) (代表) :

「多重極相互作用を取り込んだ近接場光励起のための第一原理分子動力学法の構築」

新学術領域研究 (研究領域提案型) 「ソフトクリスタル」 公募研究 (代表) :

「分子結晶における励起状態と発光過程の理論的解明」

特定非営利活動法人 量子化学探索研究所 研究助成 (代表) :

「配位子保護金属クラスターの構造・機能・反応特性の解明」

赤間知子

特別研究員奨励費 (代表) :

「3 項間漸化式に基づく高速・高精度な電子状態動力学シミュレーション手法の開発と応用」

堤 拓朗

特別研究員奨励費 (代表) :

「第一原理分子動力学法の反応経路地図解析と励起ダイナミクスへの展開」

F. 受賞関係

竹中将斗

第 13 回分子科学討論会優秀ポスター賞 (2019.10.18)

「チップ増強ラマン分光イメージングの理論研究」

堤 拓朗

第 22 回理論化学討論会優秀ポスター賞 (2019.6.24)

「多次元データ縮約法による動的反応経路の可視化」

海老澤修一

第 35 回化学反応討論会ベストポスター賞 (2019.6.7)

“Algebraic geometric analysis of chemical reaction based on anharmonic downward distortion”

織田耕平

第 35 回化学反応討論会ベストポスター賞 (2019.6.7)

“Reaction pathways and dynamical effects on the $\text{CF}_3^+ + \text{CO}$ collision reaction”

理論化学研究室

(現教員)

教授 前田 理

准教授 高橋 啓介

特任准教授 鈴木 机倫, 長田 裕也, 長谷川 太祐, 藤間 淳

助教 原渕 祐

特任 助教 宮里 一旗, Jian, Julong

理論化学研究室では、量子化学計算とマテリアルズインフォマティクスを駆使し、反応経路ネットワークに基づく反応・物性の系統的理解、反応経路自動探索による未知の化学反応予測、触媒インフォマティクスによる革新的触媒探索、実験・計算データと機械学習による新材料探索、機械学習による計測データの解析などに取り組んでいます。

令和元年度の成果を一部紹介します。東京農工大のグループが発見した含窒素縮環骨格生成プロセスの反応機構を反応経路自動探索によって解明し、共同研究成果として発表しました(図1)。カーボンナノチューブ糸をモデル化した環境下でアモルファスカーボンが特定の温度とアニール時間で sp^2 リッチな構造へと転移することを反応経路自動探索によって予測し、熱電変換材料の発見に貢献しました(図2)。メタン酸化カップリングについて、過去30年で蓄積されたデータ数を一桁上回る12000点ものデータをわずか3日で取得、さらに、得られた触媒ビッグデータを機械学習などによって分析することで固体触媒や反応プロセスを改善し、反応収率を大きく改善することに成功しました(図3)。データをオープンに共有でき、プログラミングを必要としない機械学習・データ可視化を可能とした触媒インフォマティクス・プラットフォーム「Catalyst Acquisition by Data Science」(通称CADS)を開発し公開・運用しました(図4)。

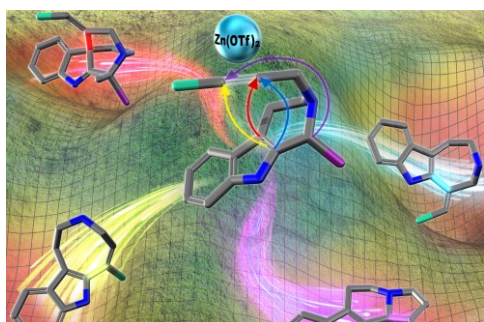


図1. 反応経路自動探索による含窒素縮環骨格(四種類)を作り分ける迅速合成プロセスの反応機構解明

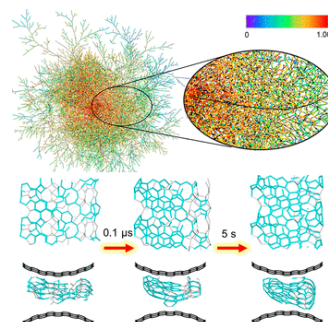


図2. 反応経路自動探索によるカーボンナノチューブ糸間でのアモルファスカーボンの構造転移経路の予測。

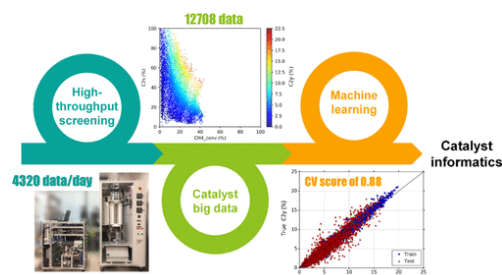


図3. メタン酸化カップリング反応においてハイスループット実験・材料ビッグデータ・データ科学を基盤とした触媒インフォマティクスを実現

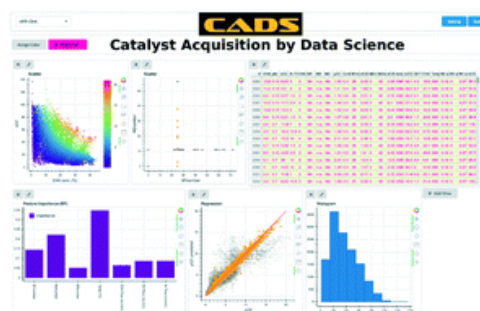


図4. 機械学習・データ可視化を可能とした触媒インフォマティクス・プラットフォーム「CADS」の開発

A. 原著論文

1. Exploring approximate geometries of minimum energy conical intersections by TDDFT calculations
Y. Harabuchi, M. Hatanaka, S. Maeda
Chem. Phys. Lett X, 2, 100007/1-8 (2019).
2. Understanding CO oxidation on the Pt(111) surface based on reaction route network
K. Sugiyama, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Saita, S. Maeda
Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 14366-14375 (2019).
3. Iridium-Catalyzed Asymmetric Borylation of Unactivated Methylene C(sp³)-H Bonds
R. L. Reyes, T. Iwai, S. Maeda, M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., 141, 6817-6821 (2019)
4. Zn(OTf)₂-mediated Annulations of N-propargylated Tetrahydrocarbolines: Divergent Synthesis of Four Distinct Alkaloidal Scaffolds
S. Yorimoto, A. Tsubouchi, H. Mizoguchi, H. Oikawa, Y. Tsunekawa, T. Ichino, S. Maeda, H. Oguri
Chem. Sci., 10, 5686-5698 (2019)
5. Automatic oxidation threshold recognition of XAFS data using supervised machine learning
I. Miyazato, L. Takahashi, K. Takahashi
Mol. Syst. Des. Eng., 4, 1014-1018 (2019)
6. Direct observation of the doorway 1nπ* state of methylcinnamate and hydrogen-bonding effects on the photochemistry of cinnamate-based sunscreens
S. Kinoshita, Y. Inokuchi, Y. Onitsuka, H. Kohguchi, N. Akai, T. Shiraogawa, M. Ehara, K. Yamazaki, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Ebata
Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 19755-19763 (2019)
7. Data Driven Determination of Reaction Conditions in Oxidative Coupling of Methane via Machine Learning
J. Ohyama, S. Nishimura, K. Takahashi
ChemCatChem, 11, 4307-4313 (2019)
8. Data Driven Determination in Growth of Silver from Clusters to Nanoparticles and Bulk
K. Takahashi, L. Takahashi
J. Phys. Chem. Lett., 10, 4063-4068 (2019)
9. Anharmonic Vibrational Computations with a Quartic Force Field for Curvilinear Coordinates
Y. Harabuchi, R. Tani, N. DeSilva, B. Njagic, M. S. Gordon, T. Taketsugu
J. Chem. Phys., 151, 64104/1-9 (2019)
10. Controlling electronic structure of single layered HfX₃ (X=S, Se) trichalcogenides through systematic Zr doping
I. Miyazato, S. Sarikurt, K. Takahashi, F. Ersan
J. Mater. Sci., 55, 660-669 (2019)

11. One-Minute Joule Annealing Enhances the Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Yarns via the Formation of Graphene at the Interface
M. Hada, T. Hasegawa, H. Inoue, M. Takagi, K. Omoto, D. Chujo, S. Iemoto, T. Kuroda, T. Morimoto, T. Hayashi, T. Iijima, T. Tokunaga, N. Ikeda, K. Hujimori, C. Itoh, T. Nishikawa, Y. Yamashita, T. Kiwa, S. Koshihara, S. Maeda, Y. Hayashi
ACS Appl. Energy Mater., 2, 7700-7708 (2019)
12. Visualizing Scientists' Cognitive Representation of Materials Data through the Application of Ontology
L. Takahashi, K. Takahashi
J. Phys. Chem. Lett., 10, 7482-7491 (2019)
13. Understanding the Acetalization Reaction Based on its Reaction Path Network
Y. Sumiya, Y. Tabata, S. Maeda
ChemSystemsChem, 2, e190002/1-7 (2020)
14. Fluorescence Enhancement of Aromatic Macrocycles by Lowering Excited Singlet State Energies
K. Ikemoto, T. Tokuhira, A. Uetani, Y. Harabuchi, S. Sato, S. Maeda, H. Isobe
J. Org. Chem., 85, 150-157 (2020)
15. High-Throughput Experimentation and Catalyst Informatics for Oxidative Coupling of Methane
T. N. Nguyen, T. T. P. Nhat, K. Takimoro, A. Thakur, S. Nishimura, J. Ohyama, I. Miyazato, L. Takahashi, J. Fujima, K. Takahashi, T. Taniike
ACS Catalysis, 10, 921-932 (2020)
16. First-Principles Design of Cu₁₂shellFe₂core Core–Shell Clusters Assembled with K₃O into Hexameric Rings: Implications for Gas-Storage Materials
K. Takahashi
ACS Appl. Nano Mater., 3, 55-58 (2020)
17. Data-Driven Identification of the Reaction Network in Oxidative Coupling of the Methane Reaction via Experimental Data
I. Miyazato, S. Nishimura, J. Ohyama, K. Takahashi
J. Phys. Chem. Lett., 11, 787-795 (2020)
18. The Rising Sun Envelope Method: An Automatic and Accurate Peak Location Technique for XANES Measurements
R. Monterio, I. Miyazato, K. Takahashi
J. Phys. Chem. A, 124, 1754-1762 (2020)

B. 総説・解説・その他

該当なし。

C. 著書

1. Global Reaction Route Mapping Strategy: A Tool for Finding New Chemistry in Computers
S. Maeda, Y. Harabuchi, K. Saita
in "Molecular Technology, Volume 3: Materials Innovation" ed. by H. Yamamoto and T. Kato, Wiley-VCH, 173-199 (2019)
2. Paths of Chemical Reactions and Their Networks: From Geometry Optimization to Automated Search and Systematic Analysis
Y. Sumiya, S. Maeda
in "Chemical Modelling: Volume 15 (RSC Specialist Periodical Reports)" ed. by M. Springborg and J.-O. Joswig, Royal Society of Chemistry, 28-69 (2020)

D. 招待講演

1. 無輻射失活経路探索計算による光反応性の予測
齊田 謙一郎
シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア2019」, 2019.9.16, 愛知
2. 人工力誘起反応法：原子衝突研究から化学反応設計へ, 3E12
前田 理
第13回分子科学討論会2019 名古屋, 2019.9.17-20, 愛知
3. マテリアルズインフォマティクス:材料設計の実例と触媒化学への展開
高橋 啓介
日本化学会 講演会「マテリアルズインフォマティクスを用いたものづくり最先端」
2019.9.27, 東京
4. Understanding Reaction Mechanisms Using Reaction Path Networks Generated by the Artificial Force Induced Reaction Method, 1L018
Satoshi Maeda
The Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists 2019, 2019.9.30-10.3, Australia
5. Multistructural Microiteration Technique Adopting the Electrostatic Embedding Scheme
Kimichi Suzuki
The Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists 2019, 2019.9.30-10.3, Australia
6. Systematic Exploration of Conical Intersection Geometries Between the Ground and First Excited Electronic States Based on Time Dependent Density Functional Theory: Application to Photoreactions, IC067
Yu Harabuchi
The Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists 2019, 2019.9.30-10.3, Australia
7. 反応経路自動探索法：化学反応創成のための新技術
前田 理

第932回分子研コロキウム, 2019.10.9, 愛知

8. データ科学を用いた材料・触媒設計の実例:ペロブスカイト太陽電池とメタン酸化カップリング触媒
高橋 啓介
第9回CSJ 化学フェスタ 2019, 2019.10.15-17, 東京
9. GRRM プログラムの新展開 2019
前田 理
IQCE 量子化学探索講演会 2019 「量子化学で探る化学の最先端」, 2019.11.8, 東京
10. 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
前田 理
分子技術シンポジウム～未来に続く、極限のものづくり～, 2019.11.15, 東京
11. Paths of Chemical Reactions and Their Networks: An Approach to Simultaneously Predict Both Chemical Reactions and Their Mechanistic Insights The 4th Yoshida Prize Symposium
Satoshi Maeda
The 4th Yoshida Prize Symposium, 2019.11.19, 京都
12. Global reaction route mapping by the artificial force induced reaction method: Toward systematic exploration of unknown chemical reactions
Satoshi Maeda
77th CEMS Colloquium, 2019.11.20, 埼玉
13. MANABIYA: AFIR Workshop
Satoshi Maeda
2ND ICRReDD INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2019.11.28, 北海道
14. Finding chemical reactions from the reaction path network generated by the artificial force induced reaction method, 15-1
Satoshi Maeda
The 18th Asian Chemical Congress, 2019.12.8-12, Taiwan
15. Exploring Synthetic Routes of Small Molecules through Quantum Chemical Calculations, IL11
Satoshi Maeda
The 8th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry, 2020.3.18-20, 熊本

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

前田 理

日本学術振興会・世界トップレベル研究拠点プログラム (代表):
「化学反応創成研究拠点 (ICReDD)」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「ERATO」(代表):
「前田化学反応創成知能プロジェクト」

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」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」(分担) :
「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」

日本学術振興会・基盤研究 A (分担) :
「非対称稠密反応空間による不斉ホウ素化」

非営利活動法人量子化学探索研究所研究助成 (代表) :
「光反応の反応経路ネットワーク構築法の開発」

高橋 啓介

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」(代表)
「実験・計算・データ科学の統合によるメタン変換触媒の探索・発見と反応機構の解明・制御」

日本学術振興会・基盤研究 A (代表) :
「機械学習と第一原理計算を併用した新規機能性人工結晶の創出」

原 祐

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さがけ」(代表) :
「円錐交差データベースに基づく蛍光分子自動設計法の開発」

F. 受賞関係

高橋 啓介

Outstanding Reviewers, (2020.3.27)
Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)

杉山 佳奈美

2019 National Central University-Hokkaido University Joint Symposium on Materials Chemistry and Physics, Best Poster Award (2019.6.11)

Theoretical analysis of CO oxidation on the Pt(111) surface, 杉山 佳奈美, 住谷 陽輔, 高木 牧人, 斉田 謙一郎, 前田 理

構 造 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 石森 浩一郎

准教授 内田 毅

助 教 齋尾 智英

(旧教員)

特任助教 北原 圭 (令和2年3月退職)

(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に関する研究を行っている。

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、タンパク質の機能に基づく新規創薬への応用やタンパク質を用いた新規な触媒反応系の開発等にもその指針を与える。現在、本研究室では、生体内の金属イオンの恒常性を維持するための制御機構と細胞内金属イオン動態の解析、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、病原菌における金属代謝機構とその制御、生体内における金属タンパク質の生成機構、生体膜モデル「ナノディスク」を用いた膜タンパク質の構造、機能解析、およびタンパク質分子の動的挙動や近年、タンパク質の新たな動的機能特性として注目されている細胞内での液-液相分離の分子機構とその制御など、さまざまな局面で機能しているタンパク質の機能について、極低温超高感度高分解能溶液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システム、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、このようなタンパク質が細胞内で高度な機能を発揮するには、そのペプチド鎖の正常な折れたたみや細胞内の特定場所への輸送が必須であり、これらは分子シャペロンとよばれる一群のタンパク質により制御されている。この分子シャペロンは、基質となるタンパク質とのダイナミックな相互作用により機能することから、結晶構造解析では捉えられないタンパク質の動きが検出可能な常磁性プローブを用いた NMR 手法の開発とともに、それを活用した構造解析・ダイナミクス解析により、分子シャペロンの動的な作用機序解明を目指す。

以上のようなタンパク質の構造や機能発現の分子機構を、その制御過程の動的理解に基づき、人工的な制御を実現することで、難分解性化合物による環境汚染の浄化に貢献する酵素の高機能化設計やナノサイズの空孔を有するタンパク質によるマイクロ輸送システムへの展開など、高機能な新規タンパク質の設計と創製を目指している。



図 1. クライオプローブ装着
600MHz NMR



図 2. 共鳴ラマン測定装置

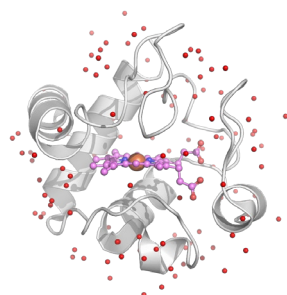


図 3. 電子伝達タンパク質シト
クロム c

A. 原著論文

1. Uncovering Dehydration in Cytochrome *c* Refolding from Urea- and Guanidine Hydrochloride - denatured Unfolded State by High Pressure Spectroscopy
S. Konno, K. Doi, and K. Ishimori
Biophys. Physicobiol., Vol. 16, 18-27 (2019).
2. Subunit-Subunit Interactions Play a Key Role in the Heme-Degradation Reaction of HutZ from *Vibrio cholerae*
T. Uchida, K. Ota, Y. Sekine, N. Dojun, and K. Ishimori
Dalton Trans., Vol. 48, 3973-3983 (2019).
3. Role of His63 in HutZ from *Vibrio cholerae* in the Heme Degradation Reaction and Heme Binding
T. Uchida, N. Dojun, Y. Sekine, and K. Ishimori
Dalton Trans., Vol. 48, 5408-5416 (2019).
4. Dynamic Assembly of Protein Disulfide Isomerase in Catalysis of Oxidative Folding
M. Okumura, K. Noi, S. Kanemura, M. Kinoshita, T. Saio, Y. Inoue, T. Hikima, S. Akiyama, T. Ogura, and K. Inaba
Nat. Chem. Biol., Vol. 15, 499-509 (2019).
5. Specific Heme Binding to Heme Regulatory Motifs in Iron Regulatory Proteins and Its Functional Significance
Y. Nishitani, H. Okutani, Y. Takeda, T. Uchida, K. Iwai, and K. Ishimori
J. Inorg. Biochem., Vol. 198, 110726 (2019).
6. Role of Conserved Arginine in the Heme Distal Site of HutZ from *Vibrio cholerae* in the Heme Degradation Reaction.
T. Uchida, N. Dojun, K. Ota, Y. Sekine, Y. Nakamura, S. Umetsu, K. Ishimori
Arch. Biochem. Biophys., Vol. 30, 108165 (2019).
7. Complete Genome Sequence of *Staphylococcus arlettae* Strain P2, Isolated from a Laboratory Environment
H. Yu, M. Taniguchi, K. Uesaka, A. Wiseschart, K. Pootanakit, Y. Nishitani, Y. Murakami, K. Ishimori, K. Miyazaki, K. Kitahara
Microbiol. Resour. Announc., Vol. 8, e00696-19 (2019).
8. Structural Basis for the Heme Transfer Reaction in Heme Uptake Machinery from *Corynebacteria*
N. Muraki, C. Kitatsuji, Y. Okamoto, T. Uchida, K. Ishimori, S. Aono
Chem. Commun. (Camb.), Vol. 55, 13864-13867 (2019).
9. Quantitative Description and Classification of Protein Structures by a Novel Robust Amino Acid Network: Interaction Selective Network (ISN)
S. Konno, T. Namiki, K. Ishimori
Sci. Rep. Vol. 9, 16654 (2019).
10. A Single Mutation Converts Alr5027 from *Cyanobacteria Nostoc* Sp. PCC 7120 to a Heme-Binding Protein with Heme-Degrading Ability

N. Dojun, K. Muranishi, K. Ishimori, T. Uchida
J. Inorg. Biochem., Vol. 203, 110916 (2020).

11. Biophysical Research in Hokkaido University, Japan
T. Aizawa, M. Demura, K. Gohara, H. Haga, K. Ishimori, M. Kinjo, T. Komatsuzaki, K. Maenaka, M. Yao
Biophys. Rev. Vol. 12, 233-236 (2020).
12. Spectroscopic Characterization of Halorhodopsin Reconstituted into Nanodisks Using Native Lipids
A. Yamamoto, T. Tsukamoto, K. Suzuki, E. Hashimoto, Y. Kobashigawa, K. Shibasaki, T. Uchida, F. Inagaki, M. Demura, K. Ishimori
Biophys. J. Vol. 118, 2853-2865 (2020).
13. Osmotic Pressure Effects Identify Dehydration Upon Cytochrome *c*-Cytochrome *c* Oxidase Complex Formation Contributing to a Specific Electron Pathway Formation
W. Sato, S. Hitaoka, T. Uchida, K. Shinzawa-Itoh, K. Yoshizawa, S. Yoshikawa, K. Ishimori
Biochem. J. Vol. 477, 1565-1578 (2020).
14. Mechanistic Insights into Heme-Mediated Transcriptional Regulation via a Bacterial Manganese-Binding Iron Regulator, Iron Response Regulator (Irr)
D. Nam, Y. Matsumoto, T. Uchida, M.R. O'Brian, K. Ishimori
J. Biol. Chem. Vol. 295, 11316-11325 (2020).
15. Distance Distribution between Two Iodine Atoms Derived from Small-Angle X-ray Scattering Interferometry for Analyzing a Conformational Ensemble of Heavy Atom-Labeled Small Molecules.
Y. Taguchi, T. Saio, D. Kohda
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 25, 5451-5456 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. 立体構造から明らかにする分子シャペロンの作用機序
齋尾 智英, 石森 浩一郎
生物物理, 第 59 巻, 197-201 (2019).
2. コレラ菌のヘム獲得機構と生合成系
内田 毅
生化学, 第 91 巻, 404-408 (2019).
3. Accelerating Structural Life Science by Paramagnetic Lanthanide Probe Methods
T. Saio, K. Ishimori
Biochim. Biophys. Acta. Gen. Subj., 1864, 129332 (2020).
4. Biological Phase Separation: Cell Biology Meets Biophysics
T. Yoshizawa, R.S. Nozawa, T.Z. Jia, T. Saio, E. Mori

Biophys. Rev. 12, 519-539 (2020).

5. Solution NMR Spectroscopy for Investigation of Liquid-Liquid Phase Separation
T. Saio, M. Okumura, Y.H. Lee
J. Korean Mag. Res. Soc., 24, 47-52 (2020).
6. 中性子溶液散乱-現在・過去・未来-
杉山 正明, 井上 倫太郎, 中川 洋, 齋尾 智英
波紋, 第 31 巻, 16-25 (2020).
7. 検出技術:天然変性タンパク質の構造生物学
小田 隆, 齋尾 智英
生物工学, 第 98 巻, 6-9 (2020).
8. 圧力効果によるタンパク質の体積変化の追跡
石森 浩一郎
高圧力の科学と技術, 第 30 巻, 4-11 (2020).

D. 招待講演

1. Specific Heme Binding to Iron Regulatory Proteins (IRPs) and its Functional Significance
Koichiro Ishimori
7th Georgian bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, 2019.5.21-25, Parry Sound, Canada
2. Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase: Contribution of Hydrophobic Interactions to Formation of “Breakwater” in Electron Pathway
Koichiro Ishimori
2019 Korea-Taiwan-Japan Bioinorganic Chemistry Symposium, 2019.11.12-14, Taichung, Taiwan
3. Electron Transfer Mechanism in Cytochrome *c* – Cytochrome *c* Oxidase Complex
Koichiro Ishimori
Strasbourg-Hokkaido University Symposium - 2nd Ph.D Students Workshop, 2019.11.18-19, Strasbourg, France
4. Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase: Formation of “Breakwater” in Electron Pathway
Koichiro Ishimori
The 15th Nanjing University- Hokkaido University-NIMS Joint Symposium, 2019.11.24-27, Nanjing, China
5. Heme-Iron Uptake System of Pathogenic Bacteria *Vibrio cholerae*
Takeshi Uchida
Biometal Science 2019, 2019.6.7-8, Sapporo.
6. Exploring Conformational States of a Protein Enzyme Using Paramagnetic Lanthanide Ions

Tomohide Saio
Biometal Science 2019, 2019.6.7-8, Sapporo.

7. Structural and Kinetic Basis for Functional Modulation of a Molecular Chaperone
Tomohide Saio
8th Asia-Pacific NMR Symposium, 2019.7.3-6, Singapore.
8. Structural and Kinetic Insights into Molecular Chaperones
Tomohide Saio
International Symposium on Protein Folding and Misfolding-related, 2019.10.22-26, Daejeon, Korea.
9. Applications of Paramagnetic Lanthanide Ions in NMR and ESR
Tomohide Saio
International IPR Seminar -Open up a new era of structural biology with advanced NMR study-, 2019.11.19-20, Osaka.
10. Protein Structure and Dynamics by Solution NMR
Tomohide Saio
ASUKA Symposium 2019 - A new Phase of Regenerative Medicine-, 2019.6.13, 奈良.
11. 細胞内恒常性維持を担うシャペロンの動的構造基盤と制御
齋尾 智英
日本生化学会北海道支部 第56 回支部例会, 2019.7.19, 札幌.
12. 金属イオンを用いた SAXS と NMR によるマルチドメインタンパク質の動的構造解析
齋尾 智英
PF 研究会 -BioSAS が拓く生体高分子の分子間相互作用解析の最前線-, 2019.9.11-12, つくば.
13. 立体構造とダイナミクスから明らかにする分子シャペロンの機能とメカニズム
齋尾 智英
バイオ単分子研究会, 2019.9.13, 千葉.
14. フォールディングにおける分子シャペロンの機能とメカニズム: 立体構造と速度論からのアプローチ
齋尾 智英, 石森 浩一郎
第92 回日本生化学会大会, 2019.9.18-20, 横浜.
15. Structure and Dynamics of Molecular Chaperones in Protein Folding, Holding, and Degradation
齋尾 智英
第 2 回 タンパク質可塑性についての研究会 -タンパク質と人工分子のダイナミクスと機能相関-, 2019.9.20, 東京.
16. 低複雑性タンパク質の液-液相分離の制御と破綻のメカニズム: NMR による解析
齋尾 智英
第4 回 LLPS 研究会・ASUKA 若手交流会 2019, 2019.12.9, 奈良.

E. 外部資金の取得状況（2019.4-2020.3）

石森 浩一郎

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「生命金属動態を制御するシグナル伝達の分子機構」

新学術領域研究（研究領域提案型）（分担）：

「「生命金属科学」分野の創成による生体内金属動態の統合的研究」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

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

挑戦的研究（萌芽）（代表）：

「ナノディスクを用いた膜結合金属蛋白質の集積配列による活性制御」

内田 毅

挑戦的研究（萌芽）（分担）：

「ナノディスクを用いた膜結合金属蛋白質の集積配列による活性制御」

齋尾 智英

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：

「相分離を介したシグナル伝達制御の構造基盤」

基盤研究(C)（代表）：

「半特異的認識を介したシャペロンネットワークの構造基盤」

基盤研究(S)（分担）：

「新世代中性子構造生物学の開拓」

公益財団法人第一三共生命科学研究振興財団 2019 年度海外共同研究支援助成（代表）：

「常磁性プローブを用いた構造解析による小胞体内タンパク質品質管理機構の解明」

公益財団法人秋山記念生命科学振興財団 2019 年度研究助成（代表）：

「マルチスケール構造解析による神経難病の発症メカニズム解明」

2019 年度ノーステック財団「札幌ライフサイエンス産業活性化事業」研究シーズ発掘補助金（札幌タレント補助金）（代表）：

「光操作シャペロンの創生と細胞内タンパク質動態の制御」

公益財団法人武田科学振興財団「2019 年度 ライフサイエンス研究助成」（代表）：

「Low-complexity 配列制御に着目した神経難病発症機構の解明」

公益財団法人アステラス病態代謝研究会 2019 年度研究助成金（代表）：

「液-液相分離と神経変性疾患の動的構造基盤」

公益財団法人住友財団 2019 年度 基礎科学研究助成（代表）：

「光応答シャペロンの創成と生体内液液相分離の操作」

公益財団法人 千里ライフサイエンス振興財団 2019 年度岸本基金研究助成（代表）：
「液-液相分離の光操作ツール創出と神経変性疾患のメカニズム解明」

北原 圭

挑戦的研究（開拓）（代表）：

「大腸菌はどこまで速く増殖可能か？-増殖システムの効率限界の探索」

F. 受賞関係

朱 浩傑

ASUKA Symposium 2019 Best Poster Award (2019.6.13)

「Unraveling the Mechanism of Protein Unfolding by Concerted Action of TF-ClpX
Chaperone Complex」

液体化学研究室

(現教員)

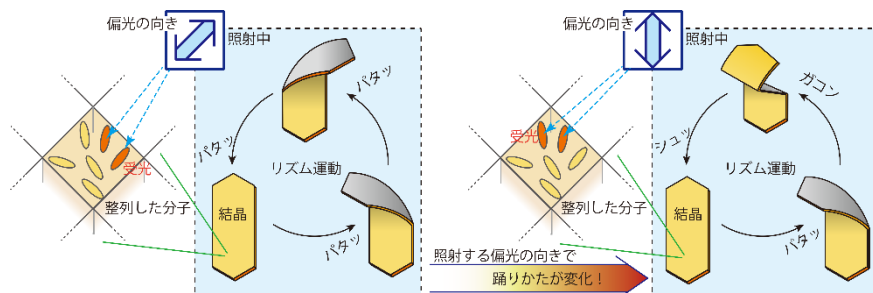
教授 武田 定 (令和2年3月 定年退職)
 准教授 原田 潤
 助教 景山 義之
 助教 高橋 幸裕

(研究概要)

プロトン伝導、人工プロトンポンプ、ゲスト分子の結晶閉じ込めと相変化、核磁気共鳴法を用いた分子運動の解析、巨視的な分子集合体の自発運動とその制御および機構の解明について研究をしています。

結晶中に包摂されたゲスト分子の挙動についての研究では、ゲスト分子の双極子モーメントが低温相で揃う秩序-無秩序型強誘電相転移について解析を行ってきました。この挙動は、ゲスト分子と、結晶を形成するフレームワーク分子との間に働く静電的な協同効果が鍵になっています。

巨視的な分子集合体の自発運動とは、両親媒性のアゾベンゼン誘導体を含む結晶が青色光照射下の非平衡定常状態で、自己継続的に運動する現象を実現したものです。巨視的な自律運動が発現する仕組みのより詳細な解析を進めると共に、運動の自律性に特徴付けられた機能開拓の研究を進めています。その一環として、照射する光の偏光特性によって、自律的な周期運動の巨視的形態が変化することを示しました。これは、エネルギーと共に情報が与えられることによって発現する自律系特有の機能になります。



照射する偏光の特性で巨視的な運動形態を変える結晶の、挙動の説明図

また、結晶としての機能発現のため、新しい成分分子の設計・組み合わせとともに、結晶中での分子配列・分子運動・分子間相互作用の設計・制御や、結晶界面での電荷／分子の移動に注目した研究も進めています。

これまでに、分子運動によって機能発現する、柔粘性/強誘電性イオン結晶という新しいタイプの分子性結晶を開発しています。2019年度は、この柔粘性/強誘電性イオン結晶の開発をさらに進め、小さな電場で分極反転可能な新しい結晶を開発しました。この結晶の粉末試料を加圧すると、透明な多結晶フィルムが容易に得られます。この多結晶フィルムは温度によって分極量が変化する焦電体として、非常に高い性能を示します。

また、異なる有機結晶を貼りあわせることで、接触界面に新しい電子機能をもたらす接触ドーピングの研究や、温度によって結晶中の分子の電子状態が大きく変化する中性-イオン性転移に関する研究を進めています。



柔粘性/強誘電性イオン結晶粉末を加圧して得られた透明多結晶フィルム。

A. 原著論文

1. Plastic/Ferroelectric Crystals with Easily Switchable Polarization: Low-Voltage Operation, Unprecedentedly High Pyroelectric Performance, and Large Piezoelectric Effect in Polycrystalline Forms
J. Harada, Y. Kawamura, Y. Takahashi, Y. Uemura, T. Hasegawa, H. Taniguchi, and K. Maruyama
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 9349–9357 (2019).
2. Molecular Dynamics Simulation Study of the Plastic/Ferroelectric Crystal Quinuclidinium Perrhenate
M. Yoneya and J. Harada
J. Phys. Chem. C, Vol. 124, 2171–2177 (2020).
3. Incorporating Spacer Molecules into the Tetrathiafulvalene-p-Chloranil Charge-Transfer Framework: Modulating the Neutral–Ionic Phase Transition
Y. Takahashi, M. Takehisa, E. Tanaka, J. Harada, R. Kumai, and T. Inabe
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 11, 1336–1342 (2020).
4. Light-driven flipping of azobenzene assemblies — sparse crystal structures and responsive behavior to polarized light
Y. Kageyama, T. Ikegami, S. Satonaga, K. Obara, H. Sato, and S. Takeda
Chem. Eur. J., DOI: 10.1002/chem.202000701.

B. 総説・解説・その他

1. Light-Powered Self-Sustainable Macroscopic Motion for the Active Locomotion of Materials
Y. Kageyama
ChemPhotoChem, Vol. 3, 327–336 (2019).

C. 招待講演

1. 化学で創る分子モーターと実働のための自己組織化
景山義之
分子モーター研究会 2019, 2019.6.28–29, 三島.
2. 生命システムを有機化学で模倣する：分子集合体の自己複製と自律運動
景山義之
高分子研究会（鳥取）, 2019.7.2, 鳥取.
3. 生命の本質的特徴を化学で現してみる
景山義之
化学教育講演会, 2019.7.3, 松江市.

4. 有機分子の自己組織化で実現する分子集合体の自律運動
景山義之
景山義之博士講演会, 2019.7.4, 東広島.
5. 両親媒性アゾベンゼン誘導体の集合体がみせる自己秩序型メカニカル運動
景山義之・池上智則・小原一馬・里永慎之介・佐藤寛泰・武田 定
第68回高分子討論会, 2019.9.25–27, 福井.
6. Molecular Adsorption into Flexible Crystalline Lattice and Quantum and Thermal Motions
Sadamu Takeda (Keynote Speaker)
The 15th Nanjing University - Hokkaido University - NIMS Joint Symposium, 2019.11.24–27, Nanjing, China.

D. 外部資金の取得状況 (2019.4–2020.3)

武田 定

基盤研究(C) (一般) (代表) :

「ホスト格子の相転移を伴う気体吸蔵の動態解明と誘電物性スイッチング」

原田 潤

基盤研究(A) (代表) :

「分子性強誘電体のイノベーション：柔粘性結晶を利用した高性能焦電・圧電材料の開発」

挑戦的研究(萌芽) (代表) :

「柔粘性/強誘電性イオン結晶の開拓による分子性圧電材料の創製」

基盤研究(S) (分担) :

「固体電気化学プロセスから発現する新しいエネルギーおよび情報変換」

村田学術振興財団 研究助成 (代表) :

「低電圧駆動デバイス展開可能な有機強誘電体材料の開発」

双葉電子記念財団 研究助成 (代表) :

「多結晶性で機能する高性能有機焦電材料の開発」

景山 義之

新学術領域研究 (分担) :

「発動分子素子の階層化による自己秩序機能の創出」

高橋 幸裕

基盤研究(C) (代表) :

「有機ヘテロ接合界面で生じる電荷移動現象と機能性」

物質化学研究室

(現教員)

教授 佐田 和己

准教授 角五 彰

特任助教 Arif Md. Rashedul Kabir

(旧教員)

助教 小門 憲太 (令和2年4月転出 現 北海道大学電子科学研究所 准教授)

(研究概要)

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

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

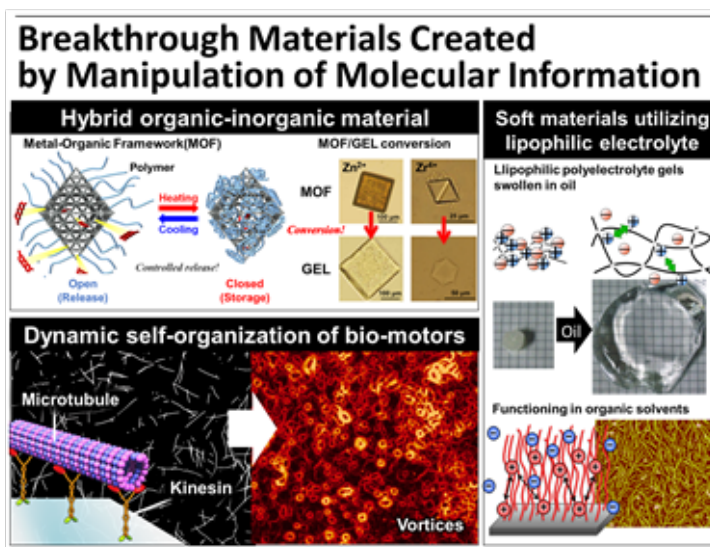
当研究室では、このような立場から、分子間の引力・斥力を巧みに利用して、有機低分子・金属錯体・高分子・無機ナノ粒子・タンパク質などの様々な物質群を構成成分として、それらの混合物から作られる新奇な構造体や新しい機能の発現に取り組んできました。

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

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

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

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



A. 原著論文

1. Adaptation of patterns of motile filaments under dynamic boundary conditions
D. Inoue, G. Gutmann, T. Nitta, A. M. R. Kabir, A. Konagaya, K. Tokuraku, K. Sada, H. Hess, and A. Kakugo
ACS Nano, Vol. 13, 12452-12460 (2019).
2. Synthesis of pyramidal tetraarylborate pentads
N. Sakamoto, M. Ohta, K. Kokado, and K. Sada
New J. Chem., Vol. 43, 14853-14858 (2019).
3. Stabilization of microtubules by cevipabulin
S. R. Nasrin, A. M. R. Kabir, A. Konagaya, T. Ishihara, K. Sada, and A. Kakugo
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 516, 760-764 (2019).
4. Stabilization of microtubules by encapsulation of GFP using Tau-derived peptide
H. Inaba, T. Yamamoto, T. Iwasaki, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, and K. Matsuura
Chem. Commun., Vol. 55, 9072-9075 (2019).
5. Step-growth copolymerization between an immobilized monomer and a mobile monomer in metal-organic frameworks
S. Anan, Y. Mochizuki, K. Kokado, and K. Sada
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 58, 8018-8023 (2019).
6. Fluorescent Tau-derived peptide for monitoring microtubules in living cells
H. Inaba, T. Yamamoto, T. Iwasaki, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, and K. Matsuura
ACS Omega, Vol. 4, 11245-11250 (2019).
7. Artificial smooth muscle model composed of hierarchically ordered microtubule asters mediated by DNA origami nanostructures
K. Matsuda, A. M. R. Kabir, N. Akamatsu, A. Saito, S. Ishikawa, T. Matsuyama, O. Ditzer, M. S. Islam, Y. Ohya, K. Sada, A. Konagaya, A. Kuzuya, and A. Kakugo
Nano Lett., Vol. 19, 3933-3938 (2019).
8. Postsynthetic Modification of Metal-Organic Framework through Urethane Formation
S. Anan, K. Kokado, and K. Sada
Chem. Lett., Vol. 48, 285-287 (2019).
9. Substrate selectivity and its mechanistic insight of the photo-responsive non-nucleoside triphosphate for myosin and kinesin
M. J. Islam, K. Matsuo, H. M. Menezes, M. Takahashi, H. Nakagawa, A. Kakugo, K. Sada, and N. Tamaoki
Org. Biomol. Chem., Vol. 17, 53-65 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. Consideration of molecular structure in the excited state to design new luminogens with aggregation-induced emission
K. Kokado, K. Sada
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 58, 8632-8639, 2019.
2. DNA オリガミ構造体による 分子人工筋肉の開発とその展望
松田健人、アリフ ムハンマド ラセドゥル コビル、佐田和己、葛谷明紀、角五 彰
機能材料、シーエムシー出版, 47-53, 2019.
3. 微小管の機械的刺激への応答と適応
井上大介、角五彰
月刊「アグリバイオ」, Vol. 3, 90-94, 2019.
4. 微小管は機械的刺激をセンシングする動的プローブである
井上大介、角五彰
月刊「細胞」, Vol. 51, 35-37, 2019.

C. 著書

1. Fundamental theory and molecular design of thermoresponsive polymers expandable to sustainable and smart materials
Kenta Kokado, Masami Naya, Kazuki Sada
Sustainable Nanoscale Engineering: From Materials Design to Chemical Processing, Elsevier, pp. 351-372, 2019
2. Integration of soft actuators based on a biomolecular motor system to develop artificial machines
Jakia Jannat Keya, Kentaro Kayano, Arif Md. Rashedul Kabir, Akira Kakugo
Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications, and Future Perspectives, Springer, pp. 691-709, 2019.
3. 高分子ゲルを用いた生体分子モーターとその応用、その可能性について
栢野健太郎、角五彰
「次世代のポリマー・高分子開発、新しい用途展開と将来展望」、技術情報協会、東京、第6章、第4節、pp. 333-345、2019.

4. モータータンパクを用いた分子ロボットの創製
西川聖二、佐田和己、角五彰
「刺激応答性高分子ハンドブック」NTS 出版、東京、第 2 編第 4 章 17 節、pp. 744-753、2019.
5. 配位子の有機化学反応を利用した MOF の事後修飾
佐田和己、小門憲太、阿南静佳
「PCP/MOF および各種多孔質材料の作り方、使い方、評価解析」技術情報協会、東京、pp. 226-236、2019.

D. 招待講演

1. On-demand hybrid catalysts based on stimuli-sensitive polymers
Kazuki Sada
The 15th Nanjing University-Hokkaido University-NIMS Joint Symposium, 2019.11.24, Nanjing.
2. 発動分子素子の階層化による自己秩序機能の創出
角五彰
第 99 回日本化学会春季年会特別企画, 2019.3.16-19, 神戸.
3. A swarm molecular robot constructed from photo-sensor, DNA processor and biomolecular motor
Akira Kakugo
The 2nd International Conference on Materials Research and Innovation (ICMARI), 2019.12.16-17, Bangkok, Thailand.
4. Task execution by molecular robots through DNA based information transfer
Akira Kakugo
Seminar on MOLECULAR ROBOTS AND ARTIFICIAL LIFE, 2019.11.29, Mary University of London, UK.
5. Task execution by molecular robots through DNA based information transfer
Akira Kakugo
Research seminar in mathematics and computer science, research group in mathematics and its applications (RGMA), 2019.11.26, University of the West of England, Bristol, UK.
6. A swarm molecular robot fabricated from photo-sensor, DNA processor and biomolecular motor
Akira Kakugo
Japan-Israel Nano-Bio Interfaces Workshop, 2019.9.10, Bar Ilan University, Israel.

7. Overcoming the challenges for designing swarm molecular robots
Akira Kakugo
CSJ, Okinawa Colloids 2019, 2019.11.3-8, Okinawa, Japan.
8. Molecular swarm robot driven by chemical energy
Akira Kakugo
International Conference on Manipulation Automation and Robotics at Small Scales (MARSS),
2019.7.1-5, Helsinki, Finland.
9. Construction of molecular swarm robot integrating biomolecular soft actuators and processors
Akira Kakugo
The 3rd International Symposium for Advanced Gel Materials & Soft Matters, 2019.6.14-17, Xi'an,
China.
10. Construction of molecular swarm robot
Akira Kakugo
18th International Conference on Unconventional Computation and Natural Computation
(UCNC2019), 2019.5.7-31, Tokyo, Japan.
11. Design of molecular swarm robots
Akira Kakugo
Energy Science and Engineering (ESE) seminar 2019, 2019.1.21, Rayong, Thailand.
12. 多孔性結晶の構成要素を連結する精密高分子合成法の開発
小門 憲太
第29回MRS年次大会, 2019.11.27-11.28, 横浜.
13. 多孔性結晶の規則性に基づく結晶精密重合系の開発
小門 憲太
第65回高分子研究会(神戸), 2019.7.12, 神戸.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

佐田 和己

基盤研究(B) (代表)

「結晶場を利用した三次元精密重合系の開発」

新学術領域研究 (公募) (代表)

「刺激応答性高分子ハイブリッドによるオンデマンド触媒の開発」

角五 彰

新学術領域 (研究領域提案型) (代表)

「発動分子素子の階層化による自己秩序機能の創出」

基盤研究 (A) (代表)

「生体分子機械による革新的動力システムの合理設計」

生体医歯工学共同研究拠点共同研究プロジェクト (代表)

「アクティブマターを用いた革新的物質輸送システムの開発」

基盤研究 (B) (分担)

「褥瘡・皮膚潰瘍の個別化を目的とした遺伝子プロファイルの検討」

小門 憲太

新学術領域研究 (公募) (代表)

「多孔性結晶のソフト化による刺激応答性異方伸縮ソフトクリスタルの開発」

科学技術振興機構 さきがけ (代表)

「トポロジー精密制御による革新的ネットワーク高分子材料の創出」

徳山科学技術振興財団研究助成 (代表)

「モノマー衝突頻度の制御による精密逐次重合系の開発」

戸部眞紀財団研究助成 (代表)

「結晶を構造規定材として用いた人工筋肉の創出」

Arif. Md. Rashedul Kabir

公益財団法人ヒロセ財団 (研究助成事業)

「微小管関連タンパク質による微小管の機械的性質の調節に関する研究」

Jakia Jannat Keya

特別研究員奨励費

「生体分子モーターを動力源とする分子ロボット開発とその応用展開」

F. 受賞関係

角五 彰

第6回バイオテックグランプリ荏原製作所賞 (2019.9.21)

「生体エネルギーを電気エネルギーに変換・増幅する技術」

小門 憲太

高分子学会関西支部 ヤングサイエンティスト講演賞 (2019.7.12)

「Homogeneous Systems to Induce Emission from AIEgens」

Publons Top Peer Reviewer 2019 (2019.9.17)

無 機 化 学 研 究 室

(現教員)

准教授 分島 亮
助 教 土井 貴弘

(旧教員)

教 授 日夏 幸雄 (2019.3 定年退職)

(研究概要)

当研究室では、ランタノイド元素と遷移金属元素を共に含む化合物の電気・磁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。また、さらに詳細な結晶・磁気構造を明らかにするため、中性子線や放射光を利用した実験を通じて様々な研究機関との共同研究も展開している。

この期間では、これまで精力的に取り組んできた白金族酸化物の構造や物性に関して新たに研究を展開し成果を得た。これらの物質群は **3d** 金属酸化物と異なり、白金族元素と酸化物イオン間の共有結合性が増加することで通常の磁気秩序だけではなく金属－絶縁体転移や、価数転移など様々な電氣的、磁氣的な異常を見せる。さらには、いくつかの多形構造間での構造相転移など、結晶学的にも特異な性質を示す。最近では、 $\text{Ba}_3\text{Nd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_9)_2\text{O}_9$ で希土類元素と白金族元素の協同的な複雑な磁氣的挙動を見いだした。さらに、相転移温度がドラスティックに変化させることを示し、低温で反強磁性からフェリ磁性に変化することを明らかにした。

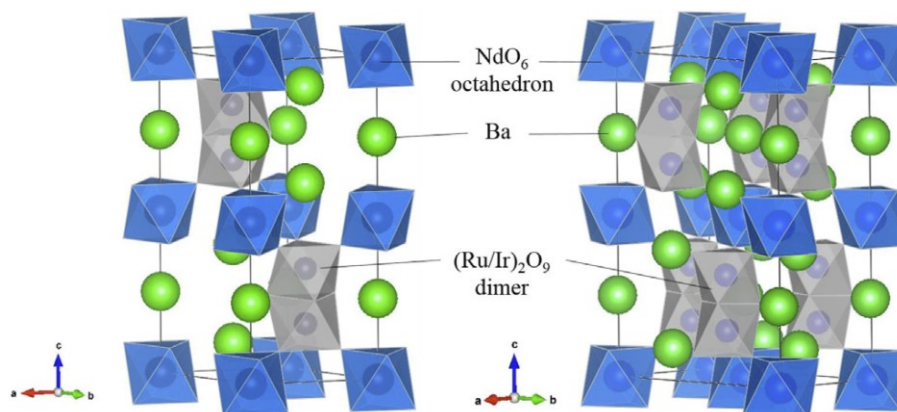


Fig. $\text{Ba}_3\text{Nd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_9)_2\text{O}_9$ の結晶構造

A. 原著論文

1. Studies on Phase Transitions of Rare Earth Tantalates ($\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x$) $_3\text{TaO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}$) with Fluorite-related Structure.
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 127, 273-278 (2019).
2. First-order Valence Transition: Neutron Diffraction, Inelastic Neutron Scattering, and X-ray Absorption Investigations on the Double Perovskite $\text{Ba}_2\text{PrRu}_{0.9}\text{Ir}_{0.1}\text{O}_6$.
J. Sannigrahi, D. T. Adroja, C. Ritter, W. Kockelmann, A. D. Hillier, K. S. Knight, A. T. Boothroyd, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, F. Mosselmans, and S. Ramos
Phys. Rev. B, Vol. 99, 184440-1-9 (2019).
3. Carrier Doping Effect of Magnetic and Transport Properties on the Geometrically Frustrated Iridate $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$.
S. Haneda, Y. Yasukuni, C. Oka, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K. Matsuhira
J. Mag. Mag. Mater., Vol. 476, 274-277 (2019).
4. Magnetic Properties of Ternary Silver Sulfides AgLnS_2 ($\text{Ln} = \text{Rare Earths}$).
K. Nakao, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., **280**, 121012-1-6 (2019).
5. Magnetic Properties of Hole-Doped Pyrochlore Iridate $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Ca}_y)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.
J. Angel, R. Asih, H. Nomura, T. Taniguchi, K. Matsuhira, M. R. Ramadhan, I. Ramli, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, M. I. Mohamed-Ibrahim, S. Sulaiman, and I. Watanabe
Mater. Sci. Forum, **966**, 269-276 (2019)
6. Magnetic Properties of 6L-Perovskites $\text{Ba}_3\text{Nd}(\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{O}_9$ Showing Hexagonal-monoclinic Structural Phase Transition.
Y. Takagi, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., **286**, 121309-1-7 (2020).

錯体化学研究室

(現教員)

教授 加藤 昌子

准教授 小林 厚志

助教 吉田 将己

助教 孫 宇 (高等教育推進機構 ISP 助教)

(研究概要)

錯体化学研究室では、特異な発光性および光機能性を持つ金属錯体の開発と探求を行っている。特に、配位結合による構造デザインとともに、金属間相互作用、 $\pi\pi$ 相互作用、疎水性相互作用、水素結合等の分子間相互作用を自在に制御することによって、多様でフレキシブルなナノ構造を形成する金属錯体の創製に取り組んでいる。これに基づき、研究を「ソフトクリスタル」へと展開している。最近では、多孔質有機シリカ上への白金(II)錯体の担持に基づく迅速ベイポクロミズムの発現 (図1) や、プロトン着脱によってベイポクロミック挙動のスイッチングが可能なプロトン伝導性白金(II)錯体結晶の創出 (図2) に成功した。また、強発光性の発現を志向して、2つのカルボアニオンでキレートされたアニオン性白金(II)錯体の合成法を開拓するとともにその光物性評価にも成功している (図3)。次世代発光材料として注目を集めている発光性銅(I)錯体では、無溶媒の固相反応で容易に強発光性錯体を合成する方法を開拓している。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推進中である (図4)。

Fast and Stable Vapochromism of Pt(II)/PMO Hybrid

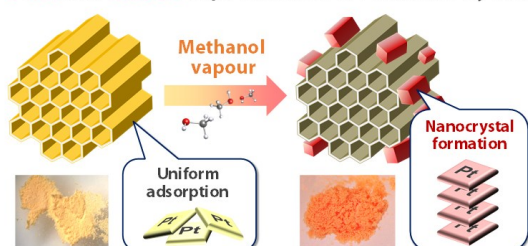


図1. 多孔質有機シリカ上へと担持された白金(II)錯体の迅速ベイポクロミズム

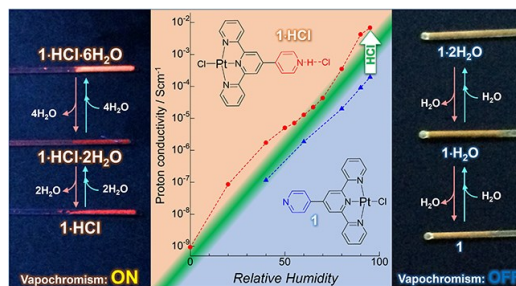


図2. ベイポクロミズムのスイッチングが可能なプロトン伝導性白金(II)錯体

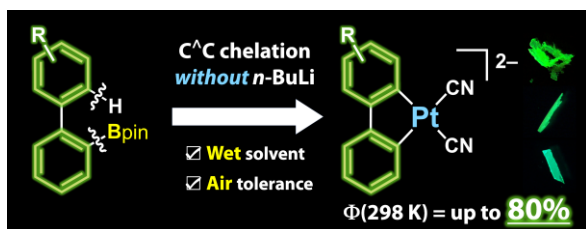


図3. 2つのカルボアニオンでキレートされた白金(II)錯体の合成と光物性

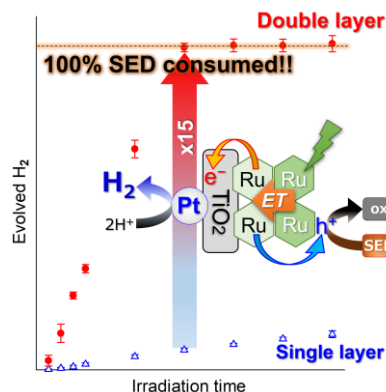


図4. Ru(II)光増感剤を多層化した光触媒ナノ粒子による高活性光水素発生反応

A. 原著論文

1. Stability Tuning of Vapor-adsorbed State of Vapochromic Pt(II) Complex by Introduction of Chiral Moiety
Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 58, 7385–7392 (2019).
2. Two-way Chromic Systems Based on Tetraarylanthraquinodimethanes: Electrochromism in Solution and Mechanofluorochromism in a Solid State
Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, T. Suzuki
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 92, 1211–1217 (2019).
3. Surfactant-assisted Synthesis of Large Cu-BTC MOFs Single Crystals and the Potential Utilization as Photodetectors
Y. Sun, M. Amsler, S. Goedecker, A. Caravella, M. Yoshida, M. Kato
CrystEngComm, Vol. 21, 3948–3953 (2019).
4. Control of Emissive Excited States of Silver(I) Halogenido Coordination Polymers by a Solid Solution Approach
M. Dosen, Y. Kawada, S. Shibata, K. Tsuge, Y. Sasaki, A. Kobayashi, M. Kato, S. Ishizaka, N. Kitamura
Inorg. Chem., Vol. 58, 8419–8431 (2019).
5. Insight into the Origin of Competitive Emission of Copper(I) Complexes Bearing Diimine and Diphosphine Ligands
S. Yanagida, M. Yoshida, W. M. C. Sameera, A. Kobayashi, M. Kato
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 92, 1684–1693 (2019).
6. A Systematic Study on the Double-layered Photosensitizing Dye Structure on the Surface of Pt-cocatalyst-loaded TiO₂ Nanoparticles
N. Yoshimura, A. Kobayashi, M. Yoshida, M. Kato
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 92, 1793–1800 (2019). (Selected Paper)
7. Fast and Stable Vapochromic Response Induced Through Nanocrystal Formation of a Luminescent Platinum(II) Complex on Periodic Mesoporous Organosilica
H. Matsukawa, M. Yoshida, T. Tsunenari, S. Nozawa, A. Sato-Tomita, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Kobayashi, M. Kato
Sci. Rep., Vol. 9, 15151 (2019).
8. Vapochromic Luminescent Proton Conductors: Switchable Vapochromism and Proton Conduction of Luminescent Pt(II) Complexes with Proton-exchangeable Sites
A. Kobayashi, S. Imada, Y. Shigeta, Y. Nagao, M. Yoshida, M. Kato
J. Mater. Chem. C, Vol. 7, 14923–14931 (2019).

9. Aromatic *versus* Aliphatic α -Diimine Ligands in Heteroleptic Copper(I) Emitters: Photophysical and Electrochemical Properties
M. Yoshida, S. Yanagida, D. Saito, A. Kobayashi, M. Kato
Anal. Sci., Vol. 36, 67–73 (2020).
10. Phosphorescence Properties of Anionic Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Fluorine-substituted Tridentate Diphenylpyridine in the Solid State
T. Ogawa, W. M. C. Sameera, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato
Chem. Phys. Lett., Vol. 739, 137024 (2020).
11. Bright Luminescent Platinum(II)-Biaryl Emitters Synthesized Without Air-Sensitive Reagents
C. Wakasugi, M. Yoshida, W. M. C. Sameera, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato
Chem. Eur. J., Vol. 26, 5449–5458 (2020).
12. Homoleptic *versus* Heteroleptic Trinuclear Systems with Mixed L-Cysteinate and D-Penicillamine Regulated by a Diphosphine Linker
S. Hanprasit, N. Yoshinari, D. Saito, M. Kato, T. Konno
Dalton Trans., Vol. 49, 3503–3509 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. Cation-controlled Luminescence Behavior of Anionic Cyclometalated Platinum(II) Complexes
M. Yoshida, M. Kato
Coord. Chem. Rev., Vol. 408, 213194 (2020).
2. 強発光性銅(I)錯体のメカノケミカル合成法の開発
小林 厚志
光化学, Vol. 50, 87–96 (2019).
3. 蒸気応答性ニッケル(II)錯体：温度に頑強な色調/磁性連動変換への挑戦
吉田 将己
Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem., Vol. 74, 46–49 (2019).

D. 招待講演

1. Construction and Luminescence Color Control of Highly Luminescent Platinum(II) Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes
M. Kato
The 23rd International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds, 2019/7/14-19, Hong Kong, China.
2. From Assembly-induced Luminescence to Soft Crystals
M. Kato
2019 年光化学討論会, 2019/9/10-12, 名古屋.

3. Soft Crystals: Science and Photofunctions of Flexible Response Systems with High Structural Order
M. Kato
7th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2019/10/15-18, Kuala Lumpur, Malaysia.
4. 発光性クロミック金属錯体の新展開
加藤昌子
2019 年色材研究発表会, 2019/10/24, 東京.
5. Construction and Color Control of Highly Luminescent Platinum(II) Complexes Bearing N-heterocyclic Carbenes
M. Kato
12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJJS MCC2019), 2019/10/26-28, Suzhou, China.
6. Stimulus-responsive Metal Complexes Exhibiting Strong Luminescence and Chromic Phenomena
M. Kato
SUSTech Academic Report of Chemistry No. 172, 2019/10/30, Shenzhen, China.
7. Soft Crystals: Flexible Response Systems with High Structural Order
M. Kato
16th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2019), 2019/12/17-20, Singapore, Singapore.
8. Grinding and Thermal Syntheses of Luminescent Copper(I) Complexes
A. Kobayashi
The 2nd International Symposium on Soft Crystals, 2019/7/12-14, Narita, Japan.
9. 刺激に応答する錯体を追いかけて
小林 厚志
錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校 2019」, 2019/7/31-8/2, 天童.
10. Multi-layering of Functional Molecules for Solar Fuel Production
A. Kobayashi
5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, 2019/9/20-21, Nagoya, Japan.
11. Multi-layering of Functional Molecules on Semiconductor Surface for Solar Fuel Production
A. Kobayashi
Japan-Germany Bilateral Symposium on Surface-Attached Metal-Organic Framework, 2019/10/23-24, Sapporo, Japan.
12. Dye-Multilayering for Effective Light Harvesting and Charge Separation
A. Kobayashi
International Conference on Artificial Photosynthesis 2019, 2019/11/20-24, Hiroshima, Japan.

13. Vapor-Triggered Spin Switching in the Solid-state Coupled with Reversible Color Change in a Nickel(II)-Quinonoid Complex
M. Yoshida
The 6th Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications”, 2019/6/16-19, Awaji, Japan.
14. A Triple-decker Platinum Complex for Post-synthetic Color-tunable Electrochromic Systems
M. Yoshida
The 15th Nanjing University-Hokkaido University-NIMS Joint Symposium, 2019/11/24-27, Nanjing, China.
15. Transformation and Crystalline Evolution of Coordination Polymer Particles (CPPs) by Outer Stimulus
Y. Sun
The 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, 2019/11/10-13, Awaji, Japan.

E. 外部資金の取得状況（2019.4–2020.3）

加藤 昌子

新学術領域研究（代表）：

「ソフトクリスタル：高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能」

新学術領域研究（代表）：

「発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化」

小林 厚志

挑戦的研究（萌芽）（代表）：

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

公益信託 ENEOS 水素基金（代表）：

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

吉田 将己

若手研究（代表）：

「ガス分子により駆動される金属錯体薄膜の革新的磁気特性変換」

池谷科学技術振興財団 単年度研究助成（代表）：

「蒸気との接触により駆動する色調と磁気秩序の自在スイッチング材料」

北海道大学 令和元年度「若手研究加速事業」（代表）：

「層状ナノ粒子が可能とする白金錯体の超強発光化」

F. 受賞関係

加藤 昌子

北海道大学ディスティングイッシュトプロフェッサー称号付与(2019.4)

The Japanese Photochemistry Association Special Lectureship Award 2019 (2019.9)

「From Assembly-induced Luminescence to Soft Crystals」

小林 厚志

Publons Peer Review Awards 2019 (2019.9)

吉村 修隆

化学系学協会北海道支部 2020 年冬季研究発表会 優秀講演賞（口頭部門）(2020/1/28-29)

「Z スキーム型光水分解を指向した色素多層固定化光触媒ナノ粒子の光水還元反応」

分 析 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 上野 貢生 (2019. 4 着任)

准教授 三浦 篤志

特任講師 孫 泉 (2019. 11 着任)

助 教 藤井 翔

(研究概要)

分析化学研究室では、光とナノ物質／分子系との相互作用について明らかにするとともに、分析化学システムへの応用を目的として研究を行っている。ナノ構造の光物性は、構造体のサイズ・形状や構造間距離に強く依存する。しかしながら、従来の化学的な方法により合成したナノ構造体を基板上に敷き詰める方法では、構造間距離に強く依存する共鳴現象の本質を明らかにすることはできない。当研究室では、プラズモン共鳴を示す金属やグラフェン・カルコゲナイド等のナノ構造体を対象として、高度微細加工技術によりシングルナノメートルの分解能で精緻に作製する方法を開拓し、ナノ構造間あるいはナノ構造／分子間における相互作用の物理・化学的描像を各種分光計測法やフェムト秒時間分解計測により明らかにすることを目的として研究を進めている。特に、制御されたナノ構造体の光物性と分析化学研究への展開（新しい化学計測法の開発）について関心を持って取り組んでいる。また、レーザートラップ・顕微分光法による微小領域の分析化学、および金属錯体の光化学研究についても研究を進めている。

本年度は、準ダークプラズモンという光学現象を見出し、化学センサーにとって重要な高感度分子検出に関する発見をした。Fig. 1(a)に示すナノギャップ金 2 量体構造のような可視・近赤外域において高い光電場増強を示す金属ナノ構造は、非線形光学効果の増強や表面増強ラマン散乱 (SERS)・発光増強において重要な役割を担ってきた。しかし、ナノギャップ金 2 量体構造は光散乱による損失が大きい結果としてプラズモンの寿命が短くなり、必ずしもラマン散乱や蛍光信号を増幅する上で最適な構造ではない。一方、ナノギャップ金ヘプタマー構造や金属／誘電体／金属ナノ構造などは構造間の近接場相互作用により双極子モードとは逆位相の寿命の長いプラズモン共鳴モードを示すが、ギャップ領域の体積が増加するためナノギャップによる局在の効果は薄れてしまう。当研究室では、共鳴波長が同じだが、構造サイズや形状が全く異なる金ナノロッドをナノギャップ金 2 量体構造のギャップ近傍に配置すると (Fig. 1(b)), 局所的に逆位相のプラズモン共鳴モードが生じて、ギャップ幅を維持しつつプラズモンの寿命が 3 倍程度長寿命化すること、また 7 万倍強におよぶ光電場増強が誘起されることを見出し、Fig. 1 (c)に示すように SERS や蛍光信号の更なる増強が可能であることを明らかにした。

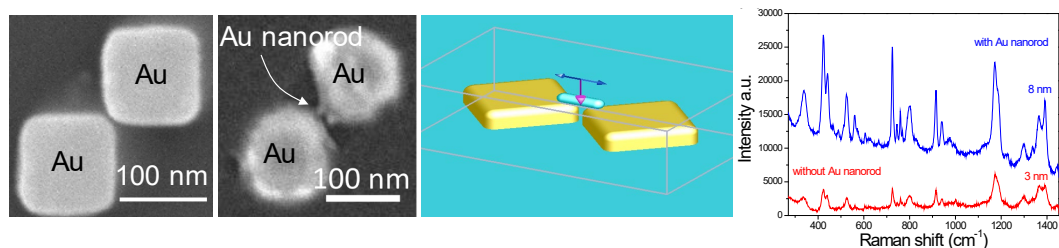


Fig. 1. (a) ナノギャップ金 2 量体構造の走査型電子顕微鏡写真, (b) ナノギャップ近傍に金ナノロッドを配置したナノギャップ金 2 量体構造の電子顕微鏡写真と構造略図, (c)金ナノロッドを配置した構造体基板と配置していない構造体基板で測定したクリスタルバイオレット分子のラマン散乱スペクトル。

A. 原著論文

1. Efficient hot-electron transfer under modal strong coupling conditions with sacrificial electron donors
Y. Cao, T. Oshikiri, X. Shi, K. Ueno, J. Li, H. Misawa, *ChemNanoMat*, **5**, 8, 1008-1014 (2019).
2. Injection compression molding of transmission-type Fano resonance biochips for multiplex sensing applications
K.-L. Lee, M.-L. You, X. Shi, Y.-R. Li, K. Ueno, H. Misawa, *Appl. Mater. Today*, **16**, 72-82 (2019).
3. Ammonia photosynthesis via an association pathway using a plasmonic photoanode and a zirconium cathode
T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Green Chem.*, **21**, 4443-4448 (2019).
4. Arbitrary control of the diffusion potential between a plasmonic metal and a semiconductor by an angstrom-thick interface dipole layer
T. Oshikiri, H. Sawayanagi, K. Nakamura, K. Ueno, T. Katase, H. Ohta, H. Misawa, *J. Chem. Phys.*, **152**, 3, 034705 (2020).
5. On-chip MIC by combining concentration gradient generator and flanged chamber arrays
X. Zhang, Z.-Y. Li, K. Ueno, H. Misawa, N.-Q. Ren, K. Sun, *Micromachines*, **11**, 2, 207-1-11 (2020).
6. Further enhancement of the near-field on Au nanogap dimers using quasi-dark plasmon modes
K. Shibata, S. Fujii, Q. Sun, A. Miura, K. Ueno, *J. Chem. Phys.*, **152**, 10, 104706-1-10 (2020).
Selected as Featured Article

B. 総説・解説・その他

1. Applications of ultrafast photoemission electron microscopy in nanophotonics
Q. Sun, S. Zu, K. Ueno, Q. Gong, H. Misawa, *Chin. J. Lasers*, **46**, 5, 0508008-1-10 (2019).
2. 電極間の表面力の測定を目指した装置開発
藤井 翔, *ぶんせき*, **5**, 209-210 (2019).

D. 招待講演

1. レーザー誘起マイクロバブルにおける界面化学の探究
藤井 翔, 第 37 回九州分析化学若手の会 夏季セミナー, Hotel & Resorts SAGA-KARATSU, 唐津, 7 月 (2019).

2. Photochemical properties of organic dye molecules under vibrational strong coupling regimes
K. Ueno, The 10th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2019), Congress Center of Instituto Superior Tecnico (IST), Lisbon, Portugal, July (2019).
3. Infrared plasmonic nanoantennae: vibrational strong coupling and optical trapping
K. Ueno, The International Workshop on Ultrafast Micro/Nano Photonics and Photochemistry, Hokkaido University, Sapporo, August (2019).
4. Plasmon-enhanced photochemistry; nanoprocessing and energy conversion
K. Ueno, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University Uji Campus, Uji, September (2019).
5. プラズモン誘起オプティカルトラッピングを利用した赤外光検出デバイス
上野貢生, 2019 年光化学討論会, 3S05, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋, 9 月 (2019).
6. 制御されたナノ構造体の光物性と分析化学への応用
上野貢生, 日本分析化学会第 68 年会, E3006, 千葉大学西千葉キャンパス, 千葉, 9 月 (2019).
7. ナノ物質の光物性と相互作用
上野貢生, 「るつぽ」セミナー, 北海道大学, 札幌, 9 月 (2019).
8. Modulations of electronic states in plasmonic strong coupling systems and their application to photochemical reaction fields
K. Ueno, Final International Symposium on Photosynergetics, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (2014-2018), MEXT, Osaka University Toyonaka Campus, Toyonaka, October (2019).
9. Plasmon-induced optical force using nano-engineered metallic particles and its application to optical sensors
K. Ueno, The International Symposium on Plasmonics and Nanophotonics (iSPN2019), Ikuta Shrine Hall, Kobe, November (2019).
10. Development of highly-sensitive surface-enhanced Raman scattering chips by using dark plasmon modes
K. Ueno, The 15th Nanjing University- Hokkaido University-NIMS Joint Symposium, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, China, November (2019).
11. Laser-induced microbubbles applied to chemical reactions
S. Fujii, 6th International Mini-symposium on Surface Forces, Tohoku University Katahira campus, Sendai, February (2020).
12. 準ダークプラズモン共鳴モードを利用した表面増強ラマン散乱分光
上野貢生, 2019 年度 日本分光学会北海道支部シンポジウム, 北海道大学, 札幌, 3 月 (2020).
13. Molecular assembly on surface by photothermally-generated interface: towards sustainable manufacturing

S. Fujii, International Symposium on Materials Chemistry for Sustainable Energy in Chuo University, Chuo University Korakuen campus, Bunkyo-ku, March (2020).

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

上野 貢生

科学研究費補助金 基盤研究 B (代表) :
「プラズモン誘起化学反応における時間効果の解明と光反応場の創製」

科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :
「結合系プラズモニックナノ構造による光圧の時空間制御」

科学研究費補助金 特別推進研究 (分担) :
「ナノ共振器-プラズモン強結合を用いた高効率光反応システムの開拓とその学理解明」

三浦 篤志

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

研究助成 (物質・デバイス領域共同研究拠点 展開共同研究 B) (代表) :
「増幅吸収/散乱顕微鏡による抗がん剤分子取込量の単一細胞・単一分子レベル定量測定」

藤井 翔

科学研究費補助金 若手研究 (代表) :
「レーザー誘起衝撃波を用いたメカノクロミック発光錯体の機械特性解析」

研究助成 (日立北大ラボ) (代表) :
「微小気泡の三相界面における化学の探究とマイクロパターニングへの展開」

F. 受賞関係

安部 彩夏

ポスター発表賞 第 35 回緑陰セミナー (2019.6.29)
「気相中に浮遊する単一微小水滴粘度の計測」

有機化学第一研究室

(現教員)

教授 鈴木 孝紀

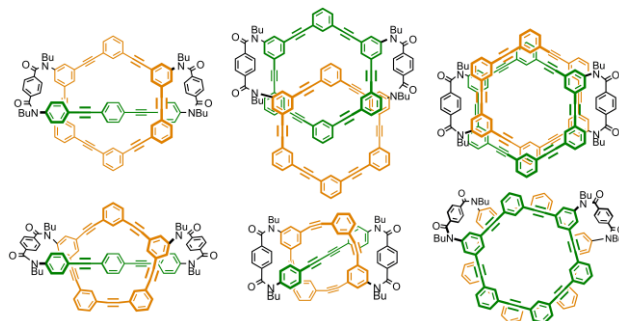
助教 上遠野 亮

助教 石垣 侑祐

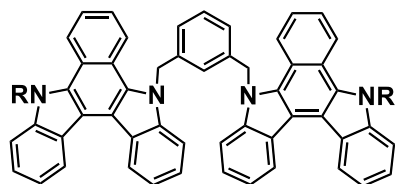
(研究概要)

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

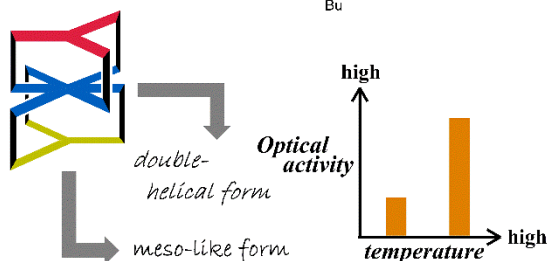
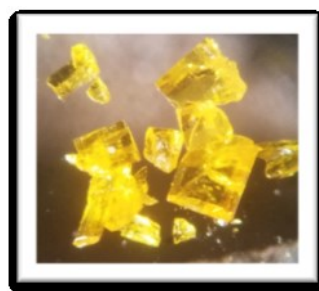
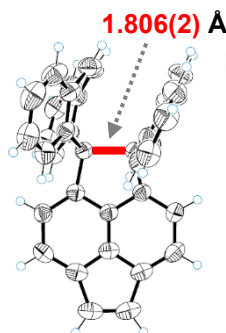
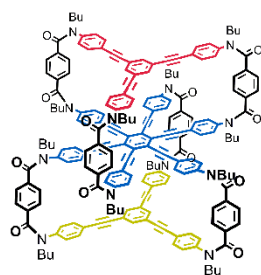
現在の主要な研究テーマとして、「世界一長い炭素-炭素結合」、「呼べば答える応答性分子：多重出入力による高機能化」、「安定な開殻種を与える新規な窒素複素環化合物」、「テレフタルアミドを基盤とするキラル化学」などに取り組んでいます。



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



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



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

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

A. 原著論文

1. Molecular Wires with Controllable π -Delocalization Incorporating Redox-Triggered π -Conjugated Switching Units.
W. Nojo, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima, and T. Suzuki
ChemPlusChem, Vol. 84, 634-642 (2019).
2. Synthesis of the cyclohexene segment of portimine.
T. Saito, K. Fujiwara, Y. Kondo, U. Akiba, and T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 60, 386-389 (2019).
3. Chiral diversification through the assembly of achiral phenylacetylene macrocycles with a two-fold bridge.
R. Katoono, K. Kusaka, Y. Saito, K. Sakamoto, and T. Suzuki
Chem. Sci., Vol. 10, 4782-4791 (2019).
4. Selective Formation of a Mixed-valence State from Linearly-bridged Oligo(aromatic diamines): Drastic Structural Change into a Folded Columnar Stack for Half-filled Polycations.
W. Nojo, Y. Ishigaki, T. Takeda, T. Akutagawa, and T. Suzuki
Chem. Eur. J., Vol. 25, 7759-7765 (2019).
5. Dual dynamic chirality generated in the assembly of three achiral rods through the three-fold twisting of a macrocycle.
R. Katoono, K. Sakamoto, and T. Suzuki
Chem. Commun., Vol. 55, 5503-5506 (2019).
6. Total synthesis of kehokorins A and B.
K. Fujiwara, R. Motousu, D. Sato, Y. Kondo, U. Akiba, T. Suzuki, and T. Tokiwano
Tetrahedron Lett., Vol. 60, 1299-1301 (2019).
7. Two-way Chromic Systems Based on Tetraarylanthraquinodimethanes: Electrochromism in Solution and Mechanofluorochromism in a Solid State.
Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, and T. Suzuki
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 92, 1211-1217 (2019).
8. Photo- and Thermal Interconversion of Multiconfigurational Strained Hydrocarbons Exhibiting Completely Switchable Oxidation to Stable Dicationic Dyes
Y. Ishigaki, Y. Hayashi, T. Suzuki
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 18293-18300 (2019).
9. Electric-Field-Controllable Conductance Switching of an Overcrowded Ethylene Self-Assembled Monolayer
S. Fujii, M. Koike, T. Nishino, Y. Shoji, T. Suzuki, T. Fukushima, M. Kiguchi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 18544-18550 (2019).
10. Switching of Redox Properties Triggered by a Thermal Equilibrium between Closed-Shell Folded and Open-Shell Twisted Species

Y. Ishigaki, T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki, T. Suzuki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 59, 6581-6584 (2020).

- 11 H₂S-activatable near-infrared afterglow luminescent probes for sensitive molecular imaging in vivo
L. Wu, Y. Ishigaki, Y. Hu, K. Sugimoto, W. Zeng, T. Harimoto, Y. Sun, J. He, T. Suzuki, X. Jiang, H.-Y. Chen, D. Ye
Nat. Commun., Vol. 11, 446 (2020).
- 12 Hexaarylbutadiene: A Versatile Scaffold with Tunable Redox Properties towards Organic Near-Infrared Electrochromic Material
Y. Ishigaki, T. Harimoto, K. Sugimoto, L. Wu, W. Zeng, D. Ye, T. Suzuki
Chem. Asian J., Vol. 15, 1147-1155 (2020).
- 13 A novel condensed heterocyclic quinone with a dibenzofuranobisthiadiazole skeleton
K. Sugawara, W. Nojo, Y. Ishigaki, J. Ohkanda, T. Suzuki
Heterocycles, Vol. 101, 99-103 (2020).

D. 招待講演

1. Organic Electrochromic Systems as Bioprobes of H₂S for Imaging and Photodynamic Therapy
Takanori Suzuki
Strasbourg-Hokkaido Symposium, 2019.11.18-19, Strasbourg
2. 高歪化合物の特異な立体構造に基づく機能創出
石垣侑祐
化学系学協会北海道支部 2020 年冬季研究発表会, 2020.1.29, 札幌
3. 高歪み化合物に基づく超結合の創出と異性化を鍵とする応答制御
石垣侑祐
日本化学会第 100 春季年会第 34 回若い世代の特別講演会, 2020.3.5, 講演予稿集

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

鈴木孝紀

基盤研究 (B) (代表) :

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

新学術領域 (公募) :

「ドナーアクセプター連結型中分子による生物機能/光機能分子創出」

上遠野亮

基盤研究 (C) (代表) :

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

石垣侑祐

若手研究（代表）：

「七員環構造を鍵とする高歪化合物の創出と特異な構造に基づく応答機能」

公益財団法人 戸部真紀財団研究助成（代表）：

「分子内コアーシェル構造を鍵とする「超結合」の概念確立と機能開拓」

公益財団法人 日本科学協会 笹川科学研究助成（代表）：

「世界最長の炭素－炭素単結合に基づく新規応答機能の発現」

F. 受賞関係

張本尚

第 30 回基礎有機化学討論会 ポスター賞（2019.9.27）

「共役ジエン型電子供与体と近赤外吸収を有するジカチオンとの酸化還元応答」

林裕貴

第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019 優秀ポスター発表賞（2019.11.20）

「新規高歪み炭化水素の光－熱異性化に基づく酸化特性の可逆的スイッチング」

石垣侑祐

日本化学会北海道支部 第 17 回支部奨励賞（2020.1.29）

「高歪化合物の特異な立体構造に基づく機能創出」

日本化学会第 100 春季年会 第 34 回若い世代の特別講演証（2020.3.22）

「高歪み化合物に基づく超結合の創出と異性化を鍵とする応答制御」

有機化学第二研究室

(現教員)

教授 谷野 主持
准教授 鈴木 孝洋
助教 池内 和忠

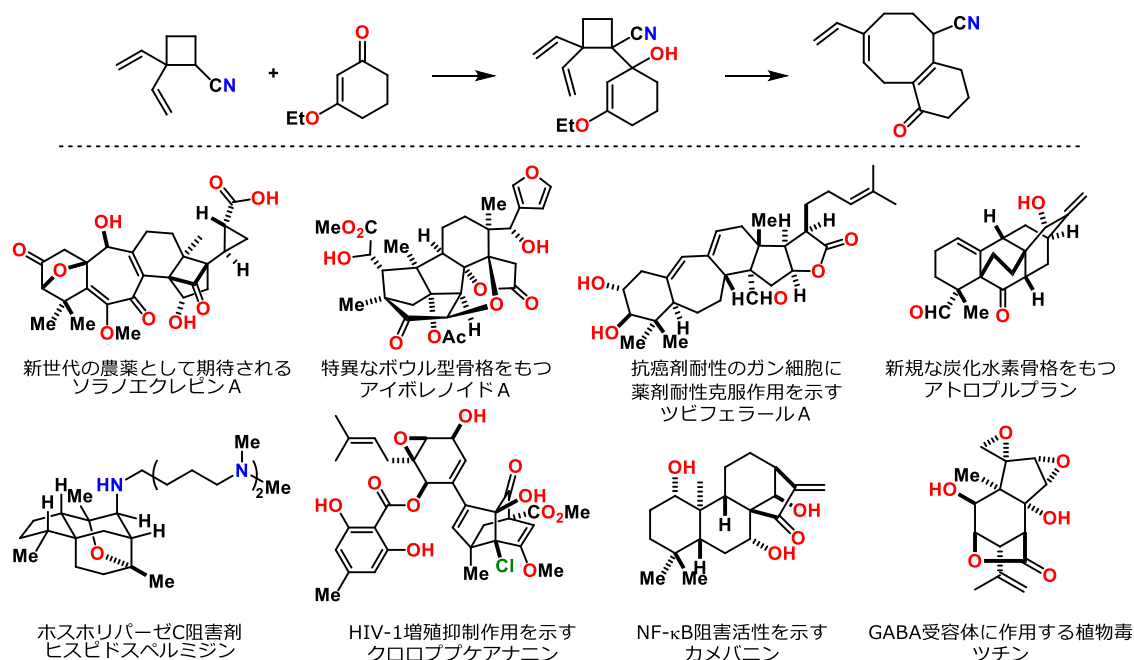
(研究概要)

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

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

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

転位反応を用いる8員環骨格構築法



A. 原著論文

1. Synthesis of Substituted Cyclopentenol Derivatives via Intramolecular Addition Reaction of Vinylcopper Species
H. Yamaga and K. Tanino
Synlett, Vol. 30, No. 2, 230-234 (2019).
2. An Intermolecular [4+3] Cycloaddition Reaction Using 3-Hydroxy-2-pyrone Derivatives with an Oxyallyl Cation
T. Suzuki, T. Yanagisawa, and K. Tanino
Heterocycles, Vol. 99, No. 2, 848-855 (2019).
3. Asymmetric Total Synthesis of Laurallene
F. Yoshimura, R. Okada, and K. Tanino
Org. Lett., Vol. 21, No. 2, 559-562 (2019).
4. Synthetic Study of Andrastins: Stereoselective Construction of the BCD-Ring System
F. Yoshimura, T. Abe, Y. Ishioka, and K. Tanino
J. Antibiot., Vol. 72, No. 6, 384-388 (2019).
5. Inhibition of Lipid Droplet Formation by Ser/Thr Protein Phosphatase PPM1D Inhibitor, SL-176
R. Kamada, N. Kimura, F. Yoshimura, K. Tanino, and K. Sakaguchi
Pros One, Vol. 14, No. 2, e0212682 (2019).
6. A Simple Method for the Preparation of Stainless and Highly Pure Trichloroacetimidates
K. Ikeuchi, K. Murasawa, and H. Yamada
Synlett, Vol. 30, No. 11, 1308-1312 (2019).
7. A Fairy Chemical, Imidazole-4-carboxamide, is Produced on a Novel Purine Metabolic Pathway in Rice
H. Takemura, J.-H. Choi, N. Matsuzaki, Y. Taniguchi, J. Wu, H. Hirai, R. Motohashi, T. Asakawa, K. Ikeuchi, M. Inai, T. Kan, and H. Kawagishi
Sci. Rep., Vol. 9, No. 1, 9899/1-9899/8 (2019).
8. *p*-Methylbenzyl Group: Oxidative Removal and Orthogonal Alcohol
K. Ikeuchi, K. Murasawa, K. Ohara, and H. Yamada
Org. Lett., Vol. 21, No. 17, 6638-6642 (2019).
9. Development of a 1,3a,6a-triazapentalene derivative as a compact and thiol-specific fluorescent labeling reagent
A. Nakayama, A. Otani, T. Inokuma, D. Tsuji, H. Mukaiyama, A. Nakayama, K. Itoh, A. Otaka, K. Tanino, and K. Namba
Commun. Chem., Vol. 3, 6 (2020).
10. First Total Synthesis of Neostriatin
K. Ikeuchi, T. Ueji, S. Matsumoto, S. Wakamori, and H. Yamada
Eur. J. Org. Chem., No. 14, 2077-2085 (2020).

11. Synthesis of Diaryl Ether Components of Ellagitannins Using Ortho-quinone with Consonant Mesomeric Effects
H. Konishi, T. Hirokane, H. Hashimoto, K. Ikeuchi, S. Matsumoto, S. Wakamori, and H. Yamada
Chem. Commun., Vol. 56, No. 28, 3991-3994 (2020).
12. Total Synthesis of Casuarinin
S. Wakamori, S. Matsumoto, R. Kusuki, K. Ikeuchi, and H. Yamada
Org. Lett., Vol. 22, No. 9, 3392-3396 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. 新規化合物及びその製造方法
谷野圭持, 鈴木孝洋, 和田善行, 村西修一, 眞田慎吾
特開 2020-59676 (2020).

D. 招待講演

1. シアノ基の特性を活用した天然物合成
谷野圭持
東北大学理学部化学教室 一般雑誌会講演会, 2019.6.12, 仙台.
2. Natural Product Synthesis Based on Cyclization Reactions of Nitriles
Keiji Tanino
The 8th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, 2019.9.17-20, Kyoto.
3. Synthetic Study of Coriamyrtin
Kazutada Ikeuchi
The 14th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-14), 2019.9.27, Niseko, Japan.
4. Biomimetic Total Synthesis of Chloropupukeananin
Takahiro Suzuki
The 14th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-14), 2019.9.28, Niseko, Japan.
5. 超微量生物機能性天然中分子の高効率合成
谷野圭持
第9回CSJ 化学フェスタ 2019, 2019.10.15-17, 東京.
6. シアノ基の特性を活用した天然物合成
谷野圭持
名古屋大学第III回創薬科学セミナー (TF レクチャーシップ) , 2019.10.18, 名古屋.

7. Total Syntheses of Complex Natural Products by Rapid Framework Construction Strategies
Takahiro Suzuki
Hokkaido mini-Symposium by Young Generations in Asia, 2019.11.15, Hokkaido University, Japan.
8. Total Synthesis of Complex Natural Products Based on Diels-Alder Reaction
Takahiro Suzuki
Keio International Symposium on Innovative Synthesis of Complex Molecules, 2019.12.14, Keio University, Japan.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4–2020.3)

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」

革新的技術開発・緊急展開事業 (分担) :

「ジャガイモシロシストセンチュウ等に対する革新的な新規作用機構の線虫剤開発」

小川香料 (株) 共同研究 (代表) :

「新規骨格を有する香料物質に関する研究開発」

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

公益財団法人アステラス病態代謝研究会研究助成金 (代表) :

「連続的環化反応を用いたヘチダン型アルカロイドの合成」

池内 和忠

若手研究 (代表) :

「植物毒ツチン及び新規類縁体の短工程合成」

F. 受賞関係

加藤 港介

第 63 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 (2019.9.28)

「2-Isocyanoallopupukeanane の全合成」

行武 悠樹

第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019 優秀ポスター発表賞 (2019.11.20)

「ツビフェラル A の不斉全合成研究」

有機金属化学研究室

(現教員)

教授 澤村 正也

講師 清水 洋平

助教 岩井 智弘

助教 Fernando Arteaga Arteaga (高等教育推進機構 ISP 助教)

特任助教 東田 皓介 (化学反応創成研究拠点)

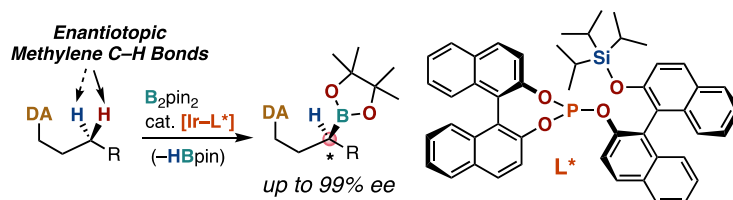
特任助教 Ronald Lazo Reyes (化学反応創成研究拠点、2020 年 5 月 着任)

(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。

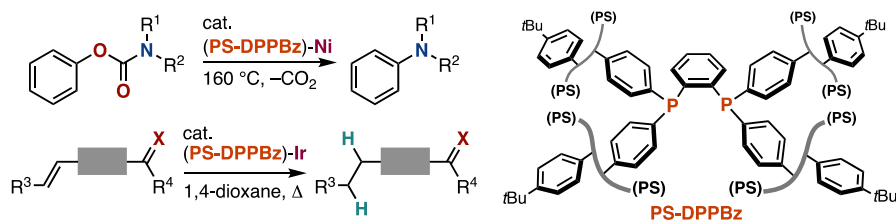
【不活性メチレン C-H 結合のイリジウム触媒不斉ホウ素化：論文 5,9,13】

BINOL 型キラルモノホスファイト配位子を有するイリジウム触媒を用いた 2-アルキルピリジンおよび 2-アルキル-1,3-アゾール誘導体の不活性メチレン C-H 結合の高エナンチオ選択的ホウ素化反応を開発した。人工力誘起反応法を用いた大規模理論計算から、モノホスファイト-イリジウム-トリス (ボリル) 錯体が反応ポケットを形成し、触媒-基質間に働く複数の非共有結合性相互作用 (π/π , CH/π , $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合) が不斉発現に重要であることを示した。



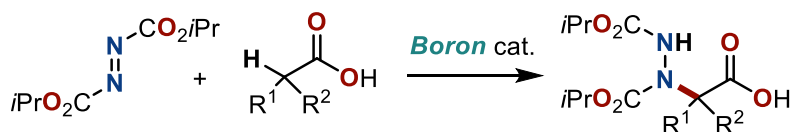
【ポリスチレン架橋ホスフィン配位子を用いる触媒反応：論文 6,7,12】

モノキレート配位特性を有するポリスチレン架橋ビスホスフィン PS-DPPBz を配位子に有するニッケル触媒を用いた *O*-アリアルカルバメートの脱炭酸によるアニリン合成を開発した。反応形中にフリーアミンが存在しないことから、ホルミル基を含む様々な官能基を許容する。また、1,4-ジオキサンを水素源とするイリジウム触媒アルケン選択的水素移動型還元反応を開発し、PS-DPPBz は再利用可能な不均一系触媒を与えた。



【ホウ素触媒によるカルボン酸 α 位アミノ化反応：論文 8】

ホウ素触媒によるカルボン酸エノラート生成を活用して、触媒的カルボン酸 α 位アミノ化反応を開発した。立体障害が大きい α, α 二置換グリシン誘導体の合成も可能であり、適用範囲が広い手法である。また、ホウ素触媒上に不斉配位子を導入することで触媒的不斉反応に展開できることを示した。



A. 原著論文

1. A Polystyrene-Cross-Linking Tricyclohexylphosphine: Synthesis, Characterization and Applications to Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides
J. Arashima, T. Iwai, and M. Sawamura
Chem. Asian J., Vol. 14, 411–415 (2019).
2. Asymmetric Synthesis of α -Alkylidene- β -Lactams through Copper Catalysis with a Prolinol-Phosphine Chiral Ligand
K. Imai, Y. Takayama, H. Murayama, H. Ohmiya, Y. Shimizu, and M. Sawamura
Org. Lett., Vol. 21, 1717–1721 (2019).
3. Heterogeneous Nickel-Catalyzed Cross-Coupling between Aryl Chlorides and Alkylolithiums Using a Polystyrene-Cross-Linking Bisphosphine Ligand
Y. Yamazaki, N. Arima, T. Iwai, and M. Sawamura
Adv. Synth. Catal., Vol. 361, 2250–2254 (2019).
4. Nickel-Copper-Catalyzed Hydroacylation of Vinylarenes with Acyl Fluorides and Hydrosilanes
Y. Ueda, T. Iwai, and M. Sawamura
Chem. Eur. J., Vol. 25, 9410–9414 (2019).
5. Iridium-catalyzed Asymmetric Borylation of Unactivated Methylene C(sp³)-H Bonds
R. L. Reyes, T. Iwai, S. Maeda, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 6817–6821 (2019).
6. Nickel-Catalyzed Decarboxylation of Aryl Carbamates for Converting Phenols into Aromatic Amines
A. Nishizawa, T. Takahira, K. Yasui, H. Fujimoto, T. Iwai, M. Sawamura, N. Chatani, and M. Tobisu
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 7261–7265 (2019).
7. Iridium-Catalyzed Alkene-Selective Transfer Hydrogenation with 1,4-Dioxane as Hydrogen Donor
D. Zhang, T. Iwai, and M. Sawamura
Org. Lett. Vol. 21, 5867–5872 (2019).
8. Boron-Catalyzed α -Amination of Carboxylic Acids
T. Morisawa, M. Sawamura, and Y. Shimizu
Org. Lett. Vol. 21, 7466–7469 (2019).
9. Asymmetric Synthesis of α -Aminoboronates via Rhodium-Catalyzed Enantioselective C(sp³)-H Borylation
R. L. Reyes, M. Sato, T. Iwai, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc. Vol. 142, 589–597 (2020).

10. Copper-Catalyzed Enantioselective Conjugate Reduction of α,β -Unsaturated Esters with Phenol-Carbene Chiral Ligand
S. Mimura, S. Mizushima, Y. Shimizu, and M. Sawamura
Beilstein J. Org. Chem. Vol. 16, 537–543 (2020).
11. Polystyrene-Supported PPh_3 in Macroporous Monolith: Effect of Cross-Linking Degree on Coordination Mode and Catalytic Activity in Pd-Catalyzed C-C Cross-Coupling of Aryl Chlorides
H. Matsumoto, Y. Hoshino, T. Iwai, M. Sawamura, and Y. Miura
ChemCatChem Vol. 12, 4034–4037 (2020).
12. Ir-Catalyzed Reversible Acceptorless Dehydrogenation/Hydrogenation of *N*-Substituted and Unsubstituted Heterocycles Enabled by a Polymer-Cross-Linking Bisphosphine
D. Zhang, T. Iwai, and M. Sawamura
Org. Lett. Vol. 22, 5240–5245 (2020).
13. Asymmetric remote C–H borylation of aliphatic amides and esters with a modular iridium catalyst
R. L. Reyes, M. Sato, T. Iwai, K. Suzuki, S. Maeda, and M. Sawamura
Science Vol. 369, 970–974 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. anti Boron Addition to Alkynes
M. Sawamura, and H. Ohmiya
In *Science of Synthesis: Advances in Organoboron Chemistry towards Organic Synthesis*, Fernández, E., Ed.; Thieme: Stuttgart; Chapter 5, pp 105-130 (2019).
2. Dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin,
4-[[[(1*R*)-2'-[(triisopropylsilyl)oxy][1,1'-binaphthalen]-2-yl]oxy]-, (11*bR*)-(9*CI*)
R. L. Reyes, and M. Sawamura
Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (2020). DOI:
onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/047084289X.rm02326.

D. 招待講演

1. ポリスチレン架橋ホスフィン配位子を用いた触媒開発の展開
澤村 正也
新学術領域研究「精密制御反応場」第7回公開シンポジウム, 2019.5.16–17, 仙台市.
2. Ligand-Enabled Selective Borylation of $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}$ and $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Bonds
Masaya Sawamura
The 27th French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry, 2019.5.19–22, Fukuoka.
3. Catalytic Enantioselective Borylation of Methylene C–H Bonds
Ronald Reyes, Tomohiro Iwai, Satoshi Maeda, Masaya Sawamura (poster)
第29回 万有福岡シンポジウム, 2019.5.25, 福岡市.

4. 高分子反応場を利用した触媒デザイン
岩井 智弘
九州大学工学部 講演会, 2019.5.30, 福岡市.
5. 固体と分子の融合による触媒デザイン
岩井 智弘
第52回有機金属若手の会 夏の学校, 2019.6.24–26, 倉敷市.
6. Carboxylic Acid-Selective Enolate Formation
Yohei Shimizu
Hokkaido Summer Symposium 2019 on Catalysis for Organic Synthesis, 2019.7.1–2, Sapporo.
7. Enantioselective Methylene C(sp³)-H Borylation
Masaya Sawamura
The 47th Naito Conference on "C-H Activation and Transformation", 2019.7.2–5, Sapporo.
8. Enantioselective Methylene C(sp³)-H Borylation
Masaya Sawamura
7th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry, 2019.8.27–30, Cartagena de Indias, Colombia.
9. Noncovalent Interactions in Ir-Catalyzed Enantioselective C(sp³)-H Borylation
Masaya Sawamura
1st International Conferences on Noncovalent Interactions (ICNI-2019), 2019.9.2–6, Lisbon, Portugal.
10. Catalytic Enantioselective C(sp³)-H Borylation: Mechanism and Applications
Masaya Sawamura
The 9th Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (Junior ICCEOCA-9), 2019.9.23–25, Busan, Korea.
11. 空間制御に基づく配位子設計と触媒開発
岩井 智弘
分子環境相関論オータムセミナー2019, 2019.10.21, 京都市.
12. シリカまたはポリスチレンと第3級ホスフィンの機能融合に基づく金属錯体触媒の設計
岩井 智弘
第23回ケイ素化学協会シンポジウム, 2019.11.1–2, 宮崎市.
13. Ligand-Enabled Selective Borylation of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds
Masaya Sawamura
NOST Organic Chemistry & Biomolecular Chemistry Conference, 2019.11.6–8, Melbourne, Australia.

14. Multipoint Solid-Supported Phosphine Ligands for Active Site Isolation
Tomohiro Iwai
Hokkaido mini-Symposium by Young Generations in Asia, 2019.11.15, Sapporo.
15. Boron-Catalyzed α -Functionalization of Carboxylic Acids
Yohei Shimizu
Hokkaido mini-Symposium by Young Generations in Asia, 2019.11.15, Sapporo.
16. 有機金属錯体触媒のための空間デザイン
岩井 智弘
東京農工大学 講演会, 2019.11.22, 小金井市.
17. Catalytic Enantioselective C(sp³)-H Borylation
Masaya Sawamura
The 2nd ICRéDD International Symposium, 2019.11.27–29, Sapporo.
18. Asymmetric Synthesis of α -Aminoboronates via Rhodium-Catalyzed Enantioselective C(sp³)-H Borylation
Masaya Sawamura
The 2nd Japan Germany Singapore Trilateral Symposium on Precision Synthesis and Catalysis, 2019.12.2–3, Nara.
19. Experimental and Computational Approach to Innovative Asymmetric C–H Functionalization
Masaya Sawamura
MANA Seminar, 2019.12.18, Ibaraki.

E. 外部資金の取得状況（2018.4–2019.3）

澤村 正也

基盤研究（A）（代表）：

「配位子設計を基盤とするC-H結合不斉変換反応の開発」

新学術領域研究（代表）：

「固相担持法による高活性遷移金属錯体触媒の創製」

東ソー・ファインケム株式会社共同研究（代表）：

「ポリマー型新規触媒を利用した研究」

出光興産株式会社共同研究（代表）：

「 α -オレフィンの選択多量化反応」

清水 洋平

若手研究（代表）：

「触媒的カルボン酸 α 位ラジカル生成法の開発」

国際科学技術財団研究助成（代表）：

「ペプチド医薬を志向した非天然アミノ酸の迅速合成法の開発」

医用薬物研究奨励富岳基金（代表）：
「ペプチド医薬を志向した新規触媒反応の開発」

岩井 智弘
若手研究（A）（代表）：
「第一周期遷移金属の高度利用のための触媒設計と高難度分子変換反応の開発」

張 徳良
特別研究員奨励費（代表）：
「ヘテロ環 C(sp³)-H 活性化に基づく新規触媒反応の開発」

F. 受賞関係

澤村 正也
北海道大学教育研究総長表彰 (2020.2.17)

清水 洋平
Thieme Chemistry Journals Award 2020 (2020.1.14)

岩井 智弘
ACP Lectureship Award (2019.9.29)

Ronald L. Reyes
日本化学会第 99 春季年会(2019)優秀講演賞(学術) (2019.4.22)
「Catalytic Asymmetric Borylation of Methylene C-H Bonds」

上田 悠介
The 20th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS 20), Poster Award (2019.7.25)
「Nickel-Copper-Catalyzed Hydroacylation of Vinylarenes with Acyl Fluorides and Hydrosilanes」

A. 原著論文

1. Efficient Reconstitution of Basidiomycota Diterpene Erinacine Gene Cluster in Ascomycota Host *Aspergillus oryzae* Based on Genomic DNA Sequences
C. Liu, A. Minami, T. Ozaki, J. Wu, H. Kawagishi, J. Maruyama, and H. Oikawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 141, 15519-15523 (2019).
2. Biosynthetic Study of Conidiation-inducing Factor Conidiogenone: Heterologous Production and Cyclization Mechanism of a Key Bifunctional Diterpene Synthase
T. Shiina, K. Nakagawa, Y. Fujisaki, T. Ozaki, C. Liu, T. Toyomasu, M. Hashimoto, H. Koshino, A. Minami, H. Kawaide, and H. Oikawa
Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol. 83, 192-201 (2019).
3. Heterologous Production of Asperipin-2a: Proposal for Sequential Oxidative Macrocyclization by a Fungi-specific DUF3328 Oxidase
Y. Ye, T. Ozaki, M. Umemura, C. Liu, A. Minami, and H. Oikawa
Org. Biomol. Chem., Vol. 17, 39-43 (2019).
4. Ascomycota *Aspergillus oryzae* is an Efficient Expression Host for Production of Basidiomycota Terpenes Using Genomic DNA Sequences
S. Nagamine, J. Nishishita, T. Kozaki, T. K. Sogahata, Y. Sato, A. Minami, C. Liu, T. Ozaki, C. Schmidt-Dannert, J. Maruyama, and H. Oikawa
Appl. Environ. Microbiol., Vol. 85, e00409-19 (2019).
5. Zn(OTf)₂-Mediated Annulations of *N*-Propargylated Tetrahydrocarbolines: Divergent Synthesis of Four Distinct Alkaloidal Scaffolds
S. Yorimoto, A. Tsubouchi, H. Mizoguchi, H. Oikawa, Y. Tsunekawa, T. Ichino, S. Maeda, and H. Oguri
Chem. Sci., Vol. 10, 5686-5698 (2019).
6. Elucidation of Biosynthetic Pathway of a Plant Hormone Absciscic Acid in Phytopathogenic Fungi
J. Takino, T. Kozaki, T. Ozaki, C. Liu, A. Minami, and H. Oikawa
Biosci. Biotech. Biochem., Vol. 83, 1642-1649 (2019).
7. Generation of C5-Desoxy Analogs of Tetrahydroisoquinoline Alkaloids Exhibiting Potent DNA Alkylating Ability
R. Tanifuji, K. Tsukakoshi, K. Ikebukuro, H. Oikawa, and H. Oguri
Bioorg. Med. Chem. Lett., Vol. 29, 1807-1811 (2019).
8. Biosynthetic Machinery of 6-Hydroxymellein Derivatives Leading to Cyclohelminthols and Palmaenones
T. Ugai, A. Minami, S. Tanaka, T. Ozaki, C. Liu, H. Shigemori, M. Hashimoto, and H. Oikawa
ChemBioChem. Vol. 21, 360-367 (2020).

9. Oxidative Ring Contraction by a Multifunctional Dioxygenase Generates the Core Cycloocatadiene in the Biosynthesis of Fungal Dimeric Anhydride Zopfiellin
T. Shiina, T. Ozaki, Y. Matsu, S. Nagamine, C. Liu, M. Hashimoto, A. Minami, and H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 22, 1997-2001 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. 糸状菌由来生物活性天然物の全生合成
南 篤志, 尾崎 太郎, 及川 英秋
ファインケミカル, Vol.49, No.3, 19-24 (2020) .
2. Total Synthesis of Alkaloids Using Both Chemical and Biochemical Methods
R. Tanifuji, A. Minami, H. Oguri, and H. Oikawa
Nat. Prod. Rep., Vol. 37, 1098-1121 (2020).
3. Reconstitution of Biosynthetic Machinery of Fungal Natural Products in Heterologous Hosts
H. Oikawa
Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol. 84, 433-444 (2020).

C. 著書

1. Biosynthesis of Indole Diterpenes
C. Liu, A. Minami, T. Ozaki, and H. Oikawa
Comprehensive Natural Products III: Chemistry and Biology, H.-W. Liu and T. Begley, Ed., Elsevier, Vol. 2, 446-466 (2020).
2. Sesterterpene Biosynthesis: Cyclization Mechanisms and Oxidative Modifications
A. Minami, T. Ozaki, C. Liu, and H. Oikawa
Comprehensive Natural Products III: Chemistry and Biology, H.-W. Liu and T. Begley, Ed., Elsevier, Vol. 1, 553-576 (2020).

D. 招待講演

1. Biosynthetic Study and Genome Mining of Fungal Terpenoids
Hideaki Oikawa
TERPNET2019, 2019.8.26-30, Halle/Saale, Germany.
2. 生合成マシナリーの再構築を用いた生物活性天然物の生合成研究
及川 英秋
2019 年度(第 34 回)日本放線菌学会大会, 2019.9.24, 札幌.
3. Total Biosynthesis and Genome Mining of Fungal Natural Products
Hideaki Oikawa
北京大学深圳校 化学生物学講座 (Pharmaron Lectures), 2019.10.21, 深圳, 中国.

4. Biosynthetic Study and Genome Mining of Microbial Natural Products
Hideaki Oikawa
華東理工大学 客員教授講演会, 2019.11.7, 上海, 中国.
5. 生合成マシナリー再構築による生理活性物質の生産と多様性創出機構の解明
及川 英秋
公益社団法人日本農芸化学会東北支部 第154回大会, 2019.11.9, 弘前.
6. 生合成酵素を用いた生理活性天然物の生産
及川 英秋
日本農芸化学会 北海道支部第2回講演会, 2019.11.23, 札幌.
7. ポリケタイド関連化合物の生合成系リデザインによる新規生体機能分子の創成
南 篤志
新学術領域研究「生合成リデザイン」第6回公開シンポジウム, 2019.5.26, 札幌.
8. 植物病原菌が生産するペプチド系化合物の構造多様性創出機構の解析
尾崎 太郎
新学術領域研究「生合成リデザイン」第7回公開シンポジウム, 2019.12.6-7, 東京.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

及川 英秋

基盤研究 (B) (代表) :

「担子菌の未利用生合成遺伝子を活用した有用物質生産法の開発」

ロバスト農林水産工学研究プログラム (代表) :

「植物ホルモンアブシジン酸の大量合成法の開発とその利用」

南 篤志

基盤研究 (B) (代表) :

「遺伝子重複をキーワードとした天然物構造多様性獲得機構の解明」

新学術領域研究 (代表) :

「ポリケタイド関連化合物の生合成系リデザインによる新規生体機能分子の創製」

挑戦的研究 (萌芽) (代表) :

「アミノ酸配列に基づくポリケタイド系天然物の構造予測と物質生産」

野田産業科学研究所 奨励研究助成 (代表) :

「植物ホルモンアブシジン酸の発酵生産へ向けた基盤研究」

劉 成偉

若手研究 (代表) :

「医薬品リードとなるキノコ由来テルペン類天然物の汎用的な生産法の開発」

尾崎 太郎

新学術領域研究（代表）：

「植物病原菌が生産するペプチド系化合物の構造多様性創出機構の解析」

基盤研究（C）（代表）：

「糸状菌が生産する酸無水物多量体の構造多様性創出に関する研究」

F. 受賞関係

瀧野 純矢

第 31 回 万有札幌シンポジウム Best Poster 賞 (2019.7.6)

「植物ホルモンアブシジン酸の全生合成と骨格構築酵素の特異な環化機構の解明」

瀧野 純矢

TERPNET2019 2nd place poster award student category (2019.8.30)

「Elucidation of Biosynthetic Pathway of ABA and Functional Analysis of Novel Terpene Cyclase BcABA3」

曾ヶ端 花帆

日本化学会北海道支部 2019 年夏季研究発表会優秀講演賞 (2019.7.20)

「糸状菌由来ペプチド系マイコトキシンの phomopsin A の全生合成研究」

佐藤 芳郎

日本化学会北海道支部 2019 年夏季研究発表会優秀講演賞 (2019.7.20)

「ゲノム編集による高効率遺伝子導入法を用いたテルペン系カビ毒 PR-toxin の全生合成研究-第 1 報-」

瀧野 純矢

日本農芸化学会 北海道支部第 2 回講演会「学生優秀発表賞」 (2019.11.24)

「植物ホルモンアブシジン酸の全生合成と特異な環化機構の解明」

Tetsuya Shiina, Kazuya Nakagawa, Yukiko Fujisaki, Taro Ozaki, Chengwei Liu, Tomonobu Toyomasu, Masaru Hashimoto, Hiroyuki Koshino, Atsushi Minami, Hiroshi Kawaide & Hideaki Oikawa

2019 年 B.B.B.論文賞 (2019.3.25)

「Biosynthetic Study of Conidiation-Inducing Factor Conidiogenone: Heterologous Production and Cyclization Mechanism of a Key Bifunctional Diterpene Synthase」

小谷 明里

日本農芸化学会 2020 年度大会 優秀発表賞 (2020.3.25)

「担子菌由来ジテルペン erinacine 生合成経路の解明と効率的再構築」

生 物 化 学 研 究 室

(現教員)

教 授 坂口 和靖

准教授 鎌田 瑠泉

(研究概要)

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

【癌抑制タンパク質 p53】

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

当研究室では、p53 進化過程における四量体形成ドメインの安定性変化と転写活性の相関解析、他のファミリーとのヘテロ多量体形成、翻訳後修飾による多量体形成制御機構の解明を実施している。また、飢餓ストレス応答における p53 の機能解明やシングルセル転写活性解析による細胞応答多様性について研究を進めている。

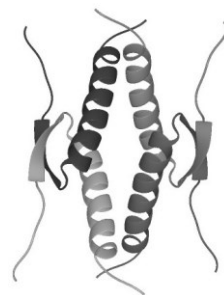


図 1 p53 四量体形成ドメイン

【PPM1 ホスファターゼファミリー】

タンパク質のリン酸化は、生体内シグナル伝達において中心的役割を果たしている。ストレス応答性 PPM1 ホスファターゼの異常は、癌を含む様々な疾患と関連することが報告されており、特に p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の異常が多くの癌で報告されている (図)。当研究室では、新規 PPM1D 阻害剤を開発している。この PPM1D 阻害剤は *in vitro* および *in vivo* で極めて有効に作用することから、PPM1D を標的とした抗癌剤のリード化合物および PPM1D の機能解析における強力な分子ツールとして有効である。

また当研究室では、PPM1D が好中球や脂肪細胞の細胞分化および分化後の細胞固有の機能を制御していることを明らかにしている。さらには、PPM1D が好中球分化過程において、食食能や殺菌能の機能獲得に関与していることを見出している。また、PPM1D の結合タンパク質解析および核小体形成における PPM1D の新規機能の解析を進めており、PPM1D が RNA スプライシングに関与している可能性を見出している。これまで好中球分化過程において PPM1D を抑制した際にスプライシングが変化する遺伝子を同定しており、それら遺伝子の好中球分化における機能解析を進めている。

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

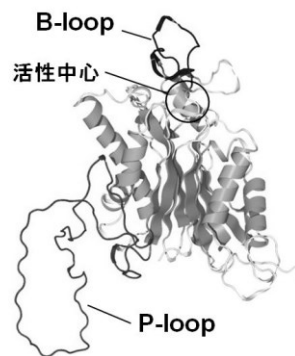


図 2 PPM1D 触媒ドメインのモデリング構造

A. 原著論文

1. The tetramerization domain of the tree shrew p53 protein displays unique thermostability despite sharing high sequence identity with the human p53 protein
N. Nakagawa, S. Sakaguchi, T. Nomura, R. Kamada, J. G. Omichinski, and K. Sakaguchi
Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 521, 681-686 (2020).
2. Acetylation of SUMO1 Alters Interactions with the SIMs of PML and Daxx in a Protein-Specific Manner
X. H. Mascle, C. Gagnon, H. M. Wahba, M. Lussier-Price, L. Cappadocia, K. Sakaguchi, and J. G. Omichinski
Structure, Vol. 28, 157–168. e1–e5 (2020).
3. Characterization of a C-Terminal SUMO-Interacting Motif Present in Select PIAS-Family Proteins
M. Lussier-Price, X. H. Mascle, L. Cappadocia, R. Kamada, K. Sakaguchi, H. M. Wahba, and J. G. Omichinski
Structure, Vol. 28, 573–585. e1–e5 (2020).

D. 招待講演

1. Inhibition of Ser/Thr Phosphatase PPM1D Activity in Cell Proliferation, Differentiation and Maturation
Kazuyasu Sakaguchi
The 4th Taiwan-Japan Bilateral Conference on Protein Phosphatase, 2019.11.14-16, Taipei, Taiwan.
2. 癌抑制タンパク質 p53 誘導性ホスファターゼによる脂肪細胞分化・脂肪滴形成制御機構の解明
坂口 和靖
酵素研究助成第45回研究発表会, 2019.11.18, Osaka, Japan.
3. Specific Inhibitors of PPM1D Phosphatase as a Target for Drug Development
Kazuyasu Sakaguchi
2019-NU-HU-NIMS Joint Symposium, 2019.11.24-27, Nanjing, China.
4. インターフェロン刺激により形成される転写記憶とその制御機構解明
鎌田 瑠泉
日本生化学会第56回北海道支部例会, 2019.7.19, Sapporo, Japan.
5. Interferon memory: a novel system of innate immune memory and the role of the histone variant H3.3
Rui Kamada
NIH Symposium Trained Innate Immunity and Epigenetic Memory, 2019.11.5, Bethesda, U.S.A.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

坂口 和靖

自然科学研究機構基礎生物学研究所 統合ゲノミクス共同利用研究 (代表):
「p53 誘導性プロテインホスファターゼ PPM1D およびそのファミリーの機能解析」

挑戦的研究 (萌芽) (代表):

「細菌リボソーム RNA にコードされ生存危機ストレスにより翻訳される防御ポリペプチド」

鎌田 瑠泉

若手研究(B) (代表):
「p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D による好中球分化と免疫応答制御機構の解明」

秋山記念生命科学振興財団 研究助成 (奨励) (代表):

「プロテインホスファターゼ PPM1D の好中球サブセット分化・成熟における新規機能」

挑戦的研究 (萌芽) (分担):

「細菌リボソーム RNA にコードされ生存危機ストレスにより翻訳される防御ポリペプチド」

工藤 風樹

特別研究員奨励費 (代表):
「PPM1D ホスファターゼによる好中球分化・成熟における新規多重制御機構の解明」

中川 夏美

特別研究員奨励費 (代表):
「多量体形成タンパク質における構造・安定性および機能制御」

F. 受賞関係

工藤 風樹

第9回日本プロテインホスファターゼ研究会学術集会 奨励賞(2019.7.5)
「Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D による好中球機能制御」

谷 愛海

第9回日本プロテインホスファターゼ研究会学術集会 奨励賞(2019.7.5)
「Ser/Thr ホスファターゼ PPM1A の基質認識における基質立体化学の効果」

牛尾 早百合

日本生化学会第56回北海道支部例会 優秀ポスター賞(2019.7.19)
「破骨細胞分化に対する Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D 阻害の効果」

中川 夏美

2019 年度北海道大学大塚賞(2020.3.15)

「Posttranslational Modification and Evolution of Tetramerization Domain in Tumor Suppressor Protein p53 (癌抑制タンパク質 p53 における四量体形成ドメインの翻訳後修飾および進化)」

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

特任助教 佐藤 勇太 (2020 年 4 月着任)

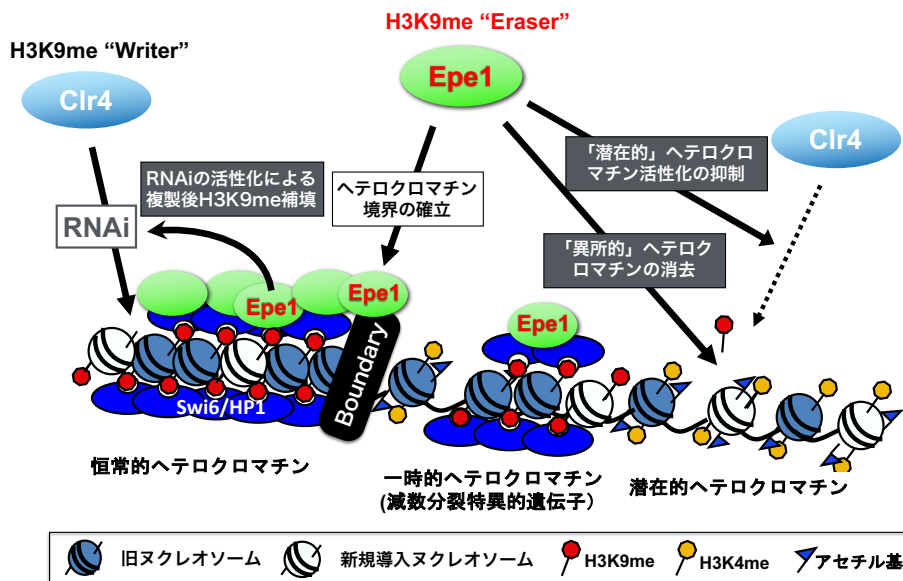
(研究概要)

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

【ヘテロクロマチンの形成と機能制御】 ヘテロクロマチン構造は DNA とヒストンを初めとするタンパク質からなる高度に凝縮した構造で、遺伝情報発現の抑制や染色体の維持にかかわる重要な高次クロマチン構造である。我々はモデル生物である分裂酵母を用いてヘテロクロマチン形成、維持の解析を進めている。その中で異所的に形成されたヘテロクロマチンを抑制・除去する Epe1 が恒常的ヘテロクロマチンにおいて逆にヘテロクロマチン形成を促進することを明らかにした。Epe1 はヘテロクロマチン境界形成にも機能することが示されていて、Epe1 がヘテロクロマチンの「管理者(guardian)」であることが分かってきた。現在 Epe1 の各機能の使い分けの分子機構を解析している。またヘテロクロマチンタンパク質 Swi6 は Epe1 や様々の転写抑制因子・クロマチン制御因子と相互作用することがわかっているが、それぞれの結合様式、機能的意義は不明であった。現在系統的に Swi6 変異体を作成し、これら Swi6 結合因子のバランス制御とその機能を明らかにしようとしている。

【細胞形態の変化と維持の分子機構】 細胞の形態は細胞骨格とよばれるいくつかの線維状の構造により制御されている。2 種類の異なる細胞骨格であるアクチン線維と微小管の間にはクロストークがあることが分かってきた。今回、我々は、非筋細胞ミオシン II のアイソフォームであるミオシン IIA とミオシン IIB が、それぞれアクチン線維を介した異なるメカニズムにより、微小管伸長を抑制していることを明らかにした。

分裂酵母JmjCドメインタンパク質Epe1はゲノム全体のヘテロクロマチンを制御する



A. 原著論文

1. Regulation of ectopic heterochromatin-mediated epigenetic diversification by the JmjC family protein Epe1
M. Sorida, T. Hirauchi, H. Ishizaki, W. Kaito, A. Shimada, C. Mori, Y. Chikashige, Y. Hiraoka, Y. Suzuki, Y. Ohkawa, H. Kato, S. Takahata, and Y. Murakami
PLoS Genet., Vol, 15, e1008129 (2019).
2. Heterochromatin suppresses gross chromosomal rearrangements at centromeres by repressing Tfs1/TFIIS-dependent transcription
A. K. Okita, F. Zafar, J. Su, D. Weerasekara, T. Kajitani, T. S. Takahashi, H. Kimura, Y. Murakami, H. Masukata, and T. Nakagawa
Commun. Biol. Vol. 2, 17 (2019).
3. Transcriptional activation is weakened when Taf1p N-terminal domain 1 is substituted with its *Drosophila* counterpart in yeast TFIIDK
K. Kasahara, S. Takahata, and T. Kokubo
Genes Genet. Syst., Vol. 94, 51-59 (2019).
4. Differential contributions of nonmuscle myosin IIA and IIB to cytokinesis in human immortalized fibroblasts
K. Yamamoto, K. Otomo, T. Nemoto, S. Ishihara, H. Haga, A. Nagasaki, Y. Murakami, and M. Takahashi
Exp. Cell Res., Vol, 376, 67-76 (2019).
5. Substrate selectivity and its mechanistic insight of the photo-responsive non-nucleoside triphosphate for myosin and kinesin
Md. J. Islam, K. Matsuo, H. M. Menezes, M. Takahashi, H. Nakagawa, A. Kakugo, K. Sada, and N. Tamaoki
Org. Biomol., Chem., Vol, 7, 53-65 (2019).
6. Nonmuscle myosin IIA and IIB differently suppress microtubule growth to stabilize cell morphology
Y. Sato, K. Kamijo, M. Tsutsumi, Y. Murakami, and M. Takahashi
J. Biochem. Vol, 167, 25-39 (2020).
7. Isoform-dependent subcellular localization of LMTK1A and LMTK1B and their roles in axon outgrowth and spine formation
R. Wei, A. Sugiyama, Y. Sato, M. Nozumi, H. Nishino, M. Takahashi, T. Saito, K. Ando, M. Fukuda, M. Tomomura, M. Igarashi, S-i. Hisanaga
J. Biochem. Vol, 168, 23-32 (2020).

B. 総説・解説・その他

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

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

2. Unprogrammed epigenetic variation mediated by stochastic formation of ectopic heterochromatin.
M. Sorida and Y. Murakami
Curr. Genet, Vol. 19, 229–237 (2019).

D. 招待講演

1. Regulation of heterochromatin-mediated epigenetic landscape by JmjC family protein Epe1
Y. Murakami
Shanghai Tech Life Science Seminar, 2019.6.14, Shanghai, China

E. 外部資金の取得状況 (2018.4–2019.3)

村上 洋太

基盤研究 (A) (代表) :

「転写速度制御を介した統合的遺伝子発現制御機構の解明」

新学術領域研究 (研究領域提案型) (代表) :

「ヒストン修飾 Eraser による抑制的エピゲノムの維持・変動制御機構の解明」

挑戦的萌芽研究 (代表) :

「エピジェネティック突然変異を介した適応的突然変異体誘発機構の探索」

高橋 正行

基盤研究 (C) (代表) :

「正常線維芽細胞の強固な方向持続的遊走を可能にする分子基盤」

研究助成 (物質・デバイス領域共同研究拠点、基盤共同研究) :

「細胞内収縮装置の 3 次元動態の解析」

高畑 信也

基盤研究 (C) (代表) :

「ヘテロクロマチンタンパク質 HP1 のヒストン H3K9me 非依存的機能の解明」

触媒科学研究所 物質変換研究部門

(現教員)

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

(研究概要)

我々は、固体触媒の分子設計と天然資源有効利用のための触媒反応開発に取り組んでいる。2019年度の主な成果を下記に示す。

【木質および海洋バイオマスから基幹化学品の原料を創生する研究】

弱酸点を持つ炭素触媒は、セルロースの加水分解反応に高い活性を示す。本年度は、この触媒系を利用したセロオリゴ糖合成における反応機構の検討を行い、長鎖の糖ほど加水分解されやすく、短鎖のオリゴ糖が蓄積しやすいことを解明した。これは、恐らく長鎖の糖ほど立体的なひずみを受けやすく、加水分解の活性化エネルギーが低下するためである。

次に、セルロースの加水分解により得られるグルコースから有用化学品を効率的に合成するため、新たな変換反応の開拓を目指した。その結果、スルホラン溶媒中でシリカ担持酸化スズ触媒を用いると、一つ炭素が減少したフルフラールが得られることを見出した(図1)。酸化スズはグルコースのフルクトースへの異性化を促進し、微量の酸触媒存在下においてフルクトースの6位の炭素がホルムアルデヒドとして脱離することにより、フルフラールが生成することが分かった。ホルムアルデヒドの脱離によるフルフラール生成と脱水による5-HMF生成が競争的に進行しており、脱水を起こさせないためには、溶媒が塩基性を持たないことが重要であることを明らかにした。

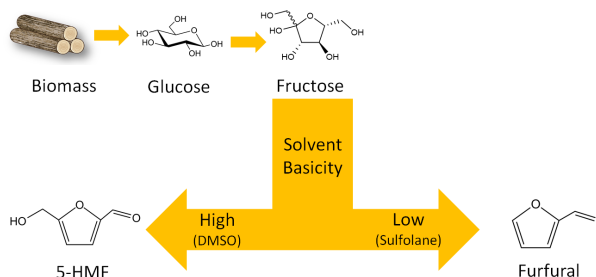


図1 グルコースからのフルフラールの合成

また、海洋バイオマスであるキチンの利用に取り組んでいる。我々は、キチンの単量体であるN-アセチルグルコサミンからアミド基と水酸基を持つ縮環化合物 2-アセトアミド-2-デオキシソルビトールを合成する触媒反応を初めて提案した。本化合物からポリアミドなどの含窒素ポリマーが合成できるのではないかと期待している。

【シリカ担持白金触媒の酸化性能を利用した青果物鮮度保持触媒の開発】

冷蔵庫や大型の食品貯蔵庫内で放出されるエチレンは、野菜や果物の熟成を進める作用をもつため、定常的かつ効率的な除去が求められている。我々は、シリカ担持白金触媒や白金-ルテニウム触媒が、低温でのエチレンの酸化除去において優れた能力を有することを見出し、これらの触媒は冷蔵庫用途で実用化されている。本年度は、平川ワイナリーがシードル製造に用いるリンゴの貯蔵や、セコマの倉庫での漬物用野菜の保存など、大きなスケールでの青果物貯蔵用途に触媒技術を展開した。試験の結果、青果物の歩留まりが向上し、食品廃棄率の低減に貢献した。

そのほかに、メタンの部分酸化触媒系の開発に取り組んでいる。本研究では、ゼオライト上に調製した微小ニッケル粒子触媒が高い活性を示し、しかも炭素析出を起こさずに安定して機能することを見出した。



Commercialized Catalyst

図2 シリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温酸化除去

A. 原著論文

1. Soluble Cello-oligosaccharides Produced by Carbon Catalyzed Hydrolysis of Cellulose
P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol. 12, 2576-2580 (2019).
2. Selective Glucose-to-Fructose Isomerization in Ethanol Catalyzed by Hydrotalcites
M. Yabushita, N. Shibayama, K. Nakajima, A. Fukuoka
ACS Catal., Vol. 9, 2101-2109 (2019).
3. Effects of 2,5-furanylene sulfides in polymer main chains on polymer physical properties
A. B. Ihsan, Y. Tawara, S. Goto, H. Kobayashi, K. Nakajima, A. Fukuoka, Y. Koyama
Polym. J., Vol. 51, 413-422 (2019).
4. An effective strategy for high-yield furan dicarboxylate production for biobased polyester applications
M. Kim, Y. Su, T. Aoshima, A. Fukuoka, E.J.M. Hensen, K. Nakajima
ACS Catal., Vol. 9, 4277-4285 (2019).
5. Influence of a Co-immobilized Tertiary Amine on the Structure and Reactivity of a Rh Complex: Accelerating Effect on Heterogeneous Hydrosilylation
K. Maeda, Y. Uemura, M. Kim, K. Nakajima, S. Tanaka, W.-J. Chun, K. Motokura
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 14556-14563 (2019).
6. A DFT Mechanistic Study on the Complete Oxidation of Ethylene by Silica-Supported Pt Catalyst: C=C Activation via Ethylene Dioxide Intermediate
R. Miyazaki, N. Nakatani, S. V. Levchenko, T. Yokoya, K. Nakajima, K. Hara, A. Fukuoka, J. Hasegawa
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 12706-12715 (2019).
7. Adsorption mediated tandem acid catalyzed cellulose hydrolysis by ortho-substituted benzoic acids
D. P. De Chavez, M. Gao, H. Kobayashi, A. Fukuoka, J. Hasegawa
Mol. Catal., Vol. 475, 110459 (5 pages) (2019).
8. Removal of catalyst poisons for the production of sugar alcohols from a real biomass molasses using a heterogeneous Ni catalyst
C. Yang, H. Kobayashi, A. Fukuoka
Fuel Proc. Technol., Vol. 196, 106155 (7 pages) (2019).
9. Selective Catalysis for Room-Temperature Hydrogenation of Biomass-Derived Compounds over Supported NiPd Catalysts in Water
SK Nazmul H. MD D., M. K. Awasthi, A. Kumar, K. Gupta, S. Behrens, A. Shrotri, S. K. Singh
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 7, 9352-9359 (2019).

10. Catalytic Conversion of a Chitin-Derived Sugar Alcohol to an Amide-Containing Isosorbide Analog
T. Sagawa, H. Kobayashi, C. Murata, Y. Shichibu, K. Konishi, A. Fukuoka
ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 7, 14883-14888 (2019).
11. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from highly concentrated aqueous fructose solutions using activated carbon
Y. Nishimura, M. Suda, M. Kuroha, H. Kobayashi, K. Nakajima, A. Fukuoka
Carbohydr. Res., Vol. 486, 107826 (6 pages) (2019).
12. Interface Engineering of Graphene-Supported Cu Nanoparticles Encapsulated by Mesoporous Silica for Size-Dependent Catalytic Oxidative Coupling of Aromatic Amines
C. Sarkar, S. Pendem, A. Shrotri, D. Q. Dao, P. P. T. Mai, T. N. Ngoc, D. R. Chandaka, T. V. Rao, Q. T. Trinh, M. P. Sherburne, J. Mondal
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 11, 11722-11735 (2019).
13. Solvent basicity controlled deformylation for the formation of furfural from glucose and fructose
M. Asakawa, A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka
Green Chem., Vol. 21, 6146-6153 (2019).
14. Surface Modification of a Supported Pt Catalyst Using Ionic Liquids for Selective Hydrodeoxygenation of Phenols into Arenes under Mild Conditions
H. Ohta, K. Tobayashi, A. Kuroo, M. Nakatsuka, H. Kobayashi, A. Fukuoka, G. Hamasaka, Y. Uozumi, H. Murayama, M. Tokunaga, M. Hayashi
Chem. Eur. J., Vol. 25, 14762-14766 (2019).
15. Effect of ionic liquid on sugar-aromatic separation selectivity by metal-organic framework NU-1000 in aqueous solution
M. Yabushita, G. Papa, P. Li, A. Fukuoka, O. K. Farha, B. A. Simmons, A. Katz
Fuel Proc. Technol., Vol. 197, 106189 (6 pages) (2020).
16. Lewis Acid and Base Catalysis of YNbO₄ Toward Aqueous-Phase Conversion of Hexose and Triose Sugars to Lactic Acid in Water
M. Kim, S. Ronchetti, B. Onida, N. Ichikuni, A. Fukuoka, H. Kato, K. Nakajima
ChemCatChem, Vol. 12, 350-359 (2020).
17. Amorphization and Semi-Dry Conversion of Crystalline Cellulose to Oligosaccharides by Impregnated Phosphoric Acid
J. Hirayama, H. Kobayashi, A. Fukuoka
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 93, 273-278 (2020).
18. Selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural and its acetal with 1,3-propanediol to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan using supported rhenium-promoted nickel catalysts in water
J. J. Wiesfeld, M. Kim, K. Nakajima, E. J. M. Hensen
Green Chem., Vol. 22, 1229-1238 (2020).

19. Unique Catalysis of Nickel Phosphide Nanoparticles to Promote the Selective Transformation of Biofuranic Aldehydes into Diketones in Water
S. Fujita, K. Nakajima, J. Yamasaki, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, T. Mitsudome
ACS Catal., Vol. 10, 4261-4267 (2020).
20. Nano vs bulk rutile TiO₂:N,F in Z-scheme overall water splitting under visible light
A. Miyoshi, K. Kato, T. Yokoi, J. J Wiesfeld, K. Nakajima, A. Yamakata, K. Maeda
J. Mater. Chem. A, Vol. 8, 11996-12002 (2020).
21. Selective Separation of Biomass-derived Sugars and Aromatics with Aromatic Domains of Metal-organic Frameworks and Surface-modified Silica
M. Yabushita, A. Fukuoka
J. Jpn. Petrol. Inst., Vol. 63, 163-171 (2020).
22. Metal cation-exchanged zeolites with the location, state, and size of metal species controlled
R. Osuga, B. Saikhantsetseg, S. Yasuda, R. Manabe, H. Shima, S. Tsutsuminai, A. Fukuoka, H. Kobayashi, T. Yokoi
Chem. Commun., Vol. 56, 5913-5916 (2020).

B. 総説・解説・その他

1. 弱酸点を有する炭素触媒によるセルロースの加水分解
小林広和, 福岡淳
炭素, Vol. 2019, No. 290, 211-218 (2019).
2. 触媒法バイオマス変換による基幹化学品合成
佐川拓矢, 中島清隆, 福岡淳
触媒, Vol. 61, No. 4, 182-188 (2019).

D. 招待講演

1. Catalytic depolymerization of cellulose and chitin
A. Fukuoka
The ACS Spring 2019 National Meeting, 2019.4.1, Orlando, USA.
2. 北海道大学と触媒科学からの次世代放射光計画への期待
福岡淳
第1回・次世代放射光アライアンス会議, 2019.4.22, 仙台.
3. Catalytic depolymerization of cellulose and chitin
A. Fukuoka
5th International Symposium on Green Chemistry, 2019.5.14, La Rochelle, France.

4. Catalytic depolymerization of cellulose and chitin to chemicals
A. Fukuoka
The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2019.5.20, Jeju, Korea.
5. Catalytic conversion of cellulose and chitin into chemicals
A. Fukuoka
The 12th International Symposium of the Romanian Catalysis Society, 2019.6.6, Bucharest, Romania.
6. Catalytic conversion of cellulose and chitin to chemicals
A. Fukuoka
The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis, 2019.8.6, Bangkok, Thailand.
7. Catalytic conversion of cellulose and chitin to chemicals
A. Fukuoka
258th ACS National Meeting & Exposition, 2019.8.28, San Diego, USA.
8. Catalytic conversion of cellulose and chitin into chemicals
A. Fukuoka
International Seminar on Chemical Engineering Soehadi Reksowardojo, 2019.10.8, Kupang, Indonesia.

E. 外部資金の取得状況（2019.4–2020.3）

福岡 淳

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

「炭素系触媒によるリグノセルロース分解」

北海道大学ロバスト, 農林水産工学研究プログラム（分担）:

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

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

「保存技術による品質良い農産物および加工食品の創出」

中島 清隆

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

「非可食バイオマスからカルボン酸およびアルコール類の高効率合成」

科学研究費補助金・国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B))（代表）:

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

科学技術振興機構・未来社会創造事業, 「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域（代表）:

「液相反応分離プロセスによるフラン誘導体の高効率合成」

小林 広和

科学研究費補助金・基盤研究（B）（代表）：

「固体触媒による含窒素バイオマスリファイナリー」

内閣府戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「平衡制約脱却を目指した低温部分酸化型 CH_4 改質プロセスの開発」（分担）：

「メタン低温部分酸化用ゼオライト担持金属触媒の開発」

シュロトリ アビジット

日立北大ラボ第2回産学共同研究（代表）：

「Catalytic synthesis of human milk oligosaccharides from sugars」

佐川 拓矢

科学研究費補助金・若手研究（代表）：

「キチン誘導体の選択的変換反応の開拓とその体系化」

触媒科学研究所 高分子機能科学研究室

(現教員)

教授 中野 環

准教授 宋 志毅

助教 坂東 正佳 (2020 年 4 月着任)

(研究概要)

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

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

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

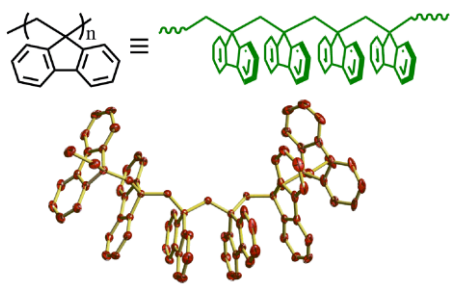


Fig. 1. Synthesis and structure of π -stacked polydibenzofulvene.

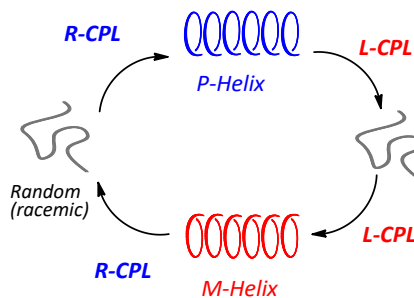


Fig. 2. Helix induction to polymer chain using circularly polarized light.

A. 原著論文

1. Synthesis of joint-linker type gels and porous polymers by addition reactions of multi-functional thiol and alkyl diacrylate, diisocyanate compounds. Naga, N.; Michida, R.; Kudo, S.; Nagami, Y.; Moriyama, K.; Nageh, H.; Furukawa, H.; Nakano, T. *Mater. Today Commun.* **2019**, *19*, 153-162.
2. Synthesis and properties of degradable gels and porous polymers including acetal group in the network structure by addition reaction of multi-functional phenols and divinyl ether compounds. Naga, N.; Hasegawa, K.; Nageh, H.; Nakano, T. *Polym. Bull.* **2019**, 1-15.
3. Polymerization of Bulky Oxirane Monomers Leading to Polyethers Exhibiting Intramolecular Charge Transfer Interactions. Merlani, M.; Song, Z.; Wang, Y.; Yuan, Y.; Luo, J.; Barbakadze, V.; Chankvetadze, B.; Nakano, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1900331 (1-6).
4. Synthesis of CF₂H-containing Oxime Ethers Derivatives from ClCF₂H, tert-Butyl Nitrile and Indoles. Ma, X.; Huang, H.; Su, J.; Song, Z.; Nakano, T.; Song, Q. *Chin. J. Chem.* **2019**.
5. Synthesis and photo-induced stereomutation of helical, π -stacked copolymers of dibenzofulvene and menthyl methacrylate. Luo, J.; Wang, Y.; Song, Z.; Nakano, T. *Eur. Polym. J.* **2019**, *118*, 71-77.

D. 招待講演

1. 円偏光および分子鎖設計による高分子のキラル構造制御
中野 環
徳島大学大学院 特別講演会, 2019.8.29, 徳島大学大学院・社会産業理工学研究部, 徳島市.
2. Synthesis and Chiroptical Properties of Helical Polyurethanes
Tamaki Nakano
International Symposium on Circularly Polarized Luminescence and the Related Phenomena, 2019.11.28
Tokyo Metropolitan University (TMU), Akihabara Satellite Campus, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan.
3. Chirality Induction to Aromatic Polymers and Oligomers Using Circularly Polarized Light
Tamaki Nakano
The 18th Asian Chemical Congress and The 20th General Assembly of the Federation of Asian Chemical Societies (ACC 2019), 2019.12.10, Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan.
4. Control over Polymer Chain Structure Aiming at Functions.
Tamaki Nakano
Special Lecture, 2019.12.27, Zhengzhou University, Henan, P. R. China

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

中野 環

科学技術振興機構 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)
(代表): 「ハイパーブランチ型ポリウレタンを配位子とする高分子触媒の開発」

触媒科学研究所 触媒理論研究室

(現教員)

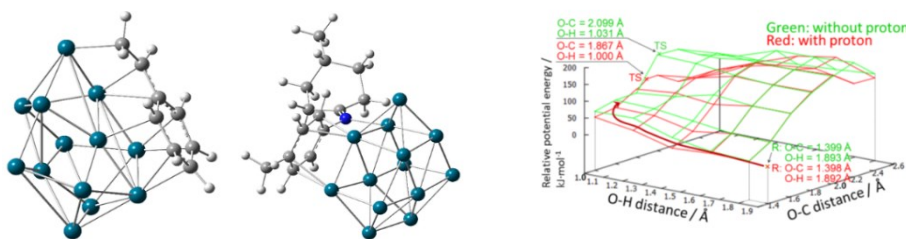
教授 長谷川 淳也

准教授 飯田 健二

助教 高 敏

(研究概要)

電子状態, 分子構造, 動力学など多面的な複雑性に由来する触媒原理を明らかにするために, 複雑な電子構造を高い精度で記述する電子理論, 複雑な構造を持つ分子系を計算するための QM/MM 法, 化学反応の動態を明らかにする AIMD 法, 熱的な分子構造揺らぎを考慮する統計力学的解析手法などの開発と触媒反応への応用に取り組んでいる. 2019 年度の主な成果は以下のとおりである.



【担持 Pd ナノ粒子触媒によるアニリン合成反応におけるスチレンの役割に関する第一原理計算】

東京大学山口研究室で開発された Pd 触媒によるアニリン合成において, スチレンの添加がイミンの触媒表面への吸着の防止に有効であることが実験的に見出された. 我々は, DFT 計算により Pd 表面におけるスチレンとイミンの吸着エネルギーを比較し, スチレンが水素アクセプターとして機能する反応機構を裏付け, 提案されている反応機構の妥当性を示した.

【単原子触媒の安定化におけるイオン液体の役割についての理論的研究】

シンガポール国立大学の Ning Yan 研究室では, イオン液体 (IL) を用いて固体表面に担持した単原子触媒を安定させることに成功した. そこで, DFT 計算を用いて, IL である [Bmim][BF₄] の導入に伴う Pt 単原子触媒の凝集過程の解析を行った. 計算結果より, 凝集過程の反応障壁は, IL の存在によって約 7 倍に高くなり, 凝集を防ぐ機構があることを突き止めた.

【炭素触媒によるセルロースの加水分解機構に関する理論的研究】

炭素触媒を用いたセルロースの加水分解による解重合機構を明らかにするため, モデル炭素触媒を用いて DFT 計算を行った. それにより, サリチル酸やフタル酸はオルト位の水酸基やカルボキシル基が, 所謂, **near-attack conformation** の安定性を高めていることが分かった. また, 酸による触媒効果に関しては, プロトンの存在によって, グリコシド結合解離の活性化障壁が低下することが明らかになった.

【メタン脱水素カップリングにおける液体インジウムの触媒機構に関する理論的研究】

金属インジウム液体触媒によるメタンの脱水素多量化反応のメカニズムを解明するべく研究を進めてきた. インジウムの気液界面に関する第一原理 MD 計算と In_x (x = 1-4, 14, ∞) における CH 解離の DFT 計算から, 気液界面で発生する少数クラスターがメタン解離の活性種であることを示唆する結果が得られた.

【凝縮系における励起状態の溶媒効果に関する理論的研究】

大阪大学の林グループが開発した再構成ミオグロビンを用いたシクロプロパン化反応について, 活性種である鉄カルベン中間体の生成過程に着目し, 再構成系が示す反応活性の原因について研究を行った. QM/MM 法を用いた計算を行ったところ, 気相中の計算結果と定性的に一致する結果を得た. 再構成系が高い活性を示す要因が, ヘム錯体の電子状態にあることが示された.

A. 原著論文

1. Fe₂O₃-CeO₂@Al₂O₃ Nanoarrays on Al-Mesh as SO₂-Tolerant Monolith Catalysts for NO_x Reduction by NH₃
L. Han, M. Gao, C. Feng, L. Shi, D. Zhang
Environ. Sci. Technol., Vol. 53, 5946-5956 (2019).
2. DFT Mechanistic Study on the Complete Oxidation of Ethylene by the Silica-Supported Pt Catalyst: C-C Activation via the Ethylene Dioxide Intermediate
R. Miyazaki, N. Nakatani, S. V. Levchenko, T. Yokoya, K. Nakajima, K. Hara, A. Fukuoka, J. Hasegawa
J. Phys. Chem. C, Vol. 123, 12706-12715 (2019).
3. Suppression of Pyrite Oxidation by Ferric-catecholate Complexes: An Electrochemical Study
X. Li, M. Gao, N. Hiroyoshi, C. B. Tabelin, T. Taketsugu, and M. Ito
Minerals Engineering, Vol. 138, 226-237 (2019).
4. SO₂-tolerant Selective Catalytic Reduction of NO_x over Meso-TiO₂@Fe₂O₃@Al₂O₃ Metal-based Monolith Catalysts
L. Han, M. Gao, J. Hasegawa, S. Li, Y. Shen, H. L. Shi, D. Zhang
Environ. Sci. Technol., Vol. 53, 6462-6473 (2019).
5. Adsorption Mediated Tandem Acid Catalyzed Cellulose Hydrolysis by Ortho-substituted Benzoic Acids
D. P. De Chavez, M. Gao, H. Kobayashi, A. Fukuoka, J. Hasegawa
Mol. Catal., Vol. 475, 110459 (2019).
6. Experimental and theoretical study of multinuclear Indium-oxo clusters in CHA zeolite for CH₄ activation at room temperature
Z. Maeno, S. Yasumura, C. Liu, T. Toyao, K. Kon, A. Nakayama, J. Hasegawa, and K. Shimizu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 21, 13415-13427 (2019).
7. Theoretical Study on the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of C=C and C=O Double Bonds with Tertiary Silane
L. Zhao, N. Nakatani, Y. Sunada, H. Nagashima, J. Hasegawa
J. Org. Chem., Vol. 84, 8552-8561 (2019).
8. Spin-symmetry adaptation to the Monte Carlo correction configuration interaction wave functions
Y. Ohtsuka
J. Chem. Phys., Vol. 151, 034115 (2019).
9. Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ by Using Novel Catalysts: State of the Art and Future Prospects
L. Han, S. Cai, M. Gao, J. Hasegawa, P. Wang, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang
Chem. Rev., Vol. 119, 10916-10976 (2019).
10. Selective Synthesis of Primary Anilines from NH₃ and Cyclohexanones by Utilizing Preferential Adsorption of Styrene on the Pd Nanoparticle Surface
Y. Koizumi, X. Jin, T. Yatabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 58, 10893-10897 (2019).
11. Theoretical Study on the C-H Activation of Methane by Liquid-Metal Indium: Catalytic Activity of Small Indium Clusters
Y. Ohtsuka, Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, M. Ratanasak, A. Nakayama, J. Hasegawa
J. Phys. Chem. A, Vol. 123, 8907-8912 (2019).

12. Ni-Catalyzed Cycloisomerization between 3-Phenoxy Acrylic Acid Derivatives and Alkynes via Intramolecular Cleavage and Formation of the C-O Bond To Give 2,3-Disubstituted Benzofurans
S. Ohno, J. Qiu, R. Miyazaki, H. Aoyama, K. Murai, J. Hasegawa, M. Arisawa
Org. Lett., Vol. 21, 8400-8403 (2019).
13. Methyl-Selective α -Oxygenation of Tertiary Amines to Formamides by Employing Copper/Moderately Hindered Nitroxyl Radical (DMN-AZADO or 1-Me-AZADO)
S. Nakai, T. Yatabe, K. Suzuki, Y. Sasano, Y. Iwabuchi, J. Hasegawa, N. Mizuno, K. Yamaguchi
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 58, 16651-16659 (2019).
14. Electrostatic Stabilization of Single-Atom Catalysts Using Ionic Liquids
S. Ding, Y. Guo, M-J. Hulsey, B. Zhang, H. Asakura, L. Liu, Y. Han, M. Gao, J. Hasegawa, B. Qiao, T. Zhang, N. Yan
Chem, Vol. 5, 3207-3219 (2019).
15. Electron transfer governed by light-matter interaction at metal-semiconductor interface
K. Iida, M. Noda
npj Comput. Mater., Vol. 6, 5 (2020).
16. L-cysteine modified acacia gum as a multifunctional binder for lithium-sulfur batteries
Q. Qi, Y. Deng, S. Gu, M. Gao, J. Hasegawa, G. Zhou, X. Lv, W. Lv, Q-H. Yang
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 11, 47956-47962 (2019).
17. Effect of O₂ adsorption on the termination of Li – O₂ batteries discharge
J. Li, M. Gao, S. Tong, C. Luo, H. Zhu, T. Taketsugu, K. Uosaki, M. Wu
Electrochim. Acta, Vol. 340, 135977 (2020).
18. A detailed analysis of the spin-crossover reaction of H₂S binding to heme and the six-coordinated FeP(Im)-HS porphyrin complex
B.D. Ostojić, P. Schwerdtfeger, A. Nakayama, J. Hasegawa, D.S. Đorđević
J. Inorg. Biochem., Vol. 206, 111049 (2020).
19. Spin inversion mechanisms in O₂ binding to a model heme complex revisited by density function theory calculations
K. Saito, Y. Watabe, T. Fujihara, T. Takayanagi, J. Hasegawa
J. Comput. Chem., Vol. 41, 1130-1138 (2020).
20. Roles of Salicylate Donors in Enhancement of Productivity and Isotacticity of Ziegler – Natta Catalyzed Propylene Polymerization
M. Ratanasak, J. Hasegawa, V. Parasuk
Polymers, Vol. 12, 883, (2020).

D. 招待講演

1. Methane to Ethane Conversion by Liquid Metal Indium: A DFT Mechanistic Study
Y. Ohtsuka, A. Nakayama, Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, J. Hasegawa
IV International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2020), 2020/02/24-26, Los Angeles International Airport, Los Angeles, USA
2. DFT Mechanistic Investigation for the Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Catalyzed by Novel Bifunctional Al(III) Porphyrin Catalyst
M. Ratanasak, J. Deng, C. Maeda, T. Hideki, T. Ema, K. Nozaki, J. Hasegawa

5th Japan-Thai workshop on Theoretical and Computational Chemistry 2019, 2019/10/11, Yokohama City University, Yokohama, Japan.

3. Theoretical Investigation for the Mechanism of Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide Catalyzed by Novel Bifunctional Al(III) Porphyrin Catalyst
M. Ratanasak, J. Deng, H. Tokuda, C. Maeda, T. Ema, K. Nozaki, J. Hasegawa
The 9th Asia-Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC-9), 2019/09/30-10/03, The University of Sydney Business School, Sydney, Australia
4. A DFT Mechanistic Study of Dehydrogenative Methane Coupling by Liquid Metal Indium
Y. Ohtsuka, A. Nakayama, Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, J. Hasegawa
7th international symposium of Institute for Catalysis, 2019/07/30, Hokkaido University, Hokkaido, Japan

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

長谷川 淳也

新学術領域研究 (研究領域提案型) (計画研究、代表) :

「生体触媒反応場の精密制御に資する理論計算手法の開発と応用」

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

「計算化学と迅速評価法によるメタン活性化触媒物質インフォマティクス構築」

飯田 健二

若手研究 (代表) :

「光と印加電圧の相乗効果によって発現する薄膜とナノ粒子間の電子移動の機構解明」

基盤研究(B) (分担) :

「可視プラズモニクスの新展開 : 第2世代材料の学理構築」

科学技術振興機構・A-STEP 機能検証フェーズ (分担) :

「アイセーフ波長用高効率 Si 受光センサの開発」

高 敏

若手研究加速事業 (代表) :

「理論計算に基づく新規金属クラスター触媒の設計」

融合創発研究 (代表) :

「Ni-Co/h-BN 表面担持材料によるメタン活性化能に関する理論解析」

F. 受賞関係

1. Ray Miyazaki

「heoretical study for C-H bond activation mechanism of 1-methyl-4-piperidone on the Au/OMS-2 catalyst」, The 10th CSE-ALP International Summer School (2019/07/13-14)
《Oral Presentation Award》

2. 宮崎 玲

「高性能ポルフィリン触媒における二酸化炭素固定化メカニズム」, 第 8 回 JACI/GSC シンポジウム (2019/06/24-25) 《GSC ポスター賞》

電子科学研究所 光電子ナノ材料研究分野

(現教員)

教授 西井 準治
教授 松尾 保孝
准教授 小野 円佳 (令和元年 8 月着任)
助教 藤岡 正弥
助教 Melbert Jeem

(研究概要)

当研究室では、真空成膜法、フォトリソグラフィ、エッチング、電圧印加ナノインプリントなど、様々な先端プロセスを備えています。またこれに加えて、イオンやプロトン注入・高温・高圧処理を用いることで、無機材料物質（結晶及びアモルファス）の新機能発現、材料特性の向上を目指した基盤研究に取り組んでいます。下記に具体的な内容の概要を紹介します。

➤ 高プロトン伝導性を示すリン酸塩ガラスの開発

中温型燃料電池の電解質として、プロトン伝導性リン酸塩ガラスが注目されています。リン酸塩ガラスに対してプロトン注入を行うことにより、最高のプロトン伝導度 (300°C で $7.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を得ました。今後更に伝導度と耐久性の高い材料の開発を目指しています。

➤ 超低光損失を示すシリカガラスの開発

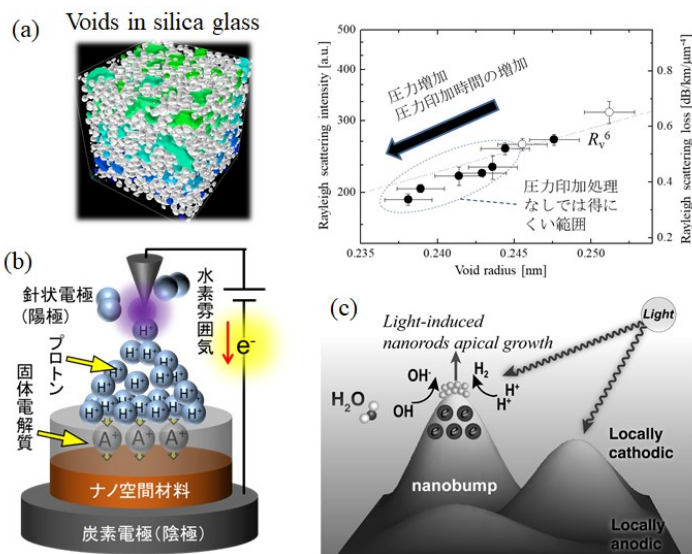
情報通信用光ファイバの伝送損失の低減は社会課題です。近年、高温高圧を用いてファイバのコア材のシリカガラスを処理すると、損失を大きく抑制できることがわかりました。そこでこの損失低減のメカニズムを明らかにし、更なる損失低減を目指して基礎研究を行っています。

➤ 固体電気化学を利用した新規材料の合成

固体電気化学を利用した新規材料の合成手法の開発に取り組んでいます。固相合成により高温高電圧下においても溶媒の蒸発や電気分解が起こりにくく、液相プロセスでは実現し得ない特殊な合成環境を作り出すことが出来ます。電極で生成するプロトン(H^+)を注入して固体電解質のカチオンを抜き出し、合成に利用するという特殊な方法を利用しています。

➤ 欠陥準位を利用した水分解及び光ラジカル反応による金属酸化物ナノロッドの合成

常温、大気圧下の水中に凹凸形状を有する金属種基板材料を設置し、そこに光(可視光から UV)を照射すると、酸化物ナノ結晶が成長します。例えば ZnO のナノロッドをこの方法で成長させることが出来ますが、これは、基板の欠陥準位を起点として水分解及び光ラジカル反応が起きるためで、従来の水中結晶合成とは全く異なる反応プロセスです。現在は、欠陥準位の電子状態を詳細に解析することで、この新しい合成方法を用いてナノロッド成長を制御出来るようになっていきます。



(a) シリカガラスの空隙像（計算）と、圧力を利用した空隙の収縮と散乱損失の低下（実験）(b) H^+ を利用しカチオンを材料へ導入する手法の模式図 (c) 金属種基板材料に光照射し、ナノ結晶を成長させる合成方法の模式図

A. 原著論文 (2019.4–2020.3)

1. T. Omata, T. Yamaguchi, S. Tsukuda, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita and H. Kawazoe: “Proton transport properties of proton-conducting phosphate glasses at their glass transition temperatures”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *Royal Society of Chemistry*, 21: 10744–10749 (2019)
2. L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto and S. Watanabe: “Fabrication of Iron Oxide Nanoparticles via Submerged Photosynthesis and the Morphologies under Different Light Sources”, *ISIJ International*, 59: 2352–2358 (2019).
3. K. Hiraiwa, Y. Takahashi, J. Mizuno, M. Jeem and S. Watanabe: “Luminescence properties of ZnO-M heterostructures fabricated by galvanic-submerged photosynthesis of crystallites”, *Appl. Sur. Sci.*, 489: 269–277 (2019)

Y. Takahashi, K. Hiraiwa, M. Jeem, L. Zhang and S. Watanabe: “Galvanic-submerged photosynthesis of crystallites: Fabrication of ZnO nanorods@ Cu-surface”, *Appl. Sur. Sci.*, 489: 313–320 (2019)
4. R. Msiska, S. Honjo, Y. Asai, M. Arita, A. T. Fukuchi, Y. Takahashi, N. Hoshino, T. Akutagawa, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii and H. Kaiju: “Tunnel Magnetocapacitance in Fe/MgF₂ Single Nanogranular Layered Films”, *Appl. Phys. Lett.*, 116(8): 082401-1–082401-5 (2020)
5. J. Mizuno, M. Jeem, Y. Takahashi, M. Kawamoto, K. Asakura, S. Watanabe: “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces”, *ACS Applied Nano Materials* 3(2): 1783–1791 (2020)
6. T. Gotoh, M. Jeem, L. Zhang, N. Okinaka, S. Watanabe: “Synthesis of yellow persistent phosphor garnet by mixed fuel solution combustion synthesis and its characteristic”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 142: 109436 (2020)
7. Y. Yang, H. Tokunaga, M. Ono, K. Hayashi, J. C. Mauro: “Thermal expansion of silicate glass - forming systems at high temperatures from topological pruning of ring structures”, *J. Am Ceram Soc.* 103:4256–4265 (2020).
8. M. Ono, S. Miyasaka, Y. Takato, S. Urata, H. Yoshino, R. Ando, Y. Hayashi, “Higher Toughness of Metal-nanoparticle-implanted Sodalime Silicate Glass with Increased Ductility”, *Scientific Reports* 9:15387 (2019).
9. L. Deng, K. Miyatani, S. Amma, M. Suehara, M. Ono, Y. Yamamoto, S. Urata, J. Du, “Reaction Mechanisms and Interfacial Behaviors of Sodium Silicate Glass in an Aqueous Environment from Reactive Force Field-Based Molecular Dynamics Simulations”, *The Journal of Physical Chemistry C* 123, 21538 – 21547 (2020).
10. Y. Yang, H. Tokunaga, M. Ono, K. Hayashi, J. C Mauro, “Understanding the molar volume of alkali-alkaline earth-silicate glasses via Voronoi polyhedral analysis”, *SCRIPTA MATERIALIA* 166, 1–5 (2019).

11. HH, Huang, T. Nagashima, T. Yonezawa, Y. Matsuo, SH. Ng, S. Juodkakis, K. Hatanaka, “Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow”, *Applied Sciences*. 10(6), 2031 (2020)
12. S. Uemura, Y. Matsuo, T. Okamatsu, T. Arita, M. Shimomura, Y. Hirai, “Low - Friction, Superhydrophobic, and Shape - Memory Vulcanized Rubber Microspiked Structures”, *Adv. Eng. Mater.* 22, 1901226 (2020)
13. H. Abe, Y. Hirai, S. Ikeda, Y. Matsuo, H. Matsuyama, J. Nakamura, T. Matsue, H. Yabu, “Fe azaphthalocyanine unimolecular layers (Fe AzULs) on carbon nanotubes for realizing highly active oxygen reduction reaction (ORR) catalytic electrodes”, *NPG Asia Materials*, 11:57 (2019)
14. Y. Hirai, H. Mayama, R. Tamura, Y. Matsuo, T. Okamatsu, T. Arita, M. Shimomura, “Microstructured rubber and its wettability”, *Polymer Journal*, 51, 721-730 (2019)
15. S. Hamajima, H. Mitomo, T. Tani, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Naya and K. Ijro, “Nanoscale uniformity in the active tuning of a plasmonic array by polymer gel volume change”, *Nanoscale Adv.*, 1, 1731 –1739 (2019)

B. 総説・解説・その他 (2019.4–2020.3)

- 1 海住 英生、藤岡 正弥、西井 準治：「磁性薄膜エッジを利用した新規なナノスケール接合デバイスの創製」、電気学会誌、一般社団法人 電気学会、136(11)： 730-735 (2019)
- 2 小野 円佳、藤浪 眞紀、伊藤 節郎：「空隙構造制御によるシリカガラスの超低損失化」2018年日本の光学研究：光学、一般社団法人 日本光学会 第48巻 第6号 (2019年6月)

D. 招待講演 (2019.4–2020.3)

国際学会

1. R. Msiska, S. Honjo, Y. Asai, M. Arita, A. T. Fukuchi, Y. Takahashi, N. Hoshino, T. Akutagawa, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii and H. Kaiju: “Experimental and Theoretical Study on Tunnel Magnetocapacitance in Fe/MgF2 Nanogranular Films”, 6th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2019 (JKMST2019), 定山溪ビューホテル, Japan (2019-08)
2. H. Kaiju, T. Nagahama, O. Kitakami, J. Nishii and G. Xiao: “Magnetocapacitance effect in spintronic device ” , 6th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2019 (JKMST2019) , 定山溪ビューホテル, Japan (2019-08)
3. M. Fujioka, K. Sato, M. Nagao, S. Demura, H. Sakata, S. Adachi, Y. Takano, H. Kaiju, M. Jeem, J. Nishii: “Solid state electrochemistry for intercalation by using proton-driven ion introduction”, Materials Research Meeting 2019、Yokohama Symposia, Japan (2019-12)
4. M. Ono, K. Hara, M. Fujinami and S. Ito “Significant suppression of Rayleigh scattering loss in

silica glass formed by the compression of its melted phase” International Summit on Optics, Photonics and laser technologies 2019 年 6 月 3 日

5. M. Ono, M. Fujinami and S. Ito “Void and optical property in silica glass” 14th International Conference of Non-Crystalline Materials 2019 年 11 月 3 日

国内学会

藤岡 正弥、メルバート ジェーム、西井 準治：「固体電気化学を活用したアニオンのイオンポンピング」、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、2019 年 11 月 25 日

6. 小野 円佳「圧力を利用した空隙制御による 超低損失シリカガラスの実現」レーザー学会 第 538 回研究会 「ファイバレーザー技術」 2019 年 11 月 15 日
7. 小野 円佳「高温高压処理を用いたシリカガラスの超低損失化」筑波大学セミナー（物質科学セミナー） 2019 年 11 月 18 日
8. 小野 円佳「高温高压処理を用いたシリカガラスの超低損失化」 レーザー学会学術講演会（受賞記念講演）第 40 回年次大会 2020 年 1 月 20 日
9. 小野 円佳「高温高压処理を用いたシリカガラスの超低損失化ーシリカガラスの空隙を制御するー」 The 30th Meeting on Glasses for Photonics 日本セラミックス協会ガラス部会 フォトニクス分科会 2020 年 1 月 28 日

E. 外部資金の取得状況（2019.4-2020.3）

西井 準治

基盤研究(B)（代表）：

「希土類元素含有ガラス中のプロトンキャリアの超安定化；中温域燃料電池の新展開、2017～2019 年度」

挑戦的萌芽研究（代表）：

「新奇イオン放出現象を利用した全固体イオンガンの創製、2019～2020 年度」

特別研究員奨励費（代表）：

「ナノ構造光デバイスの創製、2019～2020 年度」

旭硝子共同研究（代表）：

「高压印加シリカガラスによるガラスの密度揺らぎと構造の研究」

藤岡 正弥

挑戦的萌芽研究（代表）：

「電圧印加型プロトン充填材料の探索による水素貯蔵イノベーション、2018～2019 年度」

基盤研究(B) (代表) :

「高濃度水素化物の創製に向けた革新的反応場の構築、2019～2021 年度」

さがけ特定課題調査 (代表) :

「イオンポンピング特有のメカニズムを固体電気化学の観点から解明する道筋と具体的なターゲットの明確化、2019 年度」

イオン工学助成金 (代表) :

「プロトン駆動イオン導入法によるイオンの放出現象の応用展開、2019～2020 年度」

CREST (主たる共同研究者) :

「新規結晶の大規模探索に基づく革新的機能材料の開発、2019～2024 年度」

松尾 保孝

基盤研究 (C) (代表) :

「ナノ構造を用いた光増強ソフトイオン化法による大気中有機ナノ粒子の直接質量分析、2019-2021」

F. 受賞関係 (2019.4-2020.3)

1. 小野 円佳: 第43回レーザー学会奨励賞「超低損失光ファイバの実現に向けたシリカガラスの空隙構造制御」(レーザー学会) 2019 年 5 月 31 日
2. R. Msiska, S. Honjo, Y. Asai, M. Arita, A. T. Fukuchi, Y. Takahashi, N. Hoshino, T. Akutagawa, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii and H. Kaiju: Best Poster Award “Experimental and Theoretical Study on Tunnel Magnetocapacitance in Fe/MgF₂ Nanogranular Films.” (日本材料科学会) 2019 年 8 月
3. Fang Tong, Ren Yang, メルバート ジェーム、藤岡 正弥、小野 円佳、西井 準治: 令和元年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部研究発表会優秀ポスター賞 「希土類元素を含有するプロトン伝導リン酸塩ガラスの熱的安定性」 (日本セラミックス協会) 2019 年 11 月

電子科学研究所 データ数理研究分野

(現教員)

教授 小松崎 民樹
助教 水野 雄太
特任助教 James N. Taylor
特任助教 田畑 公次
特任助教 Mikhail Tsitsvero

(研究概要)

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

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

今年度の化学科卒業研究では、昨年度の滝川皇さんの研究を引き継ぎ、宮下彩季さんは、動力学計算と計算幾何学的手法であるVoronoi分割を用いて、相空間構造の一種である反応チューブ（の断面）を計算する手法の開発を進め、大幅な精度向上を達成しました。遷移状態を越えて反応する全ての分子の軌跡は、例外なく、この反応チューブと呼ばれるチューブ型構造の内側を通ります。ちょうど掃除機のホースの部分イメージしてもらい、吸い取るだけでなく吹き出すのにも使われます。相空間内の必然的

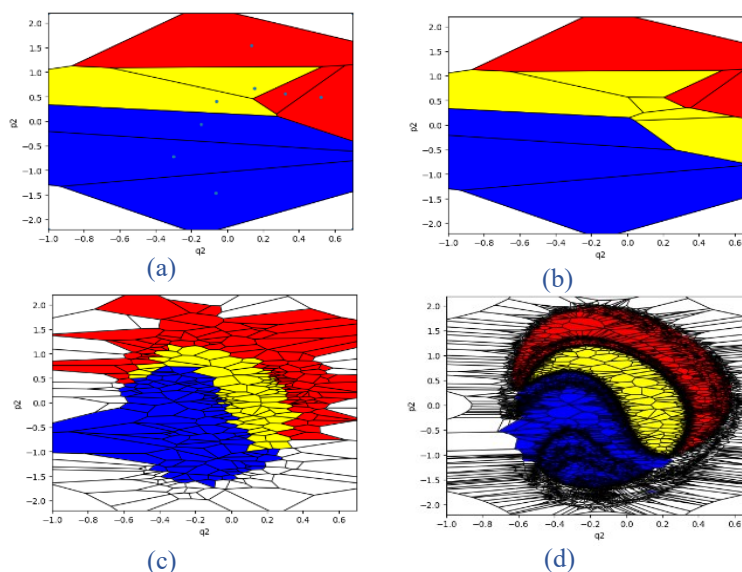


図: 動力学計算と Voronoi 分割で得られた反応チューブの断面領域の色が軌跡のパターンに対応しており、異なるパターンの境界領域の軌跡を重点的に計算することで、境界の滑らかさと精度が、(a)から(d)に至るまで順に効率的に改善されていく。

反応経路である反応チューブは相空間幾何学の理論に由来する概念ですが、本研究では相空間幾何学の高度な数学的知識に依らずに数値計算のみによって反応チューブの存在を実証・計算する手法の開発を目指しました。その結果、2自由度の化学反応モデル系において、理論的に計

算された反応チューブの断面を、本手法により数値的に再現できることを示しました (図)。

今年度は他にも、新概念コンピューティング (イジング計算機) アルゴリズムとその化学反応ネットワーク解析への応用、ラマン分光イメージングデータから細胞の癌・非癌を同定する分子データ科学、アルファ基のアルゴリズムで使われているバンディットアルゴリズムを用いたラマン分光計測の情報計測的迅速化技術の開発、リーダー・フォロアー細胞仮説に対する情報理論的因果推論手法の検討など、化学・生命・数理・情報にまたがる分野融合的研究を推進し、成果を上げました。また、今年度末に化学科から近藤さん、田中さんが本研究室に配属され、それぞれ *information bottleneck* 理論に基づくラマンイメージ解析、強化学習手法に基づく化学反応ネットワーク探索の効率化の研究を開始しました。

当研究室は、スタッフ含めて、日本人10名、アメリカ人2名、フランス人1名、ロシア人1名、バングラデッシュ人6名 (2019年12月に1名帰国) と多国籍色豊かで、化学と異分野の高度融合を実践しています。

A. 原著論文

1. Editorial for the Special Issue of Biophysical Reviews focused on the Biophysical Society of Japan with select scientific content from the 57th BSJ annual meeting, Miyazaki, Japan
T. Komatsuzaki, H. Nakamura, J. Tame, S. Yanaka, T. Nagai and K. Nagayama
Biophysical Reviews, **12**, pp.183–185 (2020).
2. Compiling higher order binary optimization problems into annealing processors
Y. Sugie, N. Mertig, Y. Iwata, H. Teramoto, A. Nakamura, I. Takigawa, S. Minato, T. Komatsuzaki, and T. Takemoto
25th International Symposium on Artificial Life and Robotics (AROB 25th 2020), Beppu, Japan, January 22-24 (2020).
3. Application of singularity theory of bifurcation of band structures in crystals
H. Teramoto, A. Tsuchida, K. Kondo, S. Izumiya, M. Toda and T. Komatsuzaki
Journal of Singularities **21**, pp. 289-302 (2020).
4. A bad arm existence checking problem: How to utilize asymmetric problem structure?
K. Tabata, A. Nakamura, J. Honda and T. Komatsuzaki
Machine Learning **109**, pp. 327–372 (2020).
5. Deciphering Molecular Complexity in Dynamics and Kinetics - From the Single Molecule to the Single Cell Level
T. Komatsuzaki, S. Pressé and P. Senet
The Journal of Physical Chemistry B **123**(30), pp. 6387–6388 (2019).
6. Raman spectroscopic histology using machine learning for nonalcoholic fatty liver disease
K. M. Helal, J. N. Taylor, H. Cahyadi, A. Okajima, K. Tabata, Y. Itoh, H. Tanaka, K. Fujita, Y. Harada and T. Komatsuzaki
FEBS Letters **593**, pp. 2535–2544 (2019).
7. High-Resolution Raman Microscopic Detection of Follicular Thyroid Cancer Cells with Unsupervised Machine Learning
J. N. Taylor, K. Mochizuki, K. Hashimoto, Y. Kumamoto, Y. Harada, K. Fujita and T. Komatsuzaki

The Journal of Physical Chemistry B **123**(20), pp. 4358–4372 (2019).

B. 総説・解説・その他

該当なし

C. 著書

該当なし

D. 招待講演

1. On-the-fly Raman image microscopy by reinforcement machine learning
T. Komatsuzaki*
Biomedical Raman Imaging 2019, 大阪大学, Japan (2019-11)
2. A diagrammatic approach to understanding complicated nonadiabatic chemical reaction dynamics
Y. Mizuno*
XV INTERNATIONAL WORKSHOP ON QUANTUM REACTIVE SCATTERING, 埼玉大学, Japan (2019-07)
3. Raman pathology and its phenotypic landscape for Non-alcoholic fatty liver diseases
T. Komatsuzaki*
The Complexity of Dynamics and Kinetics from Single Molecules to Cells, Telluride, CO., United States of America (2019-06)
4. Deciphering hierarchical features in reaction network and energy landscape
T. Komatsuzaki*
Network analysis to elucidate natural system dynamics, diversity and performance, CECAM-FR-RA, France (2019-05)

E. 外部資金の取得状況 (2019.4–2020.3)

小松崎 民樹

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

基盤研究 (B) (代表):
「生命動態システムに対する分子データ科学の構築」

特別研究員奨励費 (受入):
「1 細胞ラマン分光イメージングのための情報計測技術」

JSPS 日米二国間交流協定 (代表):
「データサイエンスと非線形科学の融合による新たな非平衡現象の探求」

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

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「CREST」（協力）：
「数学に依拠する精度保証等の安全・安心を担保する最適化問題の研究」

共同研究（日立・産業創出部門）（代表）：
「数理モデルとハードウェアアルゴリズムに基づく社会応用」

田畑公次

若手研究（B）（代表）：
「確率的多腕バンディット設定における効率的な良腕識別手法の開発とその応用」

F. 受賞関連

該当なし

遺伝子病制御研究所 分子生体防御分野

(現教員)

教授 高岡 晃教
講師 佐藤 精一
助教 山田 大翔

(研究概要)

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

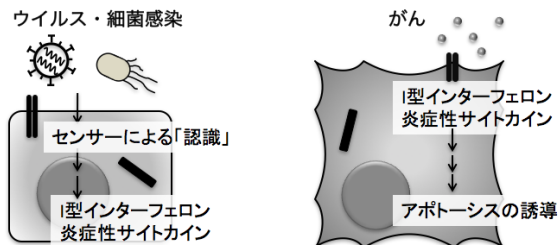
人類の歴史は、様々な微生物との格闘の歴史であったといっても過言ではないほど、このような小さな生き物は大きな影響を我々の生命や生活に与えてきました。顕微鏡の発見とともに、感染症が病原微生物によって引き起こされるものであることが明らかになったのも、つい 100 年ほど前のことであります。現在においても、人と微生物との攻防戦は未だに収束を迎えておりません。実際、近年にみられる麻疹/インフルエンザの流行や、SARS などの新興ウイルスの出現が報告されているなど、病原微生物をコントロールするには至っていません。そのため感染症制御の問題は、社会的に必要性の高い重要な研究課題であると認識しております。当研究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

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

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

感染とがん ⇄ 生体防御系

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



自然免疫系シグナルネットワーク

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

治療の新たなターゲット分子の同定及び
新たなコンセプトによる治療法の開発

A. 原著論文

1. BinCARD2 as a positive regulator of interferon response in innate immunity.
Suzuki H, Kameyama T, Takaoka A
Biochem. Biophys. Res. Commun., 511, 287-293, (2019).
2. The antiviral effects of human microRNA miR-302c-3p against hepatitis B virus infection.
Hamada-Tsutsumi S, Naito Y, Sato S, Takaoka A, Kawashima K, Isogawa M, Ochiya T, Tanaka Y.
Aliment Pharmacol Ther. 49, 1060-1070, (2019).
3. Disinfectant potential in inactivation of epidemic keratoconjunctivitis-related adenoviruses by potassium peroxymonosulfate.
Hashizume M, Aoki K, Ohno S, Kitaichi N, Yawata N, Gonzalez G, Nonaka H, Sato S, Takaoka A.
Eur J Ophthalmol. 1120672119891408, (2019).

B. 総説・解説・その他

1. Regulation of signaling mediated by nucleic acid sensors for innate interferon-mediated responses during viral infection.
Takaoka A, Yamada T.
Int Immunol. 31, 477-488, (2019).

C. 著書

1. Immunosenescence: The Forefront of Infection and Trophic Control.
Maruyama M, Sakamoto A, Morita Y, Takaoka A.
Yakugaku Zasshi. 140, 391-393, (2020)

D. 招待講演

1. サイトカインの基礎とJAKについて
高岡 晃教
Cytokaine Network Seminar, 2019.8.28, 大阪
2. An endoplasmic reticulum-resident protein detects endogenous molecular patterns in the extracellular space to induce type I IFN response against viral infection
高岡 晃教
16th International Conference on Innate Immunity, 2019.6.7-12, Greece
3. 芳香族炭化水素受容体(AHR)シグナルによる自然免疫 IFN 応答の制御機構
高岡 晃教
第 56 回日本臨床分子医学会学術集会, 2019.4.26, 名古屋

E. 外部資金の取得状況（2019.4–2020.3）

高岡 晃教

挑戦的研究（開拓）（代表）：

「自然免疫シグナルの新経路を介したがん細胞選択的な細胞死誘導の分子機構の解明」

平成 31 年度 創薬支援推進事業 創薬総合支援事業（厚生労働省、AMED）（代表）：

「自然免疫応答の脱抑制による新規 B 型肝炎治療薬の探索」

肝炎等克服実用化研究事業 B 型肝炎創薬実用化等研究事業（厚生労働省、AMED）（分担）：

「Nucleotide analogue 製剤のサイトカイン誘導を利用して B 型肝炎のドラッグフリーを目指す治療法の開発および創薬に関する研究」

肝炎等克服実用化研究事業 B 型肝炎創薬実用化等研究事業（厚生労働省、AMED）（分担）：

「実用化に向けた B 型肝炎新規治療薬の探索及び最適化」 田中班

佐藤 精一

基盤研究（C）（代表）：

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

花王メラニン研究会 研究助成

「自然免疫応答関連因子のメラニン沈着への関与と生体防御応用のための分子基盤」

山田 大翔

若手研究（B）（代表）：

「ヒトサイトメガロウイルス感染に対する新規自然免疫シグナル調節機構の解析」

遺伝子病制御研究所 分子腫瘍分野

(現教員)

教授 藤田 恭之
講師 田守 洋一郎
助教 谷村 信行

(研究概要)

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

分子腫瘍分野では、新たに確立した培養細胞系を用いて、正常上皮細胞と様々なタイプの変異細胞との境界で起こる現象を解析している。非常に面白いことに、癌遺伝子 **Src** や **Ras** 変異細胞が正常細胞に囲まれると、変異細胞内の様々なシグナル伝達が活性化され、その結果、変異細胞が正常上皮細胞層からはじき出されるように管腔側（体の外側）へと排出されることが観察された

(Hogan et al., 2009, *Nature Cell Biology*; Kajita et al., 2010, *Journal of Cell Science*)。またある種の癌抑制遺伝子変異細胞は正常細胞に囲まれるとアポトーシスを起こし正常上皮細胞層から失われていくことも明らかとなった (Tamori et al., 2011 *PLoS Biology*; Norman et al., *Journal of Cell Science*)。これらの現象は変異細胞のみを培養した時には見られないことから、周囲の正常細胞の存在が、変異細胞のシグナル伝達や性状に大きな影響を与えう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)。

次の大きなクエスションは、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 (2019.4–2020.3)

1. Hippo pathway controls cell adhesion and context-dependent cell competition to influence skin engraftment efficiency.
S Nishio, M., Miyachi, Y., Otani, J., Tane, S., Omori, H., Ueda, F., Togashi, H., Sasaki, T., Mak, T., Nakao, K., Fujita, Y., Nishina, H., Maehama, T. and Suzuki, A.
FASEB Journal, 33(4):5548-5560. (2019).
2. Stress relaxation in epithelial monolayers is controlled by the actomyosin cortex.
Khalilgharibi, N., Fouchard, J., Asadipour, N., Barrientos, R., Duda, M., Bonfanti, A., Yonis, A., Harris, A., Mosaffa, P., Fujita, Y., Kabla, A., Mao, Y., Baum, B., Munoz, J.J., Miodownik, M. and Charras, G.
Nature Physics, 15: 839-847.DOI: 10.1038/s41567-019-0516-6 (2019).
3. Epithelial defense against cancer (EDAC).
Tanimura, N. and Fujita, Y.
Seminars in Cancer Biology, pii: S1044-579X(19)30033-1. (2019).
4. Flower power as human cancer cells compete.
Fujita, Y.
Nature, 572 (7768): 181-182. (2019).
5. Calcium wave promotes cell extrusion.
Takeuchi, Y., Narumi, R., Akiyama, R., Vitiello, E., Shirai, T., Tanimura, N., Kuromiya, K., Ishikawa, S., Kajita, M., Tada, M., Haraoka, Y., Akieda, Y., Ishitani, T., Fujioka, Y., Ohba, Y., Yamada, S., Hosokawa, Y., Toyama, Y., Matsui, T., and Fujita, Y.
Current Biology, 30(4); 670-681. (2020).
6. Prostaglandin E2 and its receptor EP2 trigger signaling that contributes to Yes-associated protein (YAP)-mediated cell competition.
Ishihara, E., Nagaoka, Y., Okuno, T., Ishigami-Yuasa, M., Kagechika, H., Kamimura, K., Terai, S., Yokomizo, T., Sugimoto, Y., Fujita, Y., Suzuki, A. and Nishina, H.
Genes to Cells, 25(3):197-214. doi: 10.1111/gtc.12750. (2020).
7. The COX-2/PGE2 pathway suppresses apical elimination of RasV12-transformed cells from epithelia.
Sato, N., Yako, Y., Maruyama, T., Ishikawa, S., Kuromiya, K., Tokuoka, S.M., Kita, Y., and Fujita, Y.
Communications Biology, 18;3(1):132. doi: 10.1038/s42003-020-0847-y. (2020).

D. 招待講演 (2019.4–2020.3)

1. Cell Competition between normal and transformed epithelial cells in mammals
藤田 恭之

BSCB/BSDB Joint Annual Spring Meeting 2019.4.9, University of Warwick UK, イギリス.

2. 多段階発がんにおける細胞競合現象の勝者・敗者の入れ替わり
藤田 恭之
第28回日本Cell Death学会, 2019.7.12, 東京.
3. Sequential oncogenic mutations influence the outcome of cell competition
藤田 恭之
International Cell Competition symposium in Lausanne, 2019.9.10, Cancer Stem Cell Laboratory
Swiss Institute of Technology Lausanne (EPFL), ISREC, スイス.
4. 正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合
藤田 恭之
第92回日本生化学大会, 2019.9.18, 神奈川.
5. がんにおける代謝(9/26)、最先端顕微鏡でがんの本態に迫る(9/27)
藤田 恭之
第78回日本癌学会学術総会, 2019.9.26-28, 京都.
6. 細胞の競合と協調が生み出す新たな生命原理.
藤田 恭之
第42回分子生物学会年会, 2019.12.5, 福岡.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

藤田 恭之

基盤研究 (A) (代表):

「細胞競合と接触阻害を統合的に制御する分子メカニズムの解明」

国際共同研究事業 (スイス) (代表):

「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の統合的研究—新規癌予防薬開発を目指して」

革新的がん医療実用化研究事業 (代表):

「正常上皮細胞と変異細胞間に生じる細胞競合の統合的研究—新規癌予防薬開発を目指して」

次世代がん医療実用化研究事業 (代表):

「細胞競合を応用した前がん病変部に対する新規診断法・予防的治療法の開発」

株式会社カン研究所 (令和元年度) (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」

アステラス製薬株式会社 (令和元年度) 共同研究助成金 (代表):

「細胞競合による老化細胞の排除の検証と、検証結果を用いた薬剤評価系の構築及びメカニズム解析の実施」

田守 洋一郎

国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）（代表）：

「新規腫瘍原性ニッチである上皮内在性 Tumor Hotspot の構造」

釜崎 とも子

若手研究（B）（代表）：

「正常上皮細胞と変異細胞の境界で特異的に機能する細胞膜タンパク質の探索」

竹内 康人

特別研究員奨励費：

「Myosin oscillation による新しい細胞間コミュニケーションの解明」

若手研究（B）（代表）：

「上皮細胞層の細胞間認識機構を担うカルシウムの新しい役割の解明」

石橋 公二郎

特別研究員奨励費：

「代謝経路解析による細胞競合の分子メカニズムの解明」

F. 受賞関係（2019.4-2020.3）

小橋 功紀

優秀発表賞（2019. 3. 4）

平成 30 年度北大細胞生物研究集会

物質・材料研究機構 界面エネルギー変換材料化学研究室

(現教員)

客員教授 野口 秀典

客員准教授 岡本 章玄

(研究概要)

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

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

最近の成果として以下の2つがあげられます。窒化ホウ素ナノシート（BNNS）を使った電極触媒の研究において、Au 電極での水素発生反応（HER）レートが、Au、Au-Ni、Au-Cu、または Au-Co ナノ粒子を担持した BNNS の修飾によって大幅に向上することを示しました。（図1）。また、発電細菌表面の電子伝達酵素と酸化鉄粒子の相互作用を分光的に直接追跡することに成功、電子伝達中心配列の構造が単離した状態のタンパク質と大きく異なり、柔軟な挙動をとることを世界で初めて直接示しました（図2）。

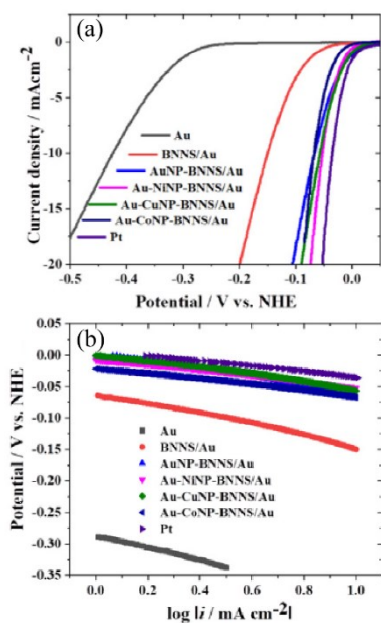


図1 (a) Au、BNNS/Au、Au-BNNS/Au、Au-Ni-BNNS/Au、Au-Cu-BNNS/Au、Au-Co-BNNS/Au、および Pt 電極の電流-電位曲線および (b) Tafel プロット。0.5 M H₂SO₄ 溶液中、操作速度：1 mV/s。

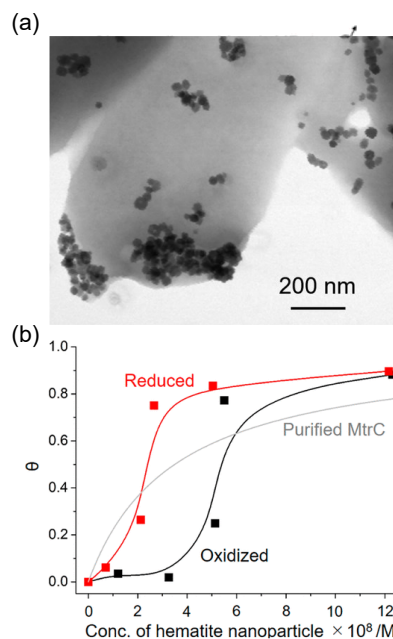


図2 (a) 酸化鉄が表面に吸着している電流生成細菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 株の電顕像。(b) 細菌表面酵素内のヘム中心間相互作用に帰属される円二色性シグナルの酸化鉄濃度に対する変化。細胞内酵素は酸化還元状態を制御した。

A. 原著論文

1. “Boron nitride nanosheets decorated with Au, Au-Ni, Au-Cu, or Au-Co nanoparticles as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction”
E. Ganesan, H. Noguchi, K. Uosaki
J. Electroanal. Chem. Vol 848, 113312 (2019).
2. “Isolation and Characterization of Human Gut Bacteria Capable of Extracellular Electron Transport by Electrochemical Techniques”
D. Naradasu, W. Miran, M. Sakamoto, A. Okamoto,
Front. Microbiol., Vol 9, 3267 (2019).
3. “Geometrical Changes in the Hemes of Bacterial Surface c-Type Cytochromes Reveal Flexibility in Their Binding Affinity with Minerals”
Y. Tokunou, A. Okamoto
Langmuir, Vol 35, 7529-7537 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. “二重共鳴和周波発生分光法の電気化学測定系への適用”.
野口 秀典
分光研究 Vol. 68, 4, 153-155 (2019).
2. “固液界面の生体分子の構造・動的解析”
野口 秀典
Journal of Japanese Society for Biomaterials. Vol. 37, 4, 226-231 (2019).

C. 著書

1. “Electrochemical Techniques and Application to Characterize Single- and Multi-cellular Electric Microbial Functions”
J. Saito, M. Murugan, X. Deng, A. Guionet, W. Miran, A. Okamoto
Ed. R. N. Krishnaraj, R. K. Sani, Bioelectrochemical Interface Engineering, Chapter 3, p37-54, Wiley & Sons, Inc. (2019).

D. 招待講演

1. Application of Potential Dependent Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy to Characterize the Electronic and Molecular Structure at Electrochemical Interface.
H. Noguchi, S. Yang, K. Uosaki
International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC Yangon) 2019. 2019.8.6-9, Yangon.
2. 口腔内細菌叢における細胞外電子移動に関する研究
岡本章玄
第 92 回日本生化学会大会（パシフィコ横浜）、2019.9.18-20, 神奈川
3. Extracellular electron transport mechanism for microbial electrode catalysis
Akihiro Okamoto
The 8th Asian Conference on Colloid & Interface Science (Tribhuvan University), 2019.9.24-27, Kathmandu, Nepal
4. Good and bad living electrode catalysts: Interfacial electron transfer mechanisms between bacteria and electrodes (KeyNote)
Akihiro Okamoto
5th International Water Industry Conference 2019 (Daegu Exhibition & Convention Center), 2019.9.3-6, Daegu, Korea

E. 外部資金の取得状況（2019.4–2020.3）

野口 秀典

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

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

共同研究（新日鐵住金株式会社）（分担）：
「電池材料の電極表面の電気化学特性の解明」

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

岡本 章玄

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

JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ 研究領域「生体における微粒子の機能と制御」
(代表) :

「レドックス環境応答能を持つ歯周病細菌由来の膜小胞」

日本学術振興会 科研費 若手研究 (A) (代表) :

「発酵代謝を加速する電極触媒細菌のハイブリッド呼吸の分子機構解明と制御」

物質・材料研究機構 超伝導材料化学研究室

(現教員)

客員教授 山浦 一成

客員准教授 辻本 吉廣

(研究概要)

量子力学に基づく機能が顕著な物質(量子物質)を中核とする高機能材料・デバイスの社会実装を目的として、NIMSの卓越した研究環境を背景に新物質創製研究に取り組んでいます。量子物質は、狭義には高温超伝導体、強相関物質、トポロジカル物質、フラストレート磁性体などを指し、特にそれらに着目した物質開発・特性開発に取り組んでいます。

1998年に2重ペロブスカイト型酸化物で発見された室温ハーフメタル性は、工学プロセスの最適化によって室温磁気抵抗率や室温磁化が向上しましたが、物質固有の磁性元素の配列の乱れを完全に排除することが難しいため、特性が安定化しないことが問題でした。この研究では、乱れの排除よりも逆に乱れに強い物質の開発に取り組みました。Ca₂MnOsO₆の組成を持つ2重ペロブスカイト型酸化物は、2つの磁性元素(MnとOs)の配列が完全に乱れているにも関わらず(図1)、室温で強磁性を示すことを発見しました。この新物質の転移温度は「乱れた強磁性体」というカテゴリーの中でも2番目に高く、酸化物系室温ハーフメタル材料の開発に貢献すると期待できます。

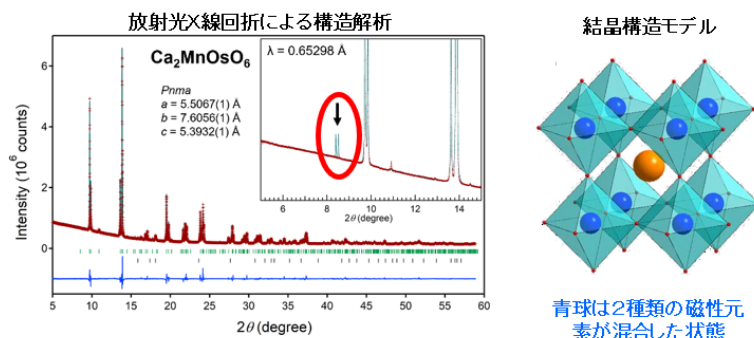


図1 2重ペロブスカイト型酸化物(Ca₂MnOsO₆)の精密構造解析。図中の赤丸は乱れの程度を示す指標となる回折ピーク。Feng et al., Phys. Rev. Mater. **3**, 124404 (2019).

複合アニオン化はバンドギャップエンジニアリングが可能なため、主に可視光応答光触媒の合成に利用されてきました。だがアニオン欠陥の発生や化学安定性の低下、それに伴う触媒活性の低下などが問題でした。我々が開発に成功した酸硫化物SrZn₂S₂Oは単アニオン化合物ZnQ(Q = O, S)よりも優れた光触媒機能(水酸化/還元反応)を示し、さらに高い耐光腐食性を備えていることを明らかにしました(図2)。

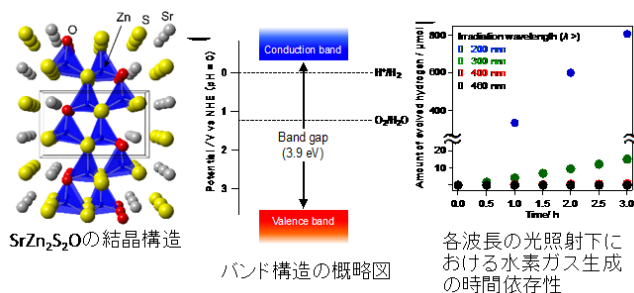


図2 SrZn₂S₂Oの紫外光照射下における光触媒特性
S. Nishioka et al., Dalton Trans. **48** (2019) 15778.

A. 原著論文

1. Magnetic structure and spin-flop transition in the A-site columnar-ordered quadruple perovskite TmMn_3O_6
A. M. Vibhakar, D. D. Khalyavin, P. Manuel, L. Zhang, K. Yamaura, P. G. Radaelli, A. A. Belik, and R. D. Johnson
Physical Review B, Vol. 99, 104424 (2019).
2. Difference in magnetic and ferroelectric properties between rhombohedral and hexagonal polytypes of AgFeO_2 : A single-crystal study
N. Terada, Y. Ikeda, H. Sato, D. D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, and K. Kindo
Physical Review B, Vol. 99, 064402 (2019).
3. Stepwise topochemical fluorination of SrCrO_3 perovskite via a super-structured oxide
Y. Su, Y. Tsujimoto, K. Fujii, Y. Masubuchi, H. Ohata, H. Iwai, M. Yashima, and K. Yamaura
Chem Commun (Camb), Vol. 55, 7239-7242 (2019).
4. Anomalous behavior of the quasi-one-dimensional quantum material Na_2OsO_4 at high pressure
R. Sereika, K. Yamaura, Y. Jia, S. Zhang, C. Jin, H. Yoon, M. Y. Jeong, M. J. Han, D. L. Brewster, S. M. Heald, S. Sinogeikin, Y. Ding, and H. k. Mao
Materials Today Physics, Vol. 8, 18-24 (2019).
5. High- T_c iron phosphide superconductivity enhanced by reemergent antiferromagnetic spin fluctuations in $[\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6]\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ probed by NMR
F. Sakano, K. Nakamura, T. Kouchi, T. Shiota, F. Engetsu, K. Suzuki, R. Horikawa, M. Yashima, S. Miyasaka, S. Tajima, A. Iyo, Y. F. Guo, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, M. Yogi, and H. Mukuda
Physical Review B, Vol. 100, 094509 (2019).
6. A zinc-based oxysulfide photocatalyst $\text{SrZn}_2\text{S}_2\text{O}$ capable of reducing and oxidizing water
S. Nishioka, F. Kanazawa, K. Shibata, Y. Tsujimoto, H. C. zur Loye, and K. Maeda
Dalton Transactions, Vol. 48, 15778-15781 (2019).
7. Spin-Glass Magnetic Properties of A-Site Columnar-Ordered Quadruple Perovskites $\text{Y}_2\text{MnGa}(\text{Mn}_{4-x}\text{Ga}_x)\text{O}_{12}$ with $0 \leq x \leq 3$
R. Liu, D. D. Khalyavin, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, Y. Katsuya, M. Tanaka, K. Yamaura, and A. A. Belik
Inorganic Chemistry, Vol. 58, 14830-14841 (2019).
8. Evidence for the weakly coupled electron mechanism in an Anderson-Blount polar metal
N. J. Laurita, A. Ron, J. Y. Shan, D. Puggioni, N. Z. Koocher, K. Yamaura, Y. Shi, J. M. Rondinelli, and D. Hsieh
Nature Communications, Vol. 10, 3217 (2019).
9. Displacive structural phase transitions and the magnetic ground state of quadruple perovskite $\text{YMn}_7\text{O}_{12}$

- R. D. Johnson, D. D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Katsuya, M. Tanaka, Y. Matsushita, L. Zhang, K. Yamaura, and A. A. Belik
Physical Review B, Vol. 99, 024107 (2019).
10. Room-temperature ferrimagnetism of anti-site-disordered $\text{Ca}_2\text{MnOsO}_6$
 H. L. Feng, M. P. Ghimire, Z. Hu, S.-C. Liao, S. Agrestini, J. Chen, Y. Yuan, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, Y. Katsuya, M. Tanaka, H.-J. Lin, C.-T. Chen, S.-C. Weng, M. Valvidares, K. Chen, F. Baudelet, A. Tanaka, M. Greenblatt, L. H. Tjeng, and K. Yamaura
Physical Review Materials, Vol. 3, 124404 (2019).
 11. High-pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of hexagonal $\text{Ba}_3\text{CuOs}_2\text{O}_9$
 J. Chen, H. L. Feng, Y. Matsushita, A. A. Belik, Y. Tsujimoto, Y. Katsuya, M. Tanaka, M. Wu, M.-R. Li, R. Zhou, W. Zhou, H. Liang, L. Zheng, M. Jansen, and K. Yamaura
Journal of Solid State Chemistry, Vol. 272, 182-188 (2019).
 12. Crystal structures of cation non-stoichiometric RMn_3O_6 (R = Gd, Er, and Tm) manganites belonging to A-site columnar-ordered quadruple perovskite family
 A. A. Belik, L. Zhang, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, and K. Yamaura
Journal of Solid State Chemistry, Vol. 275, 43-48 (2019).
 13. Valence Variations by B-Site Doping in A-Site Columnar-Ordered Quadruple Perovskites $\text{Sm}_2\text{MnMn}(\text{Mn}_{4-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{12}$ with $1 \leq x \leq 3$
 A. A. Belik, L. Zhang, R. Liu, D. D. Khalyavin, Y. Katsuya, M. Tanaka, and K. Yamaura
Inorganic Chemistry, Vol. 58, 3492-3501 (2019).
 14. Synthesis, structure, and magnetic and dielectric properties of magnetoelectric BaDyFeO_4 ferrite
 A. A. Belik, N. Terada, Y. Katsuya, M. Tanaka, I. S. Glazkova, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, and K. Yamaura
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 811, 151963 (2019).
 15. Crystal structure and magnetic properties of A-site-ordered quadruple perovskite $\text{CeCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$
 A. A. Belik, Y. Katsuya, M. Tanaka, and K. Yamaura
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 793, 42-48 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. Exploring Structures and Properties through Anion Chemistry
 H. Kageyama, T. Yajima, Y. Tsujimoto, T. Yamamoto, C. Tassel, and Y. Kobayashi
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 92, 1349-1357 (2019).

D. 招待講演

1. 日本 MRS における強相関電子材料研究
 山浦一成
 日本 MRS 創立 30 周年記念シンポジウム, 2019.11.29, 横浜

2. High-pressure and high-temperature synthesis of perovskite osmium oxides and related compounds
K. Yamaura
IUMRS International Conference in Asia, 2019.9.22-26, Perth, Western Australia
3. High-pressure and high-temperature synthesis of perovskite osmium oxides and related compounds
K. Yamaura
Nature Conference: Emergent Materials and Devices: Electronic Structures and Properties, 2019. 4.12-14, Chengdu, P.R. China.

E. 外部資金の取得状況（2019.4–2020.3）

山浦 一成

（公財）日本板硝子材料工学助成会研究助成（代表）：
「ディラック電子由来のバルク性を持つ層状半金属の特性向上と新物質探索」

辻本 吉廣

新学術領域研究（研究領域提案型）（公募研究）（代表）：
「多重合成法による強相関電子系酸フッ化物の開拓」

物質・材料研究機構 光機能材料化学研究室

(現教員)

客員教授 葉 金花

客員教授 白幡 直人

(研究概要)

光機能材料化学研究室では、光照射など外場印可時に無機結晶内に発生するキャリアの密度、遷移および寿命を制御することで発現した新奇な物性(発光、発熱、光触媒特性等)の学理解明および材料化に向けた研究を日々進めている。

白幡研究室では、バルク均一系の実験結果に基づいて構築された従来理論の予言とナノテクノロジーの進化と深化によって拓かれたナノ領域において初めて顕在化する現象との齟齬を解明すべく研究を進めている。さらに、ナノクリスタルの量子性に特徴付けられる光物性を利用したオプトエレクトロニクスデバイスやフォトサーマル現象を利用した医療材料など、エネルギー変換材料の開発に取り組んでいる。

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

令和元年、新しいエネルギー構造をもつ結晶Siの量子ドット(QD)を発見した(*Nano Lett.* 2020, 20, 1491)。従来、QD化されたSi($d=1.8\text{--}5\text{nm}$)は不確定性原理に基づく蛍光発光現象を示すことが知られていた。サイズに依存して発光波長を650–1030nmの範囲で変調できるが、それらの蛍光寿命はバルクの間接遷移バンド構造が遺伝するため長く数十マイクロ秒であった。我々は、1.7nmよりも小さなサイズのSiQDでは蛍光寿命が5桁短くなることを見いだした(図1)。当該メカニズムを解明するために行った温度変調PL分光計測から、1.1nmのSiQDではフォノン描像が破綻し、分子のようなエネルギー準位構造が形成していると議論した。

また、光触媒によるメタンの高付加価値化学物質への直接転化に関し、重要な知見を得た。適切な酸化還元ポテンシャルを有する半導体光触媒材料およびナノ金属助触媒との複合を系統的

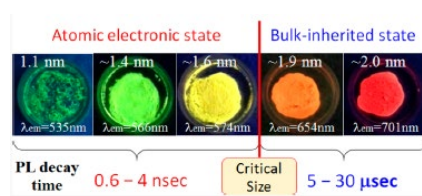


図1. 粒子サイズに依存した PL 発光特性を示す SiQD 粉末の写真と蛍光寿命値。

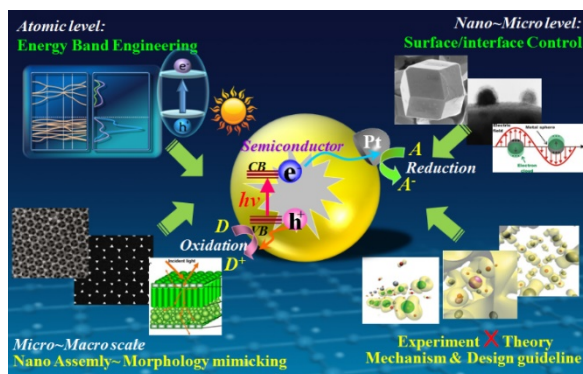


図2 研究内容のイメージ図(葉研究室)

に検討したところ、ZnOに0.1wt%Auを担持した触媒において、分子状酸素のみの使用下で、室温でメタンからメタノール等液体化学物質への直接変換(選択性>95%)に成功した。種々実験計測および理論計算から、助触媒を調整することでマイルドな酸化中間体ヒドロペルオキシラジカルの生成を促し、酸化力の強いヒドロキシルラジカルによるメタンの過度酸化によるCO₂の生成を抑制できることを見出した(*JACS* 2019, 141, 20507)。

A. 原著論文

1. Emerging Atomic Energy Levels in Zero-Dimensional Silicon Nanocrystals
N. Shirahata, J. Nakamura, J. Inoue, B. Ghosh, Y. Nemoto, M. Takeguchi, Y. Masuda, M. Tanaka, G. A. Ozin
Nano Lett., 20, 1491-1498 (2020).
2. Tin Oxide Nanosheet Thin Film with Bridge Type Structure for Gas Sensing
P. G. Choi, N. Shirahata, Y. Masuda
Thin Solid Films, 698, 137845, (2020).
3. Influence of Oxidation on Temperature-Dependent Photoluminescence Properties of Hydrogen Terminated Silicon Nanocrystals
B. Ghosh and N. Shirahata
Crystals, 10, 143, (2020).
4. Preparation and Characterization of Hollow Silica Nanocomposite Functionalized with UV Absorbable Molybdenum Cluster
N. T. K. Nguyen, F. Grasset, S. Cordier, M. Amela-Cortes, Y. Matsui, N. Ohashi, N. Shirahata, T. Uchikoshi
Adv. Powder Technol., 31, 895-903 (2020).
5. Facile Formation of Stable Water-Dispersed Luminescent Silicon Nanocrystals by Laser Processing in liquid: Toward Fluorescent Labeling for Bio-imaging
Z. Yuan, T. Nakamura, S. Chinnathambi, Y. Pu, N. Shirahata, K. Matsuishia
ChemNanoMat, 5, 1137-1143 (2019).
6. Improvement of Sensing Properties for SnO₂ Gas Sensor by Tuning of Exposed Crystal Face
P. G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda
Sens. Act. B: Chem., 296, 126655 (2019).
7. SnO₂ Nanosheets for Selective Alkene Gas Sensing
G. P. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda
ACS Appl. Nano Mater., 2, 1820-1827 (2019).
8. Molecular Interaction of Silicon Quantum Dot Micelles with Plasma Proteins: Hemoglobin and Thrombin
S. Chinnathambi, S. Karthikeyan, N. Hanagata, N. Shirahata
RSC Adv., 9, 14928–14936 (2019).
9. Silicon Quantum Dot Light Emitting Diode at 620 nm
H. Yamada and N. Shirahata
Micromachines 10, 318 (2019).
10. All-Inorganic Red-Light Emitting Diodes based on Silicon Quantum Dots
B. Ghosh and N. Shirahata
Crystals, 9, 385 (2019).

11. High Aspect Ratio and Post-processing Free Silver Nanowires as Top Electrodes for Inverted-structured Photodiode
M. J. Saw, B. Ghosh, M. T. Nguyen, K. Jirasattayaporn, S. Kheawhom, N. Shirahata, T. Yonezawa
ACS Omega, 4, 13303–13308 (2019).
12. Transparent Functional Nanocomposite Films Based on Octahedral Metal Clusters by Electrophoretic Deposition Process
N. T. K. Nguyen, M. Dubernet, Y. Matsui, M. Wilmet, N. Shirahata, G. Rydzek, N. Dumait, M. Amela-Cortes, A. Renaud, S. Cordier, Y. Molard, F. Grasset, T. Uchikoshi
Royal Soc. Open Sci., 6, 181647 (2019).
13. Preparation of Double-shelled Fluorescent Silicon Nanocrystals and Fabrication of Its Thin Layer by Electrophoretic Deposition Process
N. Shirahata, T. Uchikoshi, T. K. N. Nguyen, Y. Masuda, Y. Sakka
Mater. Trans., 60, 49-54 (2019).
14. Direct and Selective Photocatalytic Oxidation of CH₄ to Oxygenates with O₂ on cocatalysts/ZnO at Room Temperature in Water
H. Song, X. Meng, S. Wang, W. Zhou, X. Wang, T. Kako, J. Ye
J. Am. Chem. Soc., 141, 20507–20515 (2019).
15. Unravelling the effects of layered supports on Ru nanoparticles for enhancing N₂ reduction in photocatalytic ammonia synthesis
H. Liu, P. Wu, H. Li, Z. Chen, L. Wang, X. Zeng, Y. Zhu, Y. Jiang, X. Liao, B. S. Haynes, J. Ye, C. Stampfl, J. Huang
Appl. Catal. B: Environ., 259, 118026 (2019).
16. Oxygen Vacancies Induced Special CO₂ Adsorption Modes on Bi₂MoO₆ for Highly Selective Conversion to CH₄
X. Yang, S. Wang, N. Yang, W. Zhou, P. Wang, K. Jiang, S. Li, H. Song, X. Ding, H. Chen, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 259, 118088 (2019).
17. Ultrathin Cobalt-Manganese Nanosheets: An Efficient Platform for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation with Electron-Donating Effect
G. Yang, Y. Li, H. Pang, K. Chang, J. Ye
Adv. Funct. Mater., 29, 1904622 (2019).
18. Self-templated construction of 1D NiMo nanowires via a Li electrochemical tuning method for the hydrogen evolution reaction
D. Huang, S. Li, Y. Luo, L. Liao, J. Ye, H. Chen
Nanoscale, 11(41), 19429-19436 (2019).
19. A bifunctional hydroxyl group over polymeric carbon nitride to achieve photocatalytic H₂O₂ production in ethanol aqueous solution with an apparent quantum yield of 52.8% at 420 nm
W. Hou, Y. Li, S. Ouyang, H. Chen, J. Ye, X. Han, Y. Deng
Chem. Commun., 55, 13279-13282 (2019).

20. Copper nanoparticles selectively encapsulated in an ultrathin carbon cage loaded on SrTiO₃ as stable photocatalysts for visible-light H₂ evolution via water splitting
L. Tong, L. Ren, A. Fu, D. Wang, L. Liu, J. Ye,
Chem. Commun., 55, 12900-12903 (2019).
21. Atomic carbon chains-mediated carriers transfer over polymeric carbon nitride for efficient photocatalysis
Y. Li, J. Ren, S. Ouyang, W. Hou, T. Petit, H. Song, H. Chen, D. Philo, T. Kako, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 259, 118027 (2019).
22. Remarkable Visible-light Photocatalytic Activity Enhancement Over Au/p-type TiO₂ Promoted by Efficient Interfacial Charge Transfer
A. Fu, X. Chen, L. Tong, D. Wang, L. Liu, J. Ye,
ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 24154–24163 (2019).
23. Co and Fe Codoped WO_{2.72} as Alkaline-Solution-Available Oxygen Evolution Reaction Catalyst to Construct Photovoltaic Water Splitting System with Solar-To-Hydrogen Efficiency of 16.9%
H. Chen, L. Song, S. Ouyang, J. Wang, J. Lv, J. Ye,
Adv. Sci., 6, 1900465 (2019).
24. Fabrication of Fe₃O₄@graphene/TiO₂ nanohybrid with enhanced photocatalytic activity for isopropanol degradation
J. Tan, X. Wang, W. Hou, X. Zhang, L. Liu, J. Ye, D. Wang
Journal of Alloys and Compounds, 792, 918-927 (2019).
25. Cation Vacancy-Initiated CO₂ Photoreduction over ZnS for Efficient Formate Production
H. Pang, X. Meng, P. Li, K. Chang, W. Zhou, X. Wang, X. Zhang, W. Jevasuwan, N. Fukata, D. Wang, J. Ye
ACS Energy Lett., 4, 1387–1393 (2019).
26. Study on the enhancement of photocatalytic environment purification through ubiquitous-red-clay loading
T. Kako, F. Ichihara, G. Liu, X. Meng, J. Ye
SN Applied Sciences, 1:138 (2019).
27. Selective light absorber-assisted single nickel atom catalysts for ambient sunlight-driven CO₂ methanation
Y. Li, J. Hao, H. Song, F. Zhang, X. Bai, X. Meng, H. Zhang, S. Wang, Y. Hu, J. Ye
Nat. Commun., 10, 2359 (2019).
28. An ultrathin porphyrin-based metal-organic framework for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light
X. Wang, X. Zhang, W. Zhou, L. Liu, J. Ye, D. Wang
Nano Energy, 62, 250-258 (2019).

29. Ultrathin FeOOH nanosheets as an efficient cocatalyst for photocatalytic water oxidation
G. Ge, M. Liu, C. Liu, W. Zhou, D. Wang, L. Liu, J. Ye
J. Mater. Chem. A, 7, 9222–9229 (2019).
30. Integration of adsorption and photosensitivity capabilities into a cationic multivariate metal-organic framework for enhanced visible-light photoreduction reaction
X. Wang, C. Chen, F. Ichihara, M. Oshikiri, J. Liang, L. Li, Y. Li, H. Song, S. Wang, T. Zhang, Y. Huang, R. Cao, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 253, 323–330 (2019).
31. Targeted Exfoliation and Reassembly of Polymeric Carbon Nitride for Efficient Photocatalysis
Y. Li, S. Ouyang, H. Xu, W. Hou, M. Zhao, H. Chen, J. Ye
Adv. Funct. Mater., 29, 1901024 (2019).
32. Boosting NIR-driven photocatalytic water splitting by constructing 2D/3D epitaxial heterostructures
L. Wang, D. Cui, L. Ren, J. Zhou, F. Wang, G. Casillas, X. Xu, G. Peleckis, W. Hao, J. Ye, S. X. Dou, D. Jin, Y. Du
J. Mater. Chem. A, 7, 13629–13634 (2019).
33. Solar-Driven Water-Gas Shift Reaction over CuOx/Al₂O₃ with 1.1% of Light-to-Energy Storage
L. Zhao, Y. Qi, L. Song, S. Ning, S. Ouyang, H. Xu, J. Ye,
Angew. Chem. Int. Ed., 58, 7708–7712 (2019).
34. Photo-assisted methanol synthesis via CO₂ reduction under ambient pressure over plasmonic Cu/ZnO catalysts
Z. Wang, H. Song, H. Pang, Y. Ning, T. D. Dao, Z. Wang, H. Chen, Y. Weng, Q. Fu, T. Nagao, Y. Fang, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 250, 11–17 (2019).
35. Alkali Treatment for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation on Hematite Photoanode
X. Zhang, X. Wang, X. Yi, J. Ye, D. Wang
ACS Sustainable Chem. Eng., 7 (5), 5420–5429 (2019).
36. Three-dimensional Bi₂MoO₆/TiO₂ Array Heterojunction Photoanode Modified with Cobalt Phosphate Cocatalyst for High-Efficient Photoelectrochemical Water oxidation
L. Wang, R. Wang, Y. Zhou, Q. Shen, J. Ye, C. Wu, Z. Zou
Catalysis Today, 335, 262–268 (2019).
37. Light Irradiation Enhanced CO₂ reduction with Methane: A Case Study in Size-dependent Optical Property of Ni Nanoparticles
H. Liu, H. Song, X. Meng, L. Yang, J. Ye
Catalysis Today, 335, 187–192 (2019).
38. Highly Efficient Cu Induced Photocatalysis for Visible-light Hydrogen Evolution
X. Zhang, A. Fu, X. Chen, L. Liu, L. Ren, L. Tong, J. Ye
Catalysis Today, 335, 166–172 (2019).

39. Conformal BiVO₄-Layer/WO₃- Nanoplate-Array Heterojunction Photoanode Modified with Cobalt Phosphate Cocatalyst for Significantly Enhanced Photoelectrochemical Performances
X. Zhang, X. Wang, D. Wang, J. Ye
ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 5623–5631 (2019).
40. Synthesis of bismuth molybdate photocatalysts for CO₂ photo-reduction
L. Cheng, L. Liu, D. Wang, F. Yang, J. Ye
Journal of CO₂ Utilization, 29, 196–204 (2019).
41. Enhanced water oxidation reaction kinetics on a BiVO₄ photoanode by surface modification with Ni₄O₄ cubane
B. Gao, T. Wang, X. Fan, H. Gong, P. Li, Y. Feng, X. Huang, J. He, J. Ye
J. Mater. Chem. A, 7, 278–288 (2019).
42. Probing the Role of Nickle Dopant in Aqueous Colloidal ZnS Nanocrystals for Efficient Solar-Driven CO₂ Reduction
H. Pang, X. Meng, H. Song, W. Zhou, T. Takei, G. Yang, H. Zhang, Y. Izumi, W. Jewasuwan, N. Fukata, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 244, 1013-1020 (2019).
43. Salt-template-assisted construction of honeycomb-like structured g-C₃N₄ with tunable band structure for enhanced photocatalytic H₂ production
F. Yang, D. Liu, Y. Li, L. Cheng, J. Ye
Appl. Catal. B: Environ., 240, 64-71 (2019).

B. 総説・解説・その他

1. Recent Advances on Fluorescent Biomarkers of Near-Infrared Quantum Dots for In-Vitro and in-Vivo Imaging
S. Chinnathambi and N. Shirahata
Sci. Technol. Adv. Mater. 20, 337-355 (2019).
2. Controlled Surface for Enhanced Luminescence Quantum Yields of Silicon Nanocrystals
N. Shirahata and Y. Sakka
J. Jpn. Soc. Powd. Metall., 66, 145-157 (2019).
3. Solar Energy Mediated Methane Conversion
H. Song, X. Meng, Z. Wang, H. Liu, and J. Ye
Joule 3, 1606–1636 (2019).

D. 招待講演

1. 蛍光シリコン粉末の機能増強を導く表面制御に関する研究
白幡直人
2019 年度粉体粉末冶金協会春季大会, 2019.6.4-6, 東京工業大学, 神奈川.
2. Solution-Processed Silicon Quantum Dots for Optoelectronics and Bio Applications
N. Shirahata
The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies 2019.10.27-11.1, Okinawa.
3. Recent Advances in Solar Energy Mediated CO₂ and CH₄ Conversion
Jinhua Ye
C-MRS, 2019.7.10-14, Chengdu, China.
4. Recent Advances in Solar Energy Mediated CO₂ Reduction
Jinhua Ye
2019 Chinese Symposium on Photocatalytic Materials (CSPM2), 2019.11.8-11, Nanjing, China.
5. Recent Advances in Solar Energy Mediated Carbon Dioxide Reduction
Jinhua Ye
The 3rd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis (Photocatalysis 3), 2019. 11. 29-30, Tokyo.

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

葉 金花

科研費 基盤研究 (B) (一般) :

「二酸化炭素の資源化に向けた耐熱合金プラズモニクナノ触媒の創成」

白幡 直人

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP (産業ニーズ対応タイプ)

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

科研費 挑戦的研究 (萌芽) :

「多光子励起場における光熱変換と熱輸送を制御するナノ構造設計と実践」

科研費 特別研究員奨励費

「無毒な多光子励起用バイオマーカーの創製: セラノティクスへの展開」

日本学術振興会 外国人招へい研究者 (長期) 調査研究費

「塗布法による pn 接合重金属フリーフォトダイオードの創製」

F. 受賞関係

葉 金花

2019 Highly Cited Researcher に選出 (Clarivate Analytics) (2019.11.19)

物質・材料研究機構 ナノ組織化材料化学研究室

(現教員)

教授 吉尾 正史

准教授 増田 卓也

(研究概要)

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

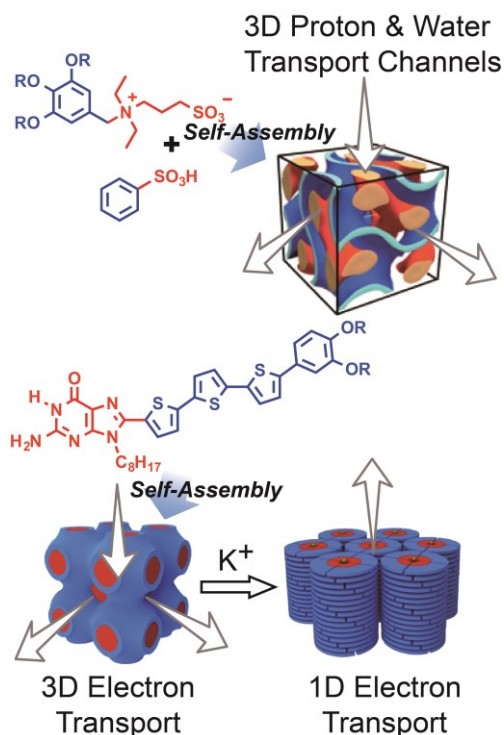


図1. イオンや電子を伝導する超分子液晶

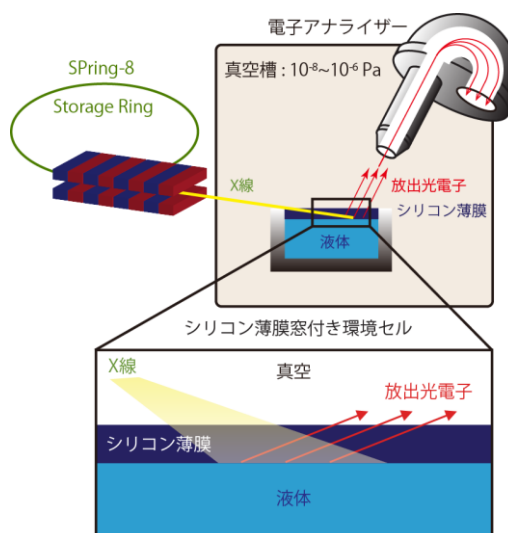


図2. 固液界面その場 XPS 測定の模式図

A. 原著論文

1. Boosting the doping efficiency of Mg in p-GaN grown on the free-standing GaN substrates.
L. Sang, B. Ren, R. Endo, T. Masuda, H. Yasufuku, M. Liao, T. Nabatame, M. Sumiya, Y. Koide,
Applied Physics Letters, Vol. 115(17), 172103 (2019).
2. Geometrical Frustration of B-H Bonds in Layered Hydrogen Borides Accessible by Soft Chemistry.
S. Tominaka, R. Ishibiki, A. Fujino, K. Kawakami, K. Ohara, T. Masuda, I. Matsuda, H. Hosono,
T. Kondo,
CHEM, Vol. 6(2), 406-418 (2020).
3. Polymerizable Photocleavable Columnar Liquid Crystals for Nanoporous Water Treatment Membranes.
M. Gupta, Y. Suzuki, T. Sakamoto, M. Yoshio, S. Torii, H. Katayama, T. Kato,
ACS Macro Letters, Vol. 8(10), 1303-1308 (2019).
4. Switching of Ionic Conductivities in Columnar Liquid-Crystalline Anilinium Salts: Effects of Alkyl Chains, Ammonium Cations and Counter Anions on Thermal Properties and Switching Temperatures.
D. Kuo, B. Soberats, K. R. S. Kumar, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno, X. Zeng, G. Ungar, T. Kato,
Molecular Systems Design & Engineering, Vol. 4(2), 342-347 (2019).
5. Nanostructured Virus Filtration Membranes Based on Two-Component Columnar Liquid Crystals.
K. Hamaguchi, D. Kuo, M. Liu, T. Sakamoto, M. Yoshio, H. Katayama, T. Kato,
ACS Macro Letters, Vol. 8(1), 24-30 (2019).

B. 総説・解説・その他

C. 著書

D. 招待講演

1. Liquid Electrochemistry Explored by XPS and HAXPES
増田卓也
The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, July 1-5, 2019, San Francisco, USA.

2. 環境セルを用いた in-situ 固液界面 XPS
増田卓也
2019 年日本表面真空学会学術講演会, 2019 年 10 月 28 日－30 日, つくば国際会議場
3. 環境セルを利用した液相および固液界面の X 線光電子分光計測
増田卓也
日本物理学会 第 75 回年次大会, 2020 年 3 月 16 日－19 日, 名古屋大学
4. 液晶自己組織化を活用するイオンのナノ配列制御と機能開拓
吉尾正史
18-2 超分子研究会, 2019 年 1 月 25 日, 中央大学 後楽園キャンパス, 東京都文京区
5. Liquid-Crystalline Assemblies Forming Nanochannels
Masafumi Yoshio
1st SAINT-GOBAIN_ICC-LINK Workshop, 2019 May 29, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki
6. 液晶性電解質の設計とイオン伝導度測定
吉尾正史
日本液晶学会全フォーラム合同基礎講座 2019, 2019 年 12 月 7 日, 東陽テクニカ本社, 東京都中央区

E. 外部資金の取得状況 (2019.4-2020.3)

吉尾 正史

基盤研究(B) (代表) :

「無水プロトン伝導性液晶高分子膜の創製と燃料電池への応用」

増田 卓也

基盤研究(B) (代表) :

「電極-固体電解質相におけるイオン輸送と化学状態の同時その場解析」

基盤研究(B) (分担) :

「大気圧下での貴金属表面構造とその触媒活性の解明」

外国人招へい研究者 (短期) (代表) :

「ウェットプロセスによる III-V 族半導体および関連物質表面の構造制御」

「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／MEA 性能創出技術開発」 (機関代表) :

「1-3 コンタミ-S 被毒回復手段確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明」