北海道大学　大学院理学研究院化学部門

Annual Report 2013 発刊にあたって

化学部門の平成２５年度の活動をご報告いたします。

文部科学省の支援を受けて、平成２５年１０月から北海道大学博士課程教育リーディングプログラム「物質科学フロンティアを開拓する Ambitious リーダー育成プログラム」がスタートしました。本プログラムでは、博士課程５年一貫教育カリキュラムを通じて、物質科学における高い専門性とリーダーに必要な幅広い能力を身に着けた真のグローバルリーダーの養成を目指します。まさに、理学系および工学系化学分野が融合した大学院組織である総合化学院が中心となって取り組むに相応しいプログラムと言えます。プログラムコーディネータの石森浩一郎教授を先頭に化学部門の教員が一丸となり、物質科学で世界を切り拓くグローバルリーダーたる博士を育成するべく、関係部局と強力に連携しながら様々な取組みを展開中です。大学院総合化学院も設置から４年が経過しました。工学系の先生方との連携も進み、教育・研究の推進において多大な効果をもたらしています。修士、博士課程ともに 100%以上の充足率で、各研究室は活気にあふれています。また、総合化学院の教育・研究には、触媒化学研究センター、電子科学研究所、遺伝子病制御研究所、および物質・材料研究機構の協力研究室の存在なくしては成り立たず、関係の先生方には、日頃の多大なご協力に改めて御礼申し上げます。

学部教育においては、総合入試制度になってから２回目の学科移行生を受け入れました。総合入試制度では化学科の魅力や充実した教育体勢を総合教育部の１年生にアピールすることが非常に重要であり、平成２５年も化学科説明会、理学部 Day、サイエンスグローブなど様々な１年生向けの行事を行いました。中でも、若手教員と大学院生の協力を得て行う化学科説明会は化学の好きな意欲的な学生を集めるために重要です。また、新企画として行いましたサマーインターンシップは、夏休み期間を利用して研究室に入って実験ができるということでなかなか好評でした。今後も更なる発信力の強化に努めて参りたいと思います。また、化学科に入ってからは、講義や実験だけでなく、少人数グループでの演習（研究室取材）や工場見学を含む１泊研修旅行等が行われ、これらの行事は、学生諸君に化学科の一員とし自覚を促すとともに、化学科で学生生活に良い効果をもたらしていると考えられます。

このように、化学部門では大学院と学部の双方において、ますます充実した教育に取り組んでいます。また、研究面の成果につきましては、研究室ごとに詳細を本 Annual Report に記載致しました。皆様にご高覧いただき、ご批判とご助言を賜れれば幸いに存じます。

本 Annual Report の取りまとめは大宮寛久准教授が中心となり、化学部門広報委員会（委員長 佐田和己教授）が担当し、化学部門支援室より配布させていただいております。

平成２６年６月

北海道大学大学院理学研究院　化学部門
部門長　加藤昌子

構　成　員

（平成２６年６月２０日現在）

物理化学系

物理化学研究室

教　授　村越　　敬
准教授　池田　勝佳
講　師　保田　　諭

量子化学研究室

教　授　武次　徹也
准教授　前田　　理
助　教　小林　正人

構造化学研究室

教　授　石森浩一郎
准教授　内田　　毅
助　教　竹内　　浩

液体化学研究室

教　授　武田　　定
助　教　丸田　悟朗
助　教　景山　義之

固体化学研究室

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

物質化学研究室

教　授　佐田　和己
准教授　角五　　彰
助　教　小門　憲太

無機・分析化学系

無機化学研究室

教　授　日夏　幸雄
准教授　分島　　亮
助　教　土井　貴弘

錯体化学研究室

教　授　加藤　昌子
講　師　小林　厚志
助　教　吉田　将巳

分析化学研究室

教　授　喜多村　昇
准教授　三浦　篤志
助　教　作田　絵里

有機化学系

有機化学第一研究室

教　授　鈴木　孝紀
准教授　藤原　憲秀
助　教　上遠野　亮

有機化学第二研究室

教　授　谷野　圭持
准教授　鈴木　孝洋
助　教　吉村　文彦

有機金属化学研究室

教　授　澤村　正也
准教授　大宮　寛久
助　教　岩井　智弘

有機反応論研究室

教　授　及川　英秋
准教授　大栗　博毅
助　教　南　　篤志

生物化学系

生物化学研究室

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

生物有機化学研究室

教　授　村上　洋太
准教授　高橋　正行
助　教　高畑　信也

協力研究室（附置研究所・センター・連携分野）

触媒化学研究センター

物質変換化学研究部門

教　授　福岡　　淳
教　授　西田まゆみ
准教授　原　　賢二
助　教　小林　広和

集合機能化学研究部門

教　授　中野　　環
准教授　小山　靖人

触媒理論化学研究部門

教　授　長谷川淳也
准教授　中山　　哲
特任助教　中谷　直輝

電子科学研究所

生体分子デバイス研究分野

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

光電子ナノ材料研究分野

教　授　西井　準治
准教授　海住　英生

遺伝子病制御研究所

分子生体防御分野

教　授　髙岡　晃教
助　教　佐藤　精一
助　教　亀山　武志

分子腫瘍分野

教　授　藤田　恭之
助　教　梶田美穂子
助　教　昆　　俊亮

物質・材料研究機構

先端機能化学分野

界面エネルギー変換材料化学研究室

客員教授　　魚崎　浩平
客員准教授　野口　秀典

超伝導材料化学研究室

客員教授　　室町　英治
客員教授　　山浦　一成

光機能材料化学研究室

客員教授　　葉　　金花
客員准教授　梅澤　直人

イオニクス材料化学研究室

客員教授　　森　　利之

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
構 造 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
液 体 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 20
固 体 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23
物 質 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 28
無 機 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33
錯 体 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
分 析 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41
有 機 化 学 第 一 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
有 機 化 学 第 二 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 51
有 機 金 属 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 55
有 機 反 応 論 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 61
生 物 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 66
生 物 有 機 化 学 研 究 室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70

触 媒 化 学 研 究 セ ン タ ー
　物質変換化学研究部門 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 73
　集合機能化学研究部門 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 80
　触媒理論化学研究部門 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 84

電　子　科　学　研　究　所
　生体分子デバイス研究分野 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 90
　光電子ナノ材料研究分野 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 94

遺 伝 子 病 制 御 研 究 所
　分 子 生 体 防 御 分 野 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 99
　分　子　腫　瘍　分　野 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 102

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 ・・・・・・・・・・・・・・ 105
　超伝導材料化学研究室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 111
　光機能材料化学研究室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 116
　イオニクス材料化学研究室 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 121

物　理　化　学　研　究　室

（現教員）

教　授　　村越　　敬
准教授　　池田　勝佳
講　師　　保田　　諭

（研究概要）

当研究室では、物理化学をベースにナノからメソスコピック領域にある無機・有機材料の新規合成や構造制御を行い、従来にはない新しい機能を物質系に賦与・発現させる研究を行っています。例えば、機能性材料として注目されている単層カーボンナノチューブを、金属ナノギャップ間に担持して光照射すると、ナノギャップ内に発生する局所プラズモン光増強場により禁制励起が可能であることを示し、光学遷移の選択則を制御する基礎的知見が得られています(Fig. 1(a))。また、機能性ユニットを連結した光応答性分子を電極表面に単分子層修飾し、さらに金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した光ナノアンテナを組み込むことで、高効率な光電変換システムの構築の実現や(Fig. 1(b))、燃料電池用酸素還元触媒能をもつグラフェン材料を実現するため、化学気相合成法を用いて、触媒活性サイトのドープ構造が制御されたドープグラフェン材料の作製を行っています(Fig. 1(c))。これらの知見を基に、将来は化学エネルギーや光エネルギー、さらに熱や運動エネルギーなどを相互に自在変換することが可能な新しいエネルギー変換システムの構築を目指します。

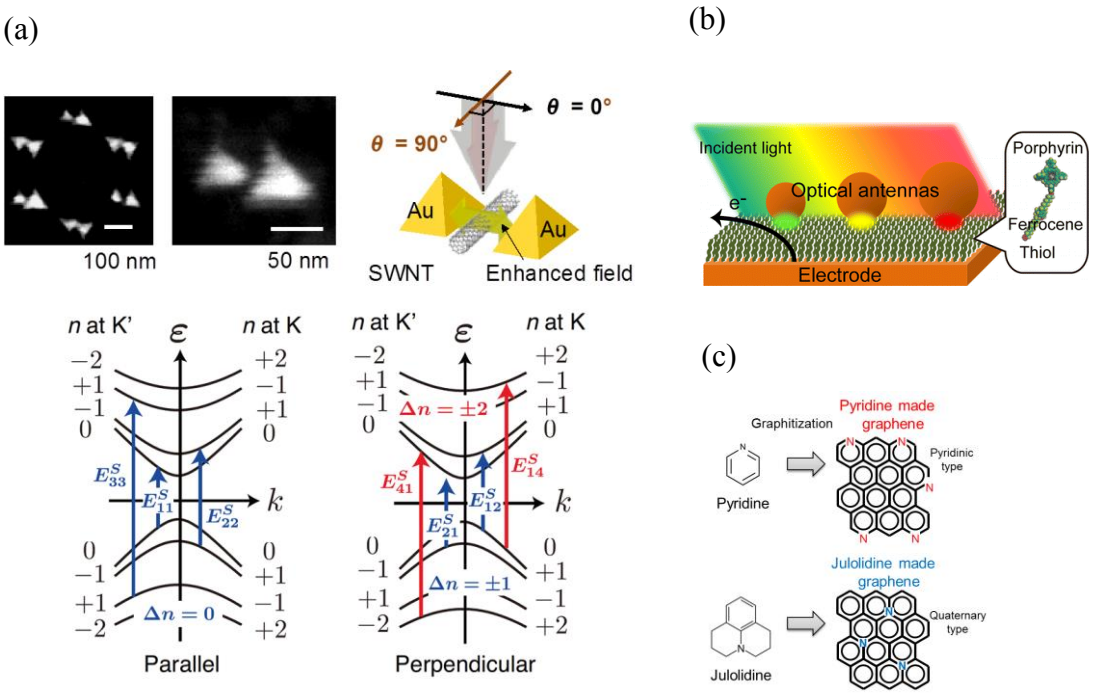


Fig.1 (a) 金属ナノ構造とギャップ間に担持したナノチューブ、局所プラズモン光増強電場によるナノチューブの禁制励起誘起の概念図．(b) 金属ナノ構造のプラズモン共鳴を利用した光ナノアンテナの概念図．(c) 化学気相蒸着法によるドープ構造が制御されたグラフェン合成の概念図．

A. 原著論文

1. Raman Enhancement via Polariton States Produced by Strong Coupling between Localized Surface Plasmon and Dye Excitons at Metal Nano-Gap
F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 5, 14-19 (2014).

2. Expandability of Ultralong C–C Bonds: Largely Different C^1–C^2 Bond Lengths Determined by Low-temperature X-ray Structural Analyses on Pseudopolymorphs of 1,1-Bis(4-fluorophenyl)-2,2-bis(4-methoxyphenyl)pyracene
T. Suzuki, Y. Uchimura, F. Nagasawa, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, K. Murakoshi, T. Fukushima, A. Nagaki, J. Yoshida
Chem. Lett., Vol. 43, No. 1, 86-88 (2014).

3. Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube
M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara, K. Murakoshi
Nature Photonics, Vol. 7, 550-554 (2013).

4. Selective Nitrogen Doping in Graphene for Oxygen Reduction Reactions
S. Yasuda, L. Yu, J. Kim, K. Murakoshi
Chem. Comm., Vol. 49, 9627-9629 (2013).

5. Permanent Fixing or Reversible Trapping and Release of DNA Micropatterns on a Gold Nanostructure Using Continuous-Wave or Femtosecond-Pulsed Near-Infrared Laser Light
T. Shoji, J. Saitoh, N. Kitamura, F. Nagasawa, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, H. Ishihara, Y. Tsuboi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 17, 6643-6648 (2013).

6. Single-Molecule Observations for Determining the Orientation and Diffusivity of Dye Molecules in Lipid Bilayers
T. Motegi, H. Nabika, K. Murakoshi
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, No. 31, 12895-12902 (2013).

7. Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature
T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa, K. Murakoshi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 3, 1009-1014 (2013).

8. Plasmonically Nano-Confined Light Probing Invisible Phonon Modes in Defect-Free Graphene
K. Ikeda, M. Takase, N. Hayazawa, S. Kawata, K. Murakoshi, K. Uosaki
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 11489-11492 (2013).

9. Enhancement of SERS Background through Charge Transfer Resonances on Single Crystal Gold Surfaces of Various Orientations

K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 46, 17387-17392 (2013).

10. Selective Dehybridization of DNA-Au Nanoconjugates Using Laser Irradiation
H. Asanuma, Z. Jiang, K. Ikeda, K. Uosaki, H. Yu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 15995-16000 (2013).

11. Surface optimization of optical antennas for plasmonic enhancement of photoelectrochemical reactions
K. Ikeda, S. Sato, K. Takahashi, T. Masuda, K. Murakoshi, K. Uosaki
Electrochim. Acta, Vol. 112, 864-868 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. Single Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering as a Probe for Adsorption Dynamics on Metal Surfaces. Frontiers of Surface-Enhanced Raman Scattering
M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Murakoshi
Frontiers of Surface-Enhanced Raman Scattering: Single-Nanoparticles and Single Cells, Eds. Y. Ozaki, K. Kneipp, and R. P. Aroca, Chap.5, Jpp. 89-105, John Wiley & Sons, NY (2014).

2. Depolarization of Surface-Enhanced Raman Scattering Photons from a Small Number of Molecules on Metal Surfaces
F. Nagasawa, M. Takase, H. Nabika, K. Murakoshi
Vibrational Spectroscopy at Electrified Interfaces, Eds. C. Korzeniewski, B. Braunschweig and A. Wieckowski, Chap. 6, pp. 220-237, John Wiley & Sons, NY (2013).

3. 金属ナノ構造体を用いた電極界面の高感度その場観測
長澤文嘉
ぶんせき, Vol. 10, 663, (2013).

C. 著書

1. 電気化学の電極系における拡散概念について
村越　敬, 保田　諭, 並河英紀
電気化学便覧 第 6 版, 第 2 章, pp. 94-98, 丸善出版 (2013).

D. 招待講演

1. Plasmon-induced Photoexcitation of Molecules on Metal Surfaces
K. Murakoshi
64th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, *Keynote Lecture*, 2013. 9. 11, Queretaro, Mexico.

2. Breakdown in the Selection Rule at Plasmon-Induced Electronic Excitation

K. Murakoshi
Symposium on Plasmon-based Chemistry and Physics, 2013. 7. 19, Leuven, Belgium.

3. Preparation and Characterization of Nano-Carbon Materials under Electrochemical Potential Control
A. Shawky, S. Yasuda, K. Murakoshi
The Collaborative Conference on 3D & Materials Research, 2013. 6. 24-28, Jeju Island, South Korea.

4. Selection-Rule Breakdown at Plasmon-Induced Electronic Excitation of an Isolated Single-Walled Carbon Nanotube at Metal Nanogap
K. Murakoshi
7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), 2013. 8. 25, 神戸市.

5. 電気化学界面のナノ構造制御と新規光・電子物性開拓
村越　敬
電気化学第81回大会, 2014. 3. 30, 吹田市.

6. 局在光による少数分子マニピュレーション
村越　敬
日本化学会第94春季年会, 2014. 3. 27, 名古屋市.

7. 微小空間分子動態操作と化学反応応用に向けた光と物質の強結合場デザイン
村越　敬, 保田　諭, 鳥本　司, 亀山達矢
光マニピュレーション研究会, 2013. 11. 14, 大阪市.

8. 局在プラズモンによる分子配向・電子励起状態制御
村越　敬
日本光学会年次学術講演会, 2013. 11. 13, 奈良市.

9. 固液界面の単分子光科学
村越　敬
バイオテンプレート研究会第３回講演会, 2013. 4. 26, 東京都.

10. 構造規制表面における増強ラマン分光
池田勝佳
第78回表面科学研究会　ナノスケールの振動分光の最前線, 2013. 10. 18, 東京都.

11. Plasmonics in metal-molecule systems
K. Ikeda
The 4th International Symposium of Advanced Energy Science - Principle of Zero-Emission Energy- Parallel Seminar, 2013. 10. 1, 宇治市.

12. Plasmonic Enhancement of Photo-current Generation on a Metal-molecule Hybrid System
K. Ikeda
The 4th International Symposium of Advanced Energy Science -Principle of Zero-Emission

Energy-, 2013. 9. 30, 宇治市.

13. Surface Enhanced Raman Spectroscopy onAtomically Defined Model Surfaces
K. Ikeda
7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), Plenary lecture, 2013. 8. 30, 神戸市.

14. Field Localization Dependence of SERS from Defect-free Graphenes
K. Ikeda, M. Takase, K. Murakoshi, K. Uosaki
223th ECS Meeting, 2013. 5. 15, Toronto, Canada.

E. 外部資金の取得状況（2013. 4−2014. 3）

村越　敬

萌芽研究（代表）:
「低エネルギー光子による化学反応駆動とその利用」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）:
「規制異相界面メタマテリアル」

平成25年度A-STEP　FSステージ　探索タイプ（代表）:
「原子レベルでの酸素還元活性制御カーボンの創製」

池田勝佳

科学技術振興機構　戦略的創造研究推進事業　さきがけ（代表）:
「構造規制相界面における重たいフォトンの利用」

科学研究費補助金　若手研究(A)（代表）:
「キラルなナノ空間に閉じ込めた光とスピンの協同効果」

受託研究・文部科学省委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」
ナノ材料科学環境拠点（分担）:
「電極触媒界面の最適化と構造解析」

科学研究費補助金　挑戦的萌芽（代表）:
「ナノ熱源を利用したグラフェンのナノパターン形成」

保田　諭

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）:
「自己組織化集合能による高触媒活性サイトのプログラマブル合成」

公益財団法人泉科学技術振興財団　平成25年度研究助成（代表）:
「ドープグラフェンの自在ドープ制御合成と酸素還元触媒材料への応用」

公益財団法人村田学術振興財団　平成25年度研究助成（代表）:
「燃料電池用カーボン触媒創製に向けた高活性酸素還元活性サイトの

自在導入合成」

長澤文嘉

日本学術振興会　平成23年度特別研究員奨励費（代表）:

「固液界面における単分子の局在電場応答」

F. 受賞関係

村越　敬

電気化学会　平成 26 年度　学術賞（2014. 3. 30）

「電気化学界面のナノ構造制御と新規光・電子物性開拓」

長澤文嘉

7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy ICAVS-7 Poster Award（2013. 8. 30）

「Control of Surface-Enhanced Raman Scattering Intensity at Localized Surface Plasmon -Exciton Coupling」

北海道大学　大塚賞（2014. 3. 11）

「Studies on Plasmon-induced Photoexcitation Processes of Molecules on Metal Surfaces（金属表面上における分子のプラズモン誘起光励起過程に関する研究）」

佐藤志野

電気化学会北海道支部　第 9 回ライラックセミナー・第 19 回若手研究交流会

ポスター賞（2013. 6. 15）

「Co ポルフィリン集積電極での酸素還元反応における電子移動過程の解析」

米澤由布子

電気化学会北海道支部　第 9 回ライラックセミナー・第 19 回若手研究交流会

ポスター賞（2013. 6. 15）

「Au ナノダイマー構造間における電気化学電位制御 *in-situ* SERS 測定」

竹内悠真

化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会　優秀講演賞（口頭部門）（2014. 2. 7）

「自己組織化単分子膜ナノドット形式とその導電性 AFM 測定」

熊谷諒太

北海道大学　理学部同窓会賞（2014. 3. 25）

量 子 化 学 研 究 室

（現教員）
教　授　　武次　徹也
准教授　　前田　理　（平成 26 年 1 月昇任）
助　教　　小林　正人　（平成 26 年 3 月着任）

（旧教員）
准教授　　野呂　武司　（平成 25 年 3 月定年退職）
助　教　　中山　哲　（平成 25 年 6 月転出・現　触媒化学研究センター准教授）

（研究概要）

I. 第一原理ダイナミクス手法の開発と応用

近年の分子理論の進展と計算機性能の向上により、反応素過程の反応経路やダイナミクスを第一原理的にシミュレートすることが可能となってきた。量子化学計算で得られるエネルギー勾配を on-the-fly に用いて古典軌道計算を行う *ab initio* 分子動力学(AIMD)法は、ポテンシャル関数を用いる従来の分子動力学計算に比べて計算コストはかかるが任意の化学反応過程に適用できる強みを持ち、その適用範囲はますます広がっている。当研究室では、AIMD 法の汎用的な手法およびプログラム開発を目的とし、AIMD プログラムへの(i)状態間遷移アルゴリズム、(ii)溶媒効果を考慮するための QM/MM 法、(iii)トンネル分裂を見積もる Makri-Miller 法の実装を行ってきた。研究室で開発した動力学プログラムを適用し、(1) DNA 塩基の超高速無輻射失活過程、(2) 色素分子の光励起緩和過程、(3) 励起状態プロトン移動反応、(4) 希ガスマトリックス中の振動スペクトルなどへの応用研究を行っている。

II. 反応経路自動探索法の開発と応用

近年、Anharmonic Downward Distortion Following (ADDF) 法および Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法の開発により、化学反応経路の系統的な自動探索が可能になった。これらを用いれば、これまで不可能であった未知反応機構の系統的な解析や予測を実現できる。25 年度は、2-トリメチルシロキシランを用いるビニル性 Mannich 型反応や、金クラスター触媒による単結合活性化のメカニズム解明等への応用を展開した。また、本手法と spin-flip TDDFT 法を利用して円錐交差点を探索する手法を開発した。さらに、これまで AFIR 法では取り扱うことができなかった分子内反応への応用を可能とする手法として単成分 AFIR 法を開発し、クライゼン転移反応へと適用してその有効性を確認した。

III. 電子状態計算手法の開発と応用

大規模系の高精度電子状態計算を可能とする新しい電子状態計算理論の開発を推進している。25 年度は、大規模系での記述が特に難しい静的電子相関を平均場理論の枠組みで簡便に記述することが可能な Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB)法に対するエネルギー勾配を導出し、ビラジカルなどの静的電子相関が重要な役割を果たす分子の構造計算に適用可能であることを示した。

IV. 元素戦略への理論的アプローチ

理論化学の計算手法を駆使することにより、水から酸素、酸素から水への高効率変換を実現する貴金属フリーな新規触媒を合理的に設計し、理論先導型の触媒開発を実現することを目的として研究を進めた。25 年度には、もともと絶縁体である窒化ホウ素が金電極表面に担持されると酸素還元反応の電極触媒として機能することを理論計算から提案し、NIMS の魚崎浩平フェローのグループとの共同研究によりこれを実験的に証明することに成功した。

A. 原著論文

1. CO Oxidation on h-BN Supported Au Atom
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 138, 034701 (2013).

2. Oxygen Activation and Dissociation on h-BN Supported Au Atoms
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
Int. J. Quantum Chem., Vol. 113, 443-452 (2013).

3. A Multireference Perturbation Study of the NN Stretching Frequency of Trans-Azobenzene in nπ* Excitation and an Implication for the Photoisomerization Mechanism
Y. Harabuchi, M. Ishii, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 138, 064305 (2013).

4. Theoretical Prediction for Hexagonal BN Based Nanomaterials as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 2809-2820 (2013).

5. Nonprecious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine
T. Matsumoto, H. -C Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Kato
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 8646-8654 (2013).

6. Photophysics of Cytosine Tautomers: New Insights into the Nonradiative Decay Mechanisms from MS-CASPT2 Potential Energy Calculations and Excited-state Molecular Dynamics Simulations
A. Nakayama, Y. Harabuchi, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 12322-12339 (2013).

7. Crystal Structure of Ruthenium Phthalocyanine with Di-Axial Monoatomic Ligand: Bis(triphenylphosphine)iminium Dichloro(phthalocyaninato(2-)) ruthenium(III)
D. E. Yu, A. Kikuchi, T. Taketsugu, and T. Inabe
J. Chem., Vol. 2013, 486318 (2013).

8. Automated Search for Minimum Energy Conical Intersection Geometries between the Lowest Two Singlet States S_0/S_1-MECIs by the Spin-Flip TDDFT Method
Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, N. Minezawa, and K. Morokuma
J. Chem. Theory Comput., Vol. 9, 4116-4123 (2013).

9. Functionalization of Monolayer h-BN by a Metal Support for the Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 21359-21370 (2013).

10. Exploring Pathways of Photoaddition Reactions by Artificial Force Induced Reaction Method: A Case Study on the Paterno-Buchi Reaction

S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma
Z. Phys. Chem., Vol. 227, 1421-1433 (2013).

11. Solvent Effects on the Ultrafast Nonradiative Deactivation Mechanisms of Thymine in Aqueous Solution: Excited-State QM/MM Molecular Dynamics Simulations
A. Nakayama, G. Arai, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol. 139, 214304 (2013).

12. Quasiclassical Trajectory Studies of the Photodissociation Dynamics of NO_3 from the D_0 and D_1 Potential Energy Surfaces
B. Fu, J. M Bowman, H. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Theory Comput., Vol. 9, 893-900 (2013).

13. Deuterium Uptake in Magnetic-fusion Devices with Lithium-conditioned Carbon Walls
P. S. Krstic, J. P. Allain, C. N. Taylor, J. Dadras, S. Maeda, K. Morokuma, J. Jakowski, A. Allouche, and C. H. Skinner
Phys. Rev. Lett., Vol. 110, 105001 (2013).

14. Systematic Exploration of the Mechanism of Chemical Reactions: Global Reaction Route Mapping (GRRM) Strategy by the ADDF and AFIR Methods
S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 3683-3701 (2013).

15. Sampling of Transition States for Predicting Diastereoselectivity Using Automated Search Method – Aqueous Lanthanide-Catalyzed Mukaiyama Aldol Reaction
M. Hatanaka, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Chem. Theory Comput., Vol. 9, 2882-2886 (2013).

16. Theoretical Study on the Photodissociation of Methylamine Involving S_1, T_1, and S_0 States
H.-Y. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Phys. Chem. A, Vol. 117, 5757-5764 (2013).

17. CASPT2 Study of Photodissociation Pathways of Ketene
H.-Y. Xiao, S. Maeda, and K. Morokuma
J. Phys. Chem. A, Vol. 117, 7001-7008 (2013).

18. Development of a New Class of Azo-Based Fluorescence Probes to Detect Different Levels of Hypoxia
W. Piao, S. Tsuda, Y. Tanaka, S. Maeda, F. Liu, S. Takahashi, Y. Kushida, T. Komatsu, T. Ueno, T. Terai, T. Nakazawa, M. Uchiyama, K. Morokuma, T. Nagano, and K. Hanaoka
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, 13028-13032 (2013).

19. Divide-and-Conquer Electronic-Structure Study on the Mechanism of the West Nile Virus NS3 Protease Inhibitor
P. Saparpakorn, M. Kobayashi, and H. Nakai
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 86, 67-74 (2013).

20. An Effective Energy Gradient Expression for Divide-and-Conquer Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory
M. Kobayashi and H. Nakai
J. Chem. Phys., Vol. 138, 044102 (2013).

21. Divide-and-Conquer-Based Symmetry Adapted Cluster Method: Synergistic Effect of Subsystem Fragmentation and Configuration Selection
T. Yoshikawa, M. Kobayashi, and H. Nakai
Int. J. Quantum Chem., Vol. 113, 218-223 (2013).

22. Accelerating Convergence in the Antisymmetric Product of Strongly Orthogonal Geminals Method
M. Tarumi, M. Kobayashi, and H. Nakai
Int. J. Quantum Chem., Vol. 113, 239-244 (2013).

23. Divide-and-Conquer-Based Quantum Chemical Study for Interaction between HIV-1 Reverse Transcriptase and MK-4965 Inhibitor
P. Saparpakorn, M. Kobayashi, S. Hannongbua, and H. Nakai
Int. J. Quantum Chem., Vol. 113, 510-517 (2013).

24. Novel Approach to Excited-State Calculations of Large Molecules Based on Divide-and-Conquer Method: Application to Photoactive Yellow Protein
T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, and H. Nakai
J. Phys. Chem. B, Vol. 117, 5565-5573 (2013).

25. Sapporo-(DKH3)-*n*ZP (*n* = D, T, Q) Sets for the Sixth Period s-, d-, and p-block Atoms
T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga
Theor. Chem. Acc., Vol. 132, 1363 (2013).

26. Absorption Spectra of Na Atoms in Dense He
N. F. Allard, A. Nakayama, F. Spiegelman, J. F. Kielkopf, and F. Stienkemeier
Euro. Phys. J. D, Vol. 67, 52 (2013).

27. Multiple Reaction Pathways Operating in the Mechanism of Vinylogous Mannich-type Reaction Activated by a Water Molecule
R. Uematsu, S. Maeda, and T. Taketsugu
Chem. Asian J., Vol. 9, 305-312 (2014).

28. Exploring Transition State Structures for Intramolecular Pathways by the Artificial Force Induced Reaction (AFIR) Method
S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Morokuma
J. Comput. Chem., Vol. 35, 166-173 (2014).

29. Vibrational Shifts of HXeCl in Matrix Environments
K. Niimi, A. Nakayama, Y. Ono, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 380-387 (2014).

30. Direct Pathway for Water-Gas Shift Reaction in Gas Phase
Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, and K. Ohno
Chem. Lett., Vol. 43, 193-195 (2014).

31. Ab Initio Studies on the Photophysics of Uric Acid and Its Monohydrates: Role of the Water Molecule
S. Yamazaki, S. Urashima, H. Saigusa, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol. 118, 1132-1141 (2014).

32. Application of Automated Reaction Path Search Methods to a Systematic Search of Single-Bond Activation Pathways Catalyzed by Small Metal Clusters: A Case Study on H-H Activation by Gold
M. Gao, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu
J. Chem. Theory Comput., Vol. 10, 1623-1630 (2014).

33. Catalytic Transfer Hydrogenation by Trivalent Phosphorus Compound: Phosphorus-Ligand Cooperation Pathway or PIII/PV Redox Pathway?
G. Zeng, S. Maeda, T. Taketsugu, and S. Sakaki
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 126, 4721-4725 (2014).

34. Boron Nitride Nanosheet on Gold as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction – Theoretical Suggestion and Experimental Proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, and T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc. (Communication), Vol. 136, 6542-6545 (2014).

35. Ultrafast Relaxation Dynamics in trans-1,3-Butadiene Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy with High Harmonic Pulses
A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. Lett., Vol. 5, 1760-1765 (2014).

36. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Top. Catal., Vol. 57, 1032-1041 (2014).

37. Predicting Pathways for Terpene Formation from First Principles – Routes to Known and New Sesquiterpenes
M. Isegawa, S. Maeda, D. J. Tantillo, and K. Morokuma
Chem. Sci., Vol. 5, 1555-1560 (2014).

38. Exploration of Isomers of Benzene by GRRM/SCC-DFTB
H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, and K. Ohno
Chem. Lett., Vol. 43, 702-704 (2014).

39. Conductometric and UV-Visible Spectroscopic Studies on the Strong Association between Polysulfonic or Dicarboxylic Acids and Their Conjugate Anions in Acetonitrile
M. Hojo, Y. Kondo, K. Zei, K. Okamura, Z. Chen, and M. Kobayashi
Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 87, 98-109 (2014).

40. Gradient of Molecular Hartree-Fock-Bogoliubov Energy with a Linear Combination of Atomic Orbital Quasiparticle Wave Functions
M. Kobayashi
J. Chem. Phys., Vol. 140, 084115 (2014).

41. Theoretical Study on the Ligand Exchange Reactions of Hypervalent Antimony and Tellurium Compounds
M. Kobayashi and K.-y. Akiba
Organometallics, Vol. 33, 1218-1226 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. The h-BN surface effect on CO oxidation reaction catalyzed by supported gold atom
M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu
J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 438, 012003 (2013).

2. 化学反応経路を自動探索する
前田 理
ファルマシア, Vol. 49 (2), 106-110 (2013).

3. 量子化学計算による反応設計を目指して―反応経路自動探索「GRRM」
前田 理
化学, Vol. 68 (3), 12-16 (2013).

4. 反応経路自動探索法の開発と気相および有機反応への応用
前田 理
分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」, Vol. 16 (1), 22-28 (2014).

5. 人工力誘起反応法による化学反応経路の自動探索:有機合成化学への応用と展望
前田 理, 畑中 美穂, 植松 遼平, 武次 徹也, 諸熊 奎治
有機合成化学協会誌, Vol. 72 (5), 567-579 (2014).

C. 著書

1. π-stacking on density functional theory: a review
T. Tsuneda and T. Taketsugu (分担執筆)
π-Stacked Polymers and Molecules: Synthesis, Properties and Theory, Ed. T. Nakano, Springer, pp. 245-270 (2014).

D. 招待講演

1. Theoretical study on vibrational spectra and photo-isomerization pathways of trans-azobenzene in the nπ* excitation
T. Taketsugu

The Sixth Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 6), 2013.7.10-13, Gyeongju, Korea.

2. 星間分子の解離性再結合反応ダイナミクスに関する理論的研究
武次 徹也
Symposium on Cross-Talk between Chemistry and Planetary Sciences, 2013.10.9, Sapporo.

3. Theoretical approach to catalytic property and reaction pathway of small gold clusters
T. Taketsugu
The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry, 2013.10.11-13, Nanjing, China.

4. Ab initio Molecular Dynamics Approach to Tunneling Splitting Calculations
T. Taketsugu
5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013.12.2-6, Nara.

5. 金ナノクラスター触媒への理論的アプローチ
武次 徹也
触媒・電池元素戦略研究拠点　第4回公開シンポジウム、2014.3.19, 東京.

6. Global Reaction Route Mapping Strategy for Systematic Prediction of Reaction Mechanisms in Homogeneous Catalysis
S. Maeda
Challenges in Computational Homogeneous Catalysis – 2013, 2013.6.13-14, Stockholm, Sweden.

7. Development of Automated Reaction Path Search Methods: Systematic Studies on the Mechanism of Chemical Reactions
S. Maeda
15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science, 2013.7.3-5, Kobe.

8. The GRRM Strategy for Finding Chemical Reaction Pathways: Applications to Organic Reaction, Catalysis, and Enzyme Catalysis
S. Maeda
The Sixth Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC 6), 2013.7.10-13, Gyeongju, Korea.

9. 化学反応経路自動探索法の開発，応用，および，巨大系への応用
前田 理
第18回高分子計算機科学研究会講座、2013.8.7, 東京.

10. AFIR法を用いた遷移状態サンプリングによる立体選択性解析
前田 理
化学反応経路探索のニューフロンティア２０１３、2013.9.27-28, 京都.

11. Systematic Exploration of Transition State Structures for Organic Reactions by the Artificial Force Induced Reaction (AFIR) Method

S. Maeda
5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013.12.2-6, Nara.

12. レア・イベントの自動探索に向けた反応経路自動探索法の開発と有機化学へ
前田 理
日本物理学会第69回年次大会、2014.3.27-30, 東海.

13. Development of efficient quantum chemical calculation methods for nano material research
M. Kobayashi
Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, 2013.6.24-28, Jeju, Korea.

14. ナノ・生体系の化学反応ダイナミクス: 分割統治法を用いた検討
小林 正人
第 4 回 TCCI 研究会, 2013.9.10-11, 岡崎.

15. Divide-and-conquer method for linear-scaling electronic structure calculations
M. Kobayashi
5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013.12.2-6, Nara.

16. Photophysics of Pyrimidine Nucleobases
A. Nakayama
CRC-EC Joint International Symposium on Chemical Theory for Complex Systems, 2014.1.9-10, Atlanta, USA.

17. 量子シミュレーションによる原子核・電子の複合系ダイナミクス
中山 哲
日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演, 2014.1.29, 札幌.

18. 第一原理シミュレーションによる溶液内光化学反応と自由エネルギー解析
中山 哲
日本化学会第 94 春季年会中長期テーマシンポジウム「複雑系のための分子科学－理論研究によるアプローチ」, 2014.3.27, 名古屋.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

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）（分担者：前田理、中山哲、小林正人）：
「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」

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

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

前田 理

若手研究（A）（代表）：

「生化学反応機構の系統的解明のための化学反応経路自動探索法の開発」

戦略的創造研究推進事業「新機能創出を目指した分子技術の構築」（主たる共同研究者）（代表　大井貴史）：

「真の自在化学変換を担う分子技術の創出」

小林 正人

若手研究（B）（代表）：

「大規模強相関系のブラックボックス量子化学理論の確立と応用」

吉田科学技術財団国際研究集会派遣研究者助成（代表）：

“Geminal-based wavefunction theory and its perturbative improvement”
(ISTCP-VIII, Budapsetでの講演)

小野 ゆり子

日本学術振興会　特別研究員奨励費（代表）：

「遷移金属錯体のマトリックス振動分光における特異的希ガス効果の理論的解明」

原渕 祐

日本学術振興会　特別研究員奨励費（代表）：

「実在環境を考慮した励起状態動力学計算によるDNA二重らせん構造の光安定性の解明」

F.　受賞関係

中山 哲

第11回 日本化学会北海道支部奨励賞 (2014.1.29)

「量子シミュレーションによる原子核・電子の複合系ダイナミクス」

高 敏

Poster award for The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16)　(2013.8.4-9)

「Exploring reaction pathway of H_2 dissociation on Au_n (n = 1 - 10) clusters by automated reaction path search methods」

植松 遼平

第 7 回分子科学討論会 優秀ポスター賞 (2013.10.28)

「GRRM/AFIR 法による 2-トリメチルシロキシフランを用いる vinylogous Mannich-type 反応の機構解明: 速度論的支配 vs. 熱力学的支配」

日本化学会第 94 春季年会 学生講演賞 (2014.3.27-30)

「GRRM/AFIR法によるシリルボラン法の反応機構解明: 特異なアニオンリレーに伴う極性転換」

構　造　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　　石森　浩一郎
准教授　　内田　毅
助　教　　竹内　浩

（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の構造機能相関の分子機構の解明や，進化的計算によるクラスターと off-lattice タンパク質モデルの構造に関する研究などを行っている。

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



図 1. クライオプローブ装着 600MHz NMR



図 2. 共鳴ラマン測定装置


図 3. 電子伝達タンパク質シトクロム *c*

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

A. 原著論文

1. Structures, Stabilty, and Growth Sequence Patterns of Small Homoclusters of Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene, Phenalene, Naphthacene, and Pyrene
H. Takeuchi
Comput. Theoret. Chem., Vol. 1021, 84-90 (2013).

2. Sequence and Temperature Dependence of the End-to-End Collision Dynamics of Single-Stranded DNA
T. Uzawa, T. Isoshima, Y. Ito, K. Ishimori, D. E. Makarov and K. W. Plaxco
Biophys. J., Vol. 104(11), 2485-2492 (2013).

D. 招待講演

1. Key Interactions and Regulation Mechanism for Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
223st Electrochemical Society Meeting (ECS), 2013.5.12-16, Toronto, Canada.

2. Heme as Signaling Molecule: Structural and Functional Characterization of Heme-regulated Proteins
K. Ishimori
4th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, 2013.5.21-25, Parry Sound, Canada.

3. ヘムを情報伝達分子として利用する制御蛋白質の構造と機能発現機構
石森浩一郎
第 13 回日本蛋白質科学会年会, 2013,6.12-14, 鳥取.

4. Key Interactions for Electron Transfer Complex between Cytochrome *c* and Cytochrome *c* Oxidase
K. Ishimori
Atomic View of Bio-molecular Function, 2013.7.11-13, Ann Arbor, USA.

5. Gated Electron Transfer Mechanism：構造変化による蛋白質間電子伝達の制御機構
石森浩一郎
第 26 回生物無機化学夏季セミナー, 2013,8.23-25, ひたちなか.

6. コレラ菌の鉄獲得戦略
内田毅
第 86 回日本生化学大会, 2013.9.11-13, 横浜.

7. 病原菌の鉄獲得機構　-コレラ菌のヘム分解酵素を中心に-
内田毅
日本生化学会北海道支部・日本生物物理学会北海道支部・北海道分子生物学研究会合同シンポジウム, 2013.11.22, 札幌.

8. Electron Transfer Mechanism for Respiratory Chain in Mitochondoria – Electron Transfer from Cytochrome *c* to Cytochrome *c* Oxidase –
K. Ishimori
The 16th Seoul National University – Hokkaido University Joint Symposium, 2013.12.12-14, Korea.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

石森浩一郎

基盤研究(B)（代表）（分担者：内田　毅）：
「ナノディスクを利用したミトコンドリア呼吸鎖における電子伝達機構の解析」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：
「ヘムをシグナリング分子とする情報伝達システムの構造化学的基盤」

新学術領域研究（研究領域提案型）（代表）：
「活性部位の複合化による感応性化学種の制御を利用した酸化酵素の設計と創薬」

挑戦的萌芽研究（代表）（分担者：内田　毅）：
「サブユニット特異的部分同位体ラベル化による巨大膜蛋白質の構造解析」

戦略的創造研究推進事業（末松ガスバイオロジープロジェクト）（分担）：
「新規ヘムタンパク質のガス応答機構における分光・構造学的解析」

大学連携研究設備ネットワークによる設備相互利用と共同研究の促進共同事業（分担）：
「蛋白質相互作用系における分子論的構造解明とその機能発現機構の制御」

内田毅

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

関根由可里

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

F. 受賞関係

佐々木美穂

日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会優秀講演賞 (2013.7.20)
「コレラ菌DyP型ペルオキシダーゼによるヘムからの鉄引き抜き反応」

関根由可里

第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 優秀ポスター発表賞 (2013.10.21-23)

「コレラ菌由来HutZによるヘム分解反応制御機構」

第 46 回酸化反応討論会優秀ポスター賞 (2013.10.15-16)

「コレラ菌ヘム分解系における還元酵素の同定および機能・構造解析」

液　体　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　　武田　定
助　教　　丸田　悟朗
助　教　　景山　義之

（研究概要）

当研究室では、分子や原子が集合体となって初めて発現する機能・物性やダイナミクスの解明、及びその制御などの研究を進めており、有機物、金属錯体、無機結晶などの広い物質群を研究対象としています。今年度は、１．Ｙやランタノイドイオンが造るキラルな一次元チャンネルを持つ一連の錯体物質のプロトン伝導、気体吸蔵や発光特性、２．Fe^{2+}イオンを含む錯体のスピンクロスオーバー現象の固体 NMR などによる研究、３．錯体単結晶の非対称な一次元チャンネルにおけるプロトン伝導とプロトンポンプの研究、４．オレイン酸からなる螺旋状集合体への微量なアゾベンゼン誘導体の導入による螺旋状集合体の光照射による可逆的な回転・逆回転の実現などを展開しました。

ここでは、例として１．のプロトン伝導および二酸化炭素吸蔵特性について述べます。

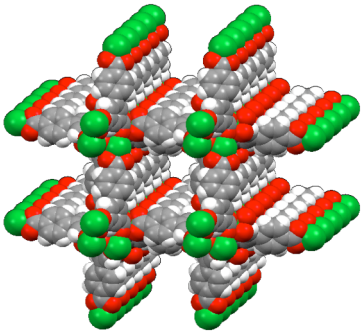


図 1. 一次元ナノチャンネルを持つキラルな結晶、$Y(BTC)(H_2O)\cdot(DMF)_x(H_2O)_y$

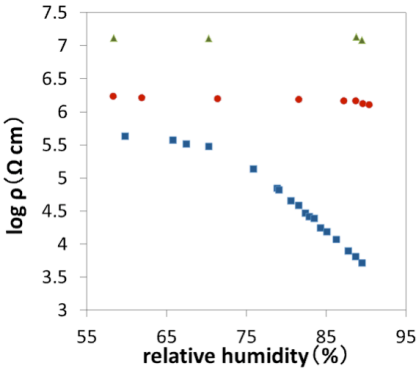


図 2. 単結晶の比抵抗の相対湿度依存性
青：チャンネル方向、緑：チャンネルに直行方向、
赤：DMF を含まない結晶のチャンネル方向

図 1 に一次元ナノチャンネルを持つキラルな結晶 $Y(BTC)(H_2O)\cdot(DMF)_x(H_2O)_y$ のフレームワーク構造を示します。チャンネルの中には結晶溶媒である DMF と水分子が取り込まれています。単結晶の低効率の相対湿度依存性を 40℃において交流インピーダンス測定により決定した結果を図 2 に示しています。チャンネル方向の低効率が垂直方向よりも桁違いに小さいこと、および DMF を水分子に置換した単結晶のチャンネル方向の低効率が相対湿度依存性を示さないことら、チャンネル内で DMF と水分子の鎖を介してプロトン伝導が起こっていると考えられます。

また、チャンネル内から溶媒分子を取り除いた粉末試料は室温以上でも二酸化炭素を吸蔵することを、二酸化炭素気流かにおける DSC 測定により明らかとしました。さらにチャンネル内の二酸化炭素分子密度の変化によって、二酸化炭素分子クラスターの相転移現象が起こることも見出しました。

A. 原著論文

1. Molecular Rotors of Coronene in Charge-Transfer Solids
Yukihiro Yoshida, Yasuhiro Shimizu, Takeshi Yajima, Goro Maruta, Sadamu Takeda, Yoshiaki Nakano, Takaaki Hiramatsu, Hiroshi Kageyama, Hideki Yamochi, and Gunzi Saito
Chemistry - A European Journal, Vol. 19, No. 37, 12313–12324 (2013).

2. Macroscopic Motion of Supramolecular Assemblies Actuated by Photoisomerization of Azobenzene Derivatives
Yoshiyuki Kageyama, Naruho Tanigake, Yuta Kurokome, Sachiko Iwaki, Sadamu Takeda, Kentaro Suzuki and Tadashi Sugawara
Chemical Communications, Vol. 49, 9386 - 9388 (2013).

3. A Tricky Water Molecule Coordinated to a Verdazyl Radical-Iron(II) Complex: a Multitechnique Approach
Hajime Kamebuchi, Masashi Okubo, Atsushi Okazawa, Masaya Enomoto, Jun Harada, Keiichiro Ogawa, Goro Maruta, Sadamu Takeda, Norimichi Kojima, Cyrille Train and Michel Verdaguer
Phys. Chem. Chem. Phys, Vol. 16, No. 19, 9086 - 9095 (2014).

4. Hydrogen-induced structural transformation of AuCu nanoalloys probed by synchrotron X-ray diffraction techniques
M. Yamauchi, K. Okubo, T. Tsukuda, K. Kato, M. Takata and S. Takeda
Nanoscale, Vol. 6, No. 8, 4067 – 4071 (2014).

5. Crystal Structures, CO_2 Adsorption, and Dielectric Properties of $[Cu(II)_2(R\text{-Benzoate})_4(pyrazine)]_\infty$ Polymers (R = m-F, 2,3-F_2, m-Cl, and m-CH_3)
Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Sadamu Takeda and Tomoyuki Akutagawa
Dalton Transactions, Vol. 43, No. 24, 9081 - 9089 (2014).

D. 招待講演

1. 分子集合体の巨視的振る舞いと酸解離挙動：まだまだここまで
景山義之
筑波大学ソフトマターリサーチユニット講演会, 2013.5.16, 茨城県・つくば市.

2. オレイン酸・アゾベンゼン誘導体混合自己集合体の酸解離挙動が協同した 巨視的な光誘起ダイナミクス
景山義之・池上智則・皀優太・宮崎篤・武田定
第36回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム, 2013.10.8, 北海道・札幌市.

3. Molecular inclusion dynamics and luminescence of metal-organic frameworks
Sadamu Takeda
The 9th Nanjing–Hokkaido University Joint Symposium and 2013 Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry,
2013.10.11-13, Nanjing, China.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

武田　定

基盤研究(B)（代表）:

「非対称およびキラルな単結晶一次元ナノチャンネルによるプロトンポンプ」

北海道大学　創成研究機構研究部特定研究部門プロジェクト（分担）:

「金属錯体によるガス分子分離・貯蔵システムの開発」

丸田 悟朗

基盤研究(C)（代表）:

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

景山　義之

挑戦的萌芽研究（代表）:

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

科学技術推進機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）:

「方向性をもったヘテロ集積分子集合体の遊泳」

固　体　化　学　研　究　室

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

（研究概要）

分子結晶で注目される物性（導電性、磁性、誘電性、非線形光学効果など）の発現には、「結晶」の適切な設計が不可欠である。我々は、結晶としての機能発現のための新しい成分分子の設計とともに、結晶中での分子配列・分子運動・分子間相互作用の設計・制御や界面での電荷／分子の移動に注目した研究を進めている。

近年、有機・無機ハイブリッド半導体 $CH_3NH_3PbI_3$ を用いた高高率な太陽電池が世界中で注目されているが、我々がこれまで扱ってきた、ヨウ化スズ系も同様な潜在能力があると期待され、実際、as-grown $CH_3NH_3SnI_3$ 単結晶の Hall 効果の測定によって、室温で 250 cm^2 V^{-1} s^{-1} の高い hole 移動度を示すことを明らかにし、ドーピングによっても移動度がほとんど影響を受けないことを見出した（図１）。しかし、化学的に不安定なため光電変換素子で十分な性能を出すのは難しい。p 型として機能する（スズ、鉛）／（ヨウ素、臭素）の合金系に加え、n 型半導体である臭化銅系も可溶性半導体の研究対象となっている。

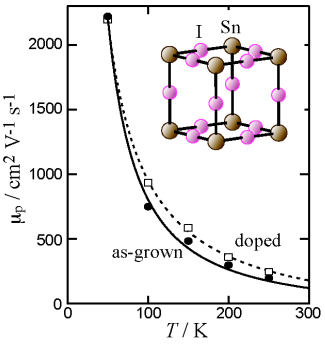


図１．$CH_3NH_3SnI_3$ の Hall 効果測定によって得られた移動度

有機結晶界面の導電特性を変調させる新しい手法である「接触型ドーピング」については、界面での電荷移動錯体の形成が起こらない Ni(Pc)単結晶と F_2TCNQ 単結晶を貼り合わせることで高伝導化が起こり、金属的な温度変化が観測されることを明らかにした。機械的に混合したサンプルの X 線回折パターンは両成分の単純な重ね合わせであるが、F_2TCNQ^-の電子吸収が観測され、界面で純粋に電荷注入だけが起こっていることを示し、「接触型ドーピング」が電子構造の変調に有効であることが示された（図２）。

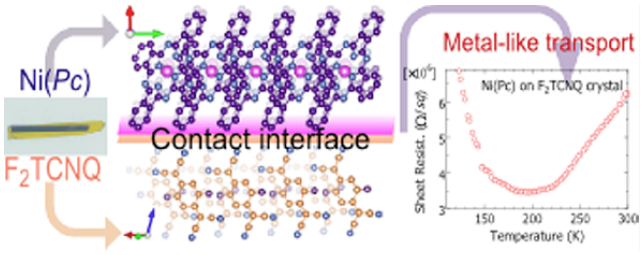


図２．Ni(Pc)/F_2TCNQ 接触型ドーピング

軸配位型フタロシアニンπ-d 系については、磁気モーメントの大きな Cr 系を構築し、物性測定を進めた。また、ポルフィリン系も研究対象に加え、軸配位型導電体へと展開している。

分子運動という因子を組み込んだ有機機能物質の開拓も積極的に進めている。特に電荷移動相互作用の弱い交互積層型錯体では分子配向の束縛力が弱いために分子運動が起こる例が多数知られてり、成分分子に双極子モーメントを導入することで外部電場に応答する誘電特性を生み出せる。実際、無水フタル酸誘導体をアクセプタとする電荷移動錯体の構造調査によって、配向のディスオーダーの段階的な凍結が見出され、新しい強誘電体設計の指針となることを提唱した。また、アントラセンと TCNQ の錯体では平衡位置を中心とした分子運動によって動的に電荷移動相互作用が働いており、分子運動と電子機能との連動が示唆されている。

A. 原著論文

1. Crystal Structure of Ruthenium Phthalocyanine with Diaxial Monoatomic Ligand: Bis(Triphenylphosphine)Iminium Dichloro(Phthalocyaninato(2-))Ruthenium(III)
D. E. C. Yu, A. Kikuchi, T. Taketsugu and T. Inabe
J. Chem., Vol. 2013, 486318(1-6) (2013).

2. Charge-transfer complexes of meso-substituted porphines
Jose-Larong, J. F. F., Y. Takahashi and T. Inabe
Struct. Chem., Vol. 24, No. 1, 113-122 (2013).

3. Electrochemically Fabricated Phthalocyanine-based Molecular Conductor Films and Their Potential Use in Organic Electronic Devices
M. Matsuda, N. Kinoshita, M. Fujishima, S. Tanaka, H. Hasegawa
Appl. Phys. Express, Vol. 6, No. 2, 021602(1-3) (2013).

4. The bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene-based ionic charge-transfer complex with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone
Y. Nakagawa, Y. Takahashi, J. Harada and T. Inabe
Acta Crystallogr. Sect. C, Vol. 69, 400-402 (2013).

5. Magnetic Torque Experiments on TPP[Fe(Pc)L_2]$_2$ (L = Br and Cl): Antiferromagnetic Short-Range Ordering of d Electrons, Antiferromagnetic Ordering of π Electrons, and Anisotropy Energy
K. Torizuka, H. Tajima, M. Inoue, N. Hanasaki, M. Matsuda, D. E. C. Yu, T. Naito and T. Inabe
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, No. 3, 034719(1-14) (2013).

6. Alternating Ferro- and Antiferromagnetic Couplings in One-Dimensional Chain Hexachlorodicuprate(II), (MV)[$CuCl_3$]$_2$ (MV = Methyl Viologen)
Y. Seki, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, and N. Kojima
Curr. Inorg. Chem., Vol. 3, No. 2, 94–100 (2013).

7. Electrochemical Crystallization of Organic Molecular Conductors: Electrode Surface Conditions for Crystal Growth
T. Miyahira, H. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Inabe
Cryst. Growth Des., Vol. 13, No. 5, 1955-1960 (2013).

8. Direct Observation and Interpretation of Carrier Dynamics of Molecular Magnetic Superconductors
T. Naito, S. Matsuo, T. Inabe and Y. Toda
J. Supercond. Nov. Magn., Vol. 26, No. 5, 1679-1682 (2013).

9. Fabrication of Sodium Phthalocyanine Nanocrystals Using Nanoscale Electrocrystallization
H. Hasegawa
New J. Chem., Vol. 37, 2271–2274 (2013).

10. Hall mobility in tin iodide perovskite $CH_3NH_3SnI_3$: Evidence for a doped semiconductor

Y. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Inabe
J. Solid State Chem., Vol. 205, 39-43 (2013).

11. Metamagnetic Transition and Its Related Magnetocapacitance Effect in Phthalocyanine-Molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance
N. Hanasaki, T. Tateishi, H. Tajima, M. Kimata, M. Tokunaga, M. Matsuda, A. Kanda, H. Murakawa, T. Naito and T. Inabe
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, No. 9, 094713(1-5) (2013).

12. Site-selectively Fabricated Phthalocyanine Neutral Radical Nanocrystals: Structure and Electrical Properties
H. Hasegawa
J. Mater. Chem. C, Vol. 1, 7890–7895 (2013).

13. Giant negative magnetoresistance in an organic nanocrystal: site-selective device fabrication by nanoscale electrocrystallization
H. Hasegawa, M. Matsuda and H. Tajima
J. Mater. Chem. C, Vol. 1, No. 39, 6416-6421 (2013).

14. Charge Conduction Properties at the Contact Interface between (Phthalocyaninato)nickel(II) and Electron Acceptor Single Crystals
Y. Takahashi, K. Hayakawa, K. Takayama, S. Yokokura, J. Harada, H. Hasegawa and T. Inabe
Chem. Mater., Vol. 26, No. 2, 993-998 (2014).

15. A tricky water molecule coordinated to a verdazyl radical–iron(II) complex: a multitechnique approach
H. Kamebuchi, M. Okubo, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, G. Maruta, S. Takeda, N. Kojima, C. Train, and M. Verdaguerg
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, No. 19, 9086–9095 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 軸配位型フタロシアニン系導電体の構造制御と機能創出
稲辺　保
表面化学, 公益社団法人日本表面科学会編, Vol. 35, No. 4, pp. 202–208 (2014).

D. 招待講演

1. Solube Organic-Inorganic Hybrid Semiconductors
Tamotsu Inabe
Frontier Chemistry Center International Symposium 2013 "Advanced Materials Science", 2013.12.9-10, Hokkaido.

2. 可溶性有機-無機ハイブリッド金属ハロゲン化物半導体
稲辺　保

第29回GREENオープンセミナー, 2013.11.21, つくば市.

3. Pedal motion of molecules in crystals
Jun Harada, Keiichiro Ogawa
ICMAT 2013 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2013.7.1, Singapore.

4. Molecular motions in organic crystals and their application to design of ferroelectrics
Jun Harada
HU-AGH Joint Symposium 2013, 2013.7.19, Hokkaido.

5. Fabrications of Conductive Surface by Conjugation of the Semiconducting Molecular Crystals
Yukihiro Takahashi
International School and Symposium on Molecular Materials (ISSMM2013), 2013.11.4–8, Tokyo.

6. Nanoscale Electrocrystallization; a Site-selective Fabrication of Organic Nanocrystalline Devices
Hiroyuki Hasegawa
The 3rd Philippine Materials Science Conference, 2014.3.14, De La Salle University, Manila, Philippines.

7. Soluble organic-inorganic hybrid semiconductors
Giancarlo Soriano Lorena
日本化学会第94春季年会(2014) アジア国際シンポジウム, 2014.3.27-30, 名古屋市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

稲辺　保

挑戦的萌芽研究（代表）:
「円盤状非対称中心型分子の面内回転運動による強誘電性誘起の試み」

JST戦略的創造研究推進事業 CREST（分担）:
「有機・無機ハイブリッド半導体を用いた光-電流変換素子と分子性2次電池の開発」

原田　潤

基盤研究（C）（分担）:
「スピロピラン類縁体の新規固相フォトクロミック反応の開拓」

長谷川　裕之

基盤研究（C）（代表）:
「有機ナノ単結晶の形成制御による機能発現とデバイス化」

F. 受賞関係

長谷川　裕之

応用物理学会第74回秋季学術講演会第2回JSAP Photo Contest　最優秀賞　(2013.9.20)

「結晶の森」

Giancarlo Soriano Lorena

平成25年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部70周年記念国際会議　優秀ポスター賞　(2013.9.30)

「Structure and Electronic Properties of Solution Processable Organic-Inorganic Copper based Perovskites」

佐藤　祥太

第 7 回分子科学討論会(京都)2013　分子科学会優秀ポスター賞　(2013.10.28)

「極性分子からなる電荷移動錯体結晶の構造と誘電挙動」

物　質　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　　佐田　和己
准教授　　角五　彰
助　教　　小門　憲太

（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。

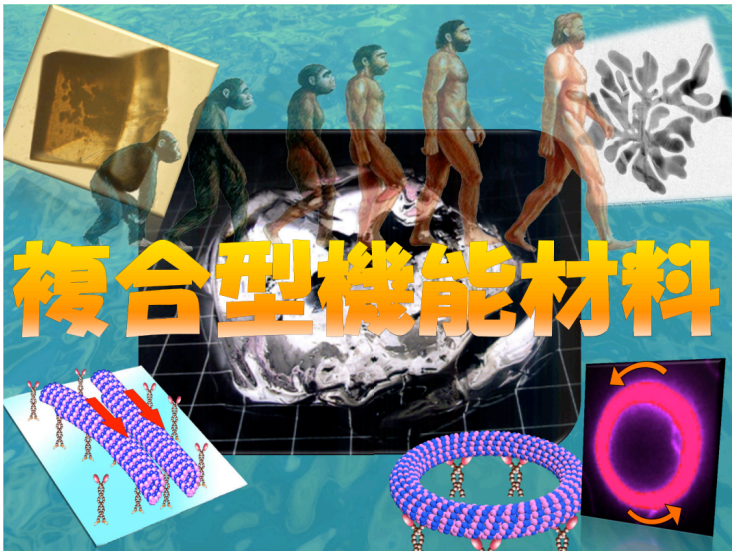
物質の“機能”はそれを構成する成分（原子・分子・分子集合体）とナノメートルからセンチメートルに至るまでのそれぞれのサイズ（階層）における構造によって制御されています。またその構成成分間の結合は地球の環境下（１気圧、298K）において複雑に分化しており、それらを自在に制御することで、複雑な混合物の構造・機能をデザインするための手法の確立が求められています。

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い出しました。イオン対の解離による静電斥力を利用した超分子化学へと展開を広げています。

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

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



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

A. 原著論文

1. Growth of ring-shaped microtubule assemblies through stepwise active self-organisation
D. Inoue, A. M. R. Kabir, H. Mayama, J. P. Gong, K. Sada, and A Kakugo
Soft Matter, Vol. 9, No. 29, 7061–7068 (2013).

2. Stable and Functional Gold Nanorod Composites with a Metal-Organic Framework Crystalline Shell
K. Sugikawa, S. Nagata, Y. Furukawa, K. Kokado, and K. Sada
Chem.Mater. Vol. 25, No. 13, 2565–2570 (2013).

3. Design and function of smart polymer gels based on ion recognition
K.; Iseda, K. Kokado, and K. Sada
React. Funct. Polym. Vol. 73, No. 7, 951–957 (2013).

4. Polymer Phase-Transition Behavior Driven by a Charge-Transfer Interaction
S. Amemori, K. Kokado, and K. Sada
Angew. Chem., Int. Ed. Vol. 52, No. 15, 4174–4178 (2013).

5. Transformation of Metal-Organic Framework to Polymer Gel by Cross-Linking the Organic Ligands Preorganized in Metal-Organic Framework
T. Ishiwata, Y. Furukawa, K. Sugikawa, K. Kokado, and K. Sada
J. Am. Chem.Soc. Vol. 135, No. 14, 5427–5432 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. ATP で駆動する回転型運動素子
角五　彰
高分子, 高分子学会 編, Vol. No. 3, pp. 137–138 (2013).

2. 理想的な高分子網目構造に向けて
小門　憲太・佐田　和己
化学, 化学同人 編, Vol. 68, No. 9, pp. 68–69 (2013).

3. Explore Chemistry!
小門　憲太
高分子, 高分子学会 編, Vol. No. 5, pp. 250 (2013).

C. 著書

1. 生体分子
角五　彰 (分担執筆)
有機機能材料 基礎から応用まで (エキスパート応用化学テキストシリーズ) 第 9 章, pp. 166–187, 講談社, 東京 (2014)

2. 親油性高分子電解質ゲルの設計
小門　憲太・佐田　和己 (分担執筆)
ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発 第 10 章, pp. 42–46, 技術情報協会, 東京 (2013)

D. 招待講演

1. Supramolecular Design of Thermo-Sensitive Polymers
Shogo Amemori, Kenta Kokado, and Kazuki Sada
New Trends of Nano- or Bio-materials Design in Supramolecular Chemistry (NNBS2013), 2013.9.20-21, Fukuoka.

2. Phase Separaton of Urea-Modified Polymer Induced by Thermal Stimulus and Chemical Reaction
Shogo Amemori, Yoshimi Hamano, Kenta Kokado, and Kazuki Sada
The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium "Cutting Edge Chemistry", 2013.10.11-13, Nanjing University, China.

3. Metal-Organic Frameworksを鋳型としたネットワーク高分子の合成
佐田　和己
13-3精密ネットワークポリマー研究会, 2013.11.14. 東京都台東区.

4. Cross-linking of Metal Organic Frameworks
Kazuki Sada
Frontier Chemistry Center The 2nd International Symposium "Advanced Materials Science", 2013.12.10, Hokkaido.

5. Supramolecular Design of Thermosensitive Phase Transition of Polymer Solution
Shogo Amemori, Yoshimi Hamano, Kenta Kokado, and Kazuki Sada
2013 SNU-HU Chemistry Symposium on "The Present Chemistry at SNU and HU, 2013.12.13, Seoul, Korea.

6. Chemistry in Faculty of Science in Hokkaido University
Kazuki Sada
1st International Symposium on "Ambitious Leader's Program for Fostering Future Leaders to Open New Frontiers in Material Science", 2014.3.7, Hokkaido.

7. 非水系媒質中で機能する刺激応答性高分子の創製ならびに配位高分子の架橋を利用した結晶重合系の開発
佐田　和己
日本化学会第94春季年会, 2014.3.27–30, 名古屋市千種区.

8. Active Self-organization of Biomolecular Motors
Akira Kakugo
International Symposium on Advanced Soft Materials, 2013.10.18–19, Hokkaido.

8. 多孔性結晶から創るネットワーク高分子
小門　憲太
2013年度　北海道高分子若手研究会, 2013.8.30–31, 札幌市.

9. 多孔性結晶を基盤としたソフトマテリアル
小門　憲太
第2回化学フロンティア研究会, 2013.10.12–13, 東京都文京区

10. 多孔性結晶を鋳型とした特殊構造ネットワーク高分子
小門　憲太
分子研研究会, 2014.3.12–13, 岡崎市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

佐田　和己

基盤研究 (B)（代表）:
「親媒質性イオンの創製と機能性高分子電解質への応用」

挑戦的萌芽研究（代表）:
「単結晶コンタクトプリンティングによる分子パターニング法の開発」

新学術領域研究（代表）:
「配位高分子由来精密ネットワーク高分子を利用した融合マテリアルの構築」

角五　彰

若手研究 (A)（代表）:
「内的・外的要因を取り入れた生体分子モーター能動的自己組織化法の確立」

新学術領域研究（代表）:
「擬似植物細胞モデルにおける微小管の力学応答特性」

新学術領域研究（分担）:
「アメーバ型分子ロボット実現のための要素技術開発とその統合」

小門　憲太

稲盛財団　平成25年度研究助成（代表）:
「超分子的な分子間相互作用を用いた高分子の温度応答性自在制御」

雨森　翔悟

特別研究員奨励費：
「低極性有機溶媒中で機能する触媒担持刺激応答性高分子の創製」

伊勢田　一也

特別研究員奨励費：
「刺激応答性ゲルを用いた多機能マイクロ化学チップの開発とマイクロリアクターへの応用」

古川　雄基
　　特別研究員奨励費：
　　「生体物質を内包した多孔性配位高分子の作製と応用」

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

永田　俊次郎
　　特別研究員奨励費：
　　「ゲートを修飾した多孔性配位高分子の創製と展開」

F.　受賞関係

佐田　和己
　　第31回日本化学会学術賞　(2014.3.28)
　　「非水系媒質中で機能する刺激応答性高分子の創製ならびに配位高分子の架橋を利用した結晶重合系の開発」

雨森　翔悟
　　日本化学会第93春季年会　学生講演賞　(2013.4.18)
　　「高分子と低分子間の超分子形成を利用した LCST型温度応答性の分子設計」

岡　千尋
　　2013年度北海道高分子若手研究会　優秀ポスター賞　(2013.8.31)
　　「液体金属–溶液の界面における金属交換反応を利用した樹状構造体の作製」

永田　俊次郎
　　高分子学会第48回北海道支部研究発表会　優秀ポスター賞　(2014.1.28).
　　「ポリマー修飾によるエッチングを利用したフラクタル表面を有する Metal-Organic Frameworkの合成」

岡　千尋
　　化学系学協会北海道支部2014年冬季研究発表会　優秀ポスター賞　(2014.2.7)
　　「液体金属の表面における金属交換反応を利用した多様なナノ構造体の作製」

無　機　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　　日夏　幸雄
准教授　　分島　亮
助　教　　土井　貴弘

（研究概要）

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

最近では、オスミウムを含んだ希土類複合酸化物に関して合成に成功し、その構造的・磁気的性質に関して成果を得た。オスミウムはその 5d 電子に起因する異常な物性が注目を集めているが、その高い揮発性と酸化状態の制御の困難さ、毒性により研究の進展が妨げられてきた。ダブルペロブスカイト Ba_2NdOsO_6 はその構造中で Nd と Os が規則配列し、この物質群としては高い 65 K の反強磁性転移（図 1）を示す事を見出し、中性子回折測定によりその磁気構造（図 2）の決定に成功した。また、フルオライト派生構造を持つ Ln_3OsO_7 にも成功し、希土類の 4f 電子、Os の 5d 電子の反強磁性転移を 8、73 K で起こすこと見出した。また、対称性の異なる 2 つの斜方晶間での構造相転移を起こすことも明らかにした。

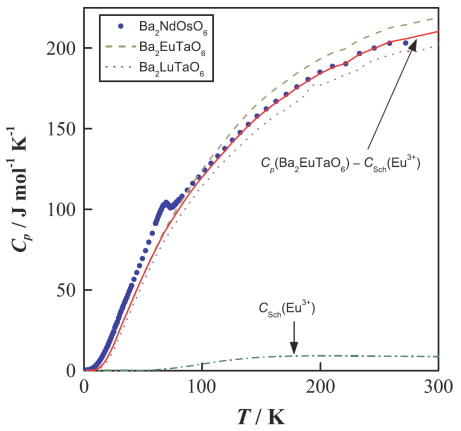


図 1．Ba_2NdOsO_6 の比熱の温度依存性

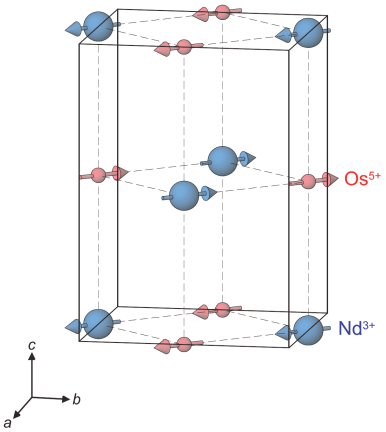


図 2．Ba_2NdOsO_6 の磁気構造

A. 原著論文

1. Physical Properties of Double Perovskite-type Barium Neodymium Osmate Ba_2NdOsO_6
M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama
J. Solid State Chem., Vol. 197, 236-241 (2013).

2. Magnetism of β'-$Gd_2(MoO_4)_3$ and Photoluminescence of β'-$Eu_2(MoO_4)_3$ Crystallized in Rare-earth Molybdenum Borate Glasses
Y. Wang, T. Honma, Y. Doi, Y. Hinatsu, and T. Komatsu
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 121, 230-235 (2013).

3. Magnetic Properties and Structural Transitions of Fluorite-related Rare Earth Osmates Ln_3OsO_7 (Ln = Pr, Tb)
Y. Hinatsu and Y. Doi
J. Solid State Chem., Vol. 198, 176-185 (2013).

4. Giant Magnetoresistance Effect in the Metal-Insulator Transition of Pyrochlore Oxide $Nd_2Ir_2O_7$.
K. Matsuhira, M. Tokunaga, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, 023706-1-4 (2013).

5. Effective Optical Faraday Rotations of Semiconductor EuS Nanocrystals with Paramagnetic Transition Metal Ions
Y. Hasegawa, M. Maeda, T. Nakanishi, Y. Doi, Y. Hinatsu, K. Fujita, K. Tanaka, H. Koizumi, and K. Fushimi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 2659-2666 (2013).

6. Crystal Structures and Magnetic Properties of Lanthanide Containing Borates $LnM(BO_3)_2$ (Ln = Y, Ho-Lu; M = Sc, Cr)
Y. Doi T. Satou, and Y. Hinatsu
J. Solid State Chem., Vol. 198, 176-185 (2013).

7. Defect-fluorite Oxides: Ln (Eu and Gd) Mossbauer Study Coupled with New Defect-crystal-chemistry Model
A. Nakamura, N. Igawa, Y. Okamoto, J. Wang,Y. Hinatsu, M. Takahashi and M. Takeda
Hyperfine Interactions (C), Vol. 217, 17-26 (2013).

8. Antiferromagnetic Transitions of Osmium-containing Rare Earth Double Perovskites Ba_2LnOsO_6 (Ln = rare earths)
Y. Hinatsu, Y. Doi, and M. Wakeshima
J. Solid State Chem., Vol. 206, 300-307 (2013).

9. Magnetic Order in the Pyrochlore Iridate $Nd_2Ir_2O_7$ Probed by Muon Spin Relaxation
H. Guo, K. Matsuhira, I. Kawasaki, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, I. Watanabe, and Z. Xu
Phys. Rev. B, Vol. 88, 060411(R)1-5 (2013).

10. Crystal Structures and Properties of Europium Aluminum Oxynitride $Eu_2AlO_{3.75}N_{0.1}$ and Europium Aluminum Oxide $EuAl_2O_4$
K. Tezuka, Y. Tokuhara, M. Wakeshima, Y. Shan, H. Imoto, and Y. Hinatsu

Inorg. Chem., Vol. 52, 12972-12979 (2013).

11. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Novel Sodium Cobalt Tellurate $Na_5Co_{15.5}Te_6O_{36}$.
Y. Shan, Y. Yoshioka, M. Wakeshima, K. Tezuka, and H. Imoto
J. Solid State Chem., Vol. 211, 63-68 (2014).

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

日夏幸雄

基盤研究(C)（代表）：

「希土類含有ペロブスカイト化合物の多形構造と磁気的性質」

土井貴弘

若手研究(B)（代表）：

「メリライト型化合物を中心とした新規低次元物質の合成と物性解明」

錯　体　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　　加藤　昌子
講　師　　小林　厚志
助　教　　吉田　将己　（平成26年1月着任）

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、π π相互作用、疎水性相互作用、水素結合等の分子間相互作用を自在に制御することによって、多様でフレキシブルなナノ構造を形成する金属錯体の創製に取り組んでいる。これにより、外部刺激に応答して鋭敏な色変化や発光色変化を示す様々な環境感応型発光性クロミック金属錯体を開発し、新たな超分子系や多孔性配位高分子への展開を行っている（図１、図２）一方、金属錯体のユニークな光反応性にも注目し、白金錯体の光二量化反応やレドックス活性配位子を含む 3d 金属錯体の光水素発生反応等を見出している（図３）。また新たに、光エネルギー変換系の構築を指向し、メゾスコピック領域における機能性錯体分子の自己集積化研究や無機半導体ナノクラスターとの融合研究も展開している（図４）。

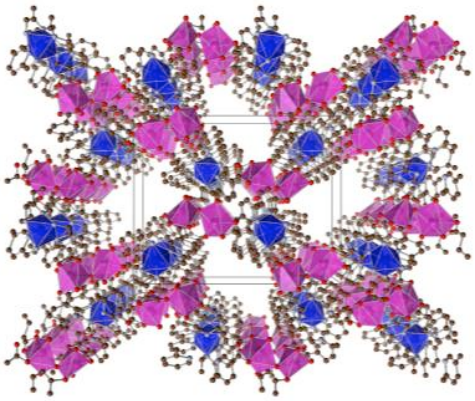


図１．光増感作用を有する多孔性配位高分子 $\{Cd_2[Ru(dcbpy)_3]\cdot nH_2O\}_n$（dcbpy = 4,4'- dicarboxy-2,2'-bipyridine）の細孔構造

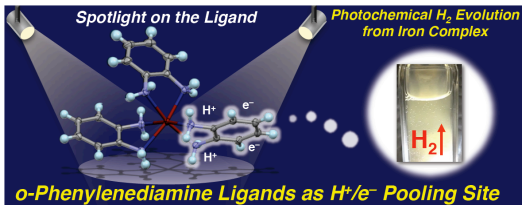


図３．o-フェニレンジアミン/Fe^{2+}/ハイドロキノン/THF 系による光水素発生反応

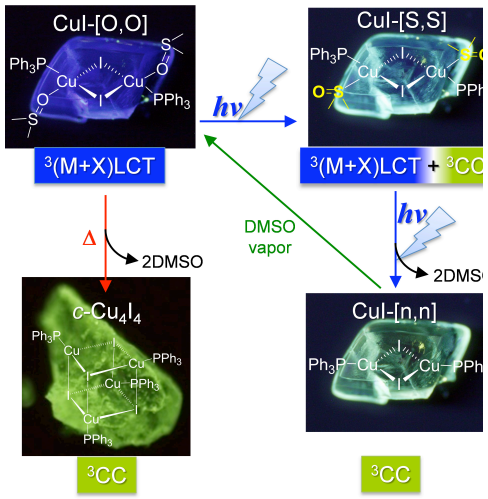


図２．$[Cu_2I_2(PPh_3)_2(DMSO)_2]$（$PPh_3$ = triphenylphosphine, DMSO = dimethyl sulfoxide）のフォトクロミズム

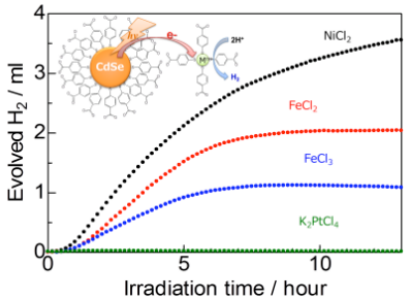


図４．無機半導体ナノクラスターと金属錯体触媒を組み合わせた光水素発生系

A. 原著論文

1. Hysteretic Vapour Response of a Platinum(II)-Copper(II) Heterodinuclear Complex Derived from the Dimer-of-Dimer Motif and the Guest-Absorbable Site
T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang, T. Kouyama, T. Kato, and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 43, 7514-7521 (2014).

2. Flexible Coordination Polymers Composed of Luminescent Ru(II)-Metalloligands: Importance of Position of Coordination Site in Metalloligands
A. Kobayashi, T. Ohba, E. Saitoh, Y. Suzuki, S. Noro, H.-C. Chang and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 53, 2910-2921 (2014).

3. Photo-induced dimerization reaction coupled with oxygenation of a platinum(II)-hydrazone complex
A. Kobayashi, D. Yamamoto, H. Horiki, K. Sawaguchi, T. Matsumoto, K. Nakajima, H.-C. Chang, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 53, 2573-2581 (2014).

4. Variable-Rung Design for a Mixed-Valence Two-Legged Ladder System Situated in a Dimensional Crossover Region
K. Otsubo, A. Kobayashi, K. Sugimoto, A. Fujiwara, and H. Kitagawa
Inorg. Chem., Vol. 53, 1229-1240 (2014).

5. Linkage and geometrical isomers of dichloridobis(triphenylphosphine)ruthenium(II) complexes with quinoline-2-carboxaldehyde (pyridine-2-carbonyl)hydrazone: Their molecular structures, and electrochemical and spectroscopic properties
A. Mori, T. Suzuki, Y. Sunatsuki, A. Kobayashi, M. Kato, M. Kojima and K. Nakajima
Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2014, 186-197 (2014).

6. Photo- and Vapor-Controlled Luminescence of Rhombic Dicopper(I) Complexes Containing Dimethyl Sulfoxide
A. Kobayashi, K. Komatsu, H. Ohara, W. Kamada, Y. Chishina, K. Tsuge H.-C. Chang, and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 52, 13188-13198 (2013).

7. Effect of Ligand Polarization on Asymmetric Structural Formation for Strongly Luminescent Lanthanide Complex
Y. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, T. Seki, H. Ito, and K. Fushimi
Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2013, 5911-5918 (2013).

8. Visible photoluminescence of gold nanoparticles prepared by sputter deposition technique in a room-temperature ionic liquid
T. Iimori, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, M. Kato and N. Ohta
Chem. Phys. Lett., Vol. 586, 100-103 (2013).

9. Self-association and Columnar Liquid Crystalline Phase of Cationic Alkyl-substituted-Bipyridine Benzendithiolato Gold(III) Complexes

T. Ogawa, M. Sakamoto, H. Honda, T. Matsumoto, A. Kobayashi, M. Kato, and H.-C. Chang
Dalton Trans., Vol. 42, 15995-16005 (2013).

10. K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi and Y. Hasegawa. Chameleon Luminophore for Sensing Temperatures: Control of Metal-to-Metal and Energy Back Transfer in Lanthanide Coordination Polymers.
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, 6413 –6416 (2013).

11. Nonprecious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from ortho-Phenylenediamine
T. Matsumoto, H.-C. Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Kato
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 8646-8654 (2013).

12. Integration of Alkyl-substituted Bipyridyl Benzenedithiolato Platinum(II) Complexes with Cadmium(II) Ion via Selective Dative Bond Formation
H. Honda, T. Matsumoto, M. Sakamoto, A. Kobayashi, H.-C. Chang and M. Kato
Inorg. Chem., Vol. 52, 4324-4334 (2013).

13. Vapour and mechanically induced chromic behaviour of platinum complexes with a dimer-of-dimer motif and the effects of hetero metal ions
T. Ohba, A. Kobayashi, H.-C. Chang and M. Kato
Dalton Trans., Vol. 42, 5490-5499 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. 金属錯体を触媒とする水素および酸素発生反応
吉田 将己, 正岡 重行
CSJ カレントレビュー15「次世代のバイオ水素エネルギー」, 日本化学会編, 化学同人, pp. 100-108 (2014).

2. 窒素を切断する”鉄”の力 ― 窒素分子をアンモニアに還元する鉄錯体触媒
吉田 将己
月刊化学, Vol. 69, No. 1, 67-68 (2014).

3. Cerium(IV) in an Acidic Solution: A ‘Non-Innocent’ Oxidant
M. Yoshida, S. Masaoka
Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects, A. Izyumov, G. Plaksin 編, Nova Science Publishers, Inc., pp. 177-185 (2013).

D. 招待講演

1. Vapor and Mechanically Induced Chromic Behaviour of Platinum Complexes with a Dimer-of-dimer Motif and the Effects of Hetero Metal Ions
Masako Kato
The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium, 2013.11.24-28, Nara, Japan.

2. Chromic Metal Complexes with Photofunctionality
Masako Kato
4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013.11.4-7, Korea.

3. Construction of photochemical hydrogen evolution systems based on the effective utilization of 3d metals
Masako Kato
The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry, 2013.10.11-13, China.

4. Chromic Metal Complexes with Photofunctionality
Masako Kato
International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013.9.28-30, Sendai, Japan.

5. 光機能性金属錯体ーその可能性と魅力ー
加藤昌子
愛媛大学セミナー, 2013.9.24, 松山.

6. 発光性クロミック金属錯体の最前線
加藤昌子
2013 光化学討論会シンポジウム(次世代の科学技術を担う金属錯体の光機能), 2013.9.11, 松山.

7. Combination of metal-complex luminophores and linkage isomerization toward new intelligent chromic materials
Atsushi Kobayashi
The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry, 2013.10.11-13, China.

8. 光励起状態の高効率利用を指向した機能性金属錯体の構築とナノ構造制御
小林　厚志
第29回ライラックセミナー・第19回若手研究者交流会, 2013.6.15-16, 小樽.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

加藤昌子

新学術領域研究（代表）:
「元素活用型 3d 金属錯体水素発生光触媒の構築」

基盤研究（B）（代表）:
「動的秩序を基盤とする発光性クロミック金属錯体の創製」

共同研究（㈱サムスン横浜研究所）（代表）:
「次世代発光材料の研究・開発」

小林厚志

若手研究(B)（代表）:
「環境応答型発光性錯体におけるナノサイズ効果の探求」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）:
「自己組織化を活用した超ナノ結晶人工光合成デバイスの構築」

吉田将己

研究活動スタート支援（代表）:
「金属錯体の光励起を鍵とした新奇な小分子変換システムの創製」

F. 受賞関係

齋藤英里佳

錯体化学若手の会夏の学校 2013 優秀ポスター賞(2013. 8. 9-11)
「Ru(II)錯体配位子から成る光増感フレームワークのナノ結晶化と光化学特性」

澤口加奈

International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan Poster Award (2013. 9. 28-30)
「Photoinduced Hydrogen Evolution by Combined Systems of 3d Metal Complex Catalysts and Photosensitizing Quantum Dots」

第 29 回ライラックセミナー・第 19 回若手研究者交流会 優秀ポスター賞(2013. 6. 15-16)
「量子ドットを光増感剤に用いた3d金属錯体の光水素発生」

蝦名昌徳

化学系学協会北海道支部　2014 年冬季研究発表会 優秀ポスター賞(2014. 1. 28-29)
「12-16族半導体ナノ粒子を用いた光還元触媒系の構築」

岡野友香

化学系学協会北海道支部　2014 年冬季研究発表会 優秀ポスター賞(2014. 1. 28-29)
「アミノキノリンを有する3d金属錯体の合成と物性」

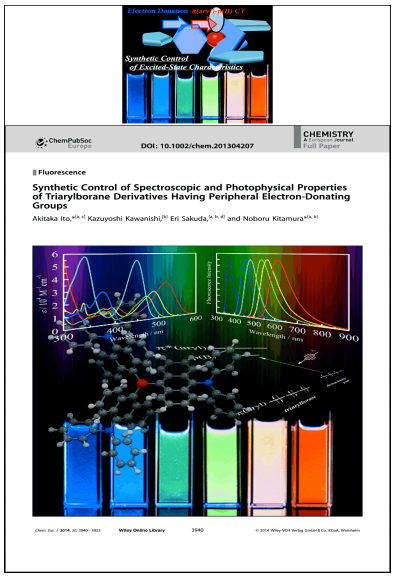
分　析　化　学　研　究　室

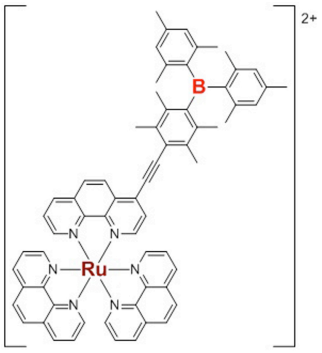
（現教員）
教　授　　喜多村　昇
准教授　　三浦　篤志（平成 26 年 5 月着任）
助　教　　作田　絵里
（旧職員）
准教授　　坪井　泰之（平成25年9月転出・現　大阪市立大学理学部化学科　教授）

（研究概要）

分析化学研究室においては『光』や『レーザー』、さらには『微小空間』をキーワードとした研究を行い、成果をあげている。

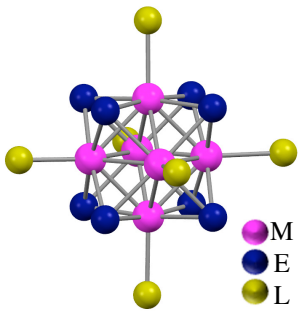
具体的には、新規なアリールホウ素誘導体やアリールホウ素置換基を有する遷移金属錯体（Ru(II)、Re(I)など）の合成とその光機能性について系統的に研究を進めている。一例として、アリール基としてアントラセンあるいはキシリル基を骨格とするトリアリールホウ素誘導体に電子供与基としてのジフェニルアミンやカルバゾール基を導入することにより、電子供与基とホウ素上の空の p 軌道の間で大きな電荷移動相互作用が働くとともに、これを反映して青から赤にわたる蛍光ソルバトクロミズムが観測されることを明らかにし、研究成果は *Chemistry an European Journal* 誌のフロントカバーを飾った。また、一般的に蛍光とりん光の性質からも分かるように、分子系において強発光性と長励起寿命は互いに相入れない物性であるが、アリールホウ素置換配位子を有する Ru(II)錯体や正八面体型金属 6 核クラスターは長寿命（励起寿命：τ_e）かつ強発光（発光量子収率：Φ_e）を同時に示す極めて珍しい分子系である事を見出している。これらの錯体系のユニークな光物性の物理化学を明らかにする基礎的研究や発光材料への展開を含めた関連研究を進めている。さらに、物質による集光レーザー光の散乱により発生する『光の放射圧』を利用した微粒子のレーザー操作や微小空間における分光計測等の研究についても精力的に進めている。





$\Phi_e = 0.11$　$\tau_e = 12$ μs

Fig. 1 RuB 錯体



$[Mo_6I_8(n\text{-}C_3F_7COO)_6]^{2-}$

$\Phi_e = 0.59$　$\tau_e = 300$ μs

Fig. 2 $[M_6E_8L_6]^{z\pm}$

A. 原著論文

1. Reversible Photoinduced Formation and Manipulation of a Two-Dimensional Closely Packed Assembly of Polystyrene Nanospheres on a Metallic Nanostructure.
T. Shoji, M. Shibata, N. Kitamura, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara, and Y. Tsuboi.
J. Phys. Chem. C Vol. 117, 2500 - 2506 (2013).

2. Temperature Near Gold Nanoparticles under Photoexcitation: Evaluation Using a Fluorescence Correlation Technique.
H. Yamauchi, S. Ito, K. Yoshida, T. Itoh, Y. Tsuboi, N. Kitamura, and H. Miyasaka.
J. Phys. Chem. C Vol. 117, 8388 - 8396 (2013).

3. Excited State Characteristics of Tetracyanidonitridorhenium(V) and –technetium(V) Complexes with N-Heteroaromatic Ligands.
H. Ikeda, A. Ito, E. Sakuda, N. Kitamura, T. Takayama, T. Sekine, A. Shinohara, and T. Yoshimura.
Inorg. Chem. Vol. 52, 6319 - 6327 (2013).

4. Permanent Fixing or Reversible Trapping and Release of DNA Micropatterns on a Gold Nanostructure Using Continuous-Wave or Femtosecond-Pulsed Near-Infrared Laser Light.
T. Shoji, J. Saitoh, N. Kitamura, F. Nagasawa, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, H. Ishihara, and Y. Tsuboi.
J. Am. Chem. Soc. Vol. 135, 6643 - 6648 (2013).

5. Resonnt Excitation Effect on Optical Trapping of Myoglobin: The Important Role of a Heme Cofactor.
T. Shoji, N. Kitamura, and Y. Tsuboi.
J. Phys. Chem. C Vol. 117, 10691 - 10697 (2013).

6. Accelerating the Phase Separation in Aqueous Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions by Slight Modification of the Polymer Stereoregularity: A Single Molecule Fluorescence Study.
T. Tada, Y. Katsumoto, K. Goossens, H. Uji-i, J. Hofkens, T. Shoji, N. Kitamura, and Y. Tsuboi.
J. Phys. Chem. C Vol. 117, 10818 - 10824 (2013).

7. Synthesis and Crystal Structure of the Azide $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6]4H_2O$: Luminescence, Redox, and DFT Investigations of the $[Re_6Se_8(N_3)_6]^{4-}$ Cluster Unit.
A. Gandubert, K. A. Brylev, T. T. Nguyen, N. G. Naumov, N. Kitamura, Y. Molard, R. Gautier, and S. Cordier.
Z. Anorg. Allg. Chem. Vol. 639, 1756 - 1762 (2013).

8. Mechanical Stimulation and Solid Seeding Trigger Single-Crystal-to-Single Crystal Molecular Domino Transformation.
H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, and T. Seki.
Nature Commun. DOI10.1038/ncomms3009 (2013).

9. Dithiolene Dimetallic Molybdenum(V) Complexes Displaying Intraligand Charge Transfer (ILCT) Emission.
D. Recatalá, A. L. Gushchin, R. Llusar, F. Galindo, K. A. Brylev, M. R. Ryzhikov, and N. Kitamura.
Dalton Trans. Vol. 42, 12947 - 12955 (2013).

10. Alkynyl Complexes of High-Valence Clusters. Synthesis and Luminescence Properties of $[Mo_6I_8(C{\equiv}CC(O)OMe)_6]^{2-}$ – the First Homoleptic Organometallic Complex in the Family of Octahedral $\{M_6X_8\}$ Clusters.
M. N. Sokolov, M. A. Miklailov, K. A. Brylev, A. V. Virovets, C. Vicent, N. G. Kompankov, N. Kitamura, and V. P. Fedin.
Inorg. Chem. Vol. 52, 12477 - 12481 (2013).

11. In Situ Quantification of Ammonium Sulfate in Single Aerosol Droplets by Means of Laser Trapping and Raman Spectroscopy.
S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura.
Anal. Sci. Vol. 29, 1223 - 1226 (2013).

12. Polycrystalline Silicon Thin-film Transistor Utilizing Self-assembled Monolayer for Crystallization.
Y. Tojo, A. Miura, Y. Ishikawa, I. Yamashita, and Y. Uraoka.
Thin Solid Films Vol. 540, 266 - 270 (2013).

13. Single Crystal Formation of Amino Acid with High Temporal Controllability by Combining Femtosecond and Continuous Wave Laser Trapping.
A. Miura, Y.-H. Huang, and H. Masuhara.
Appl. Phys. B-Lasers Opt. Vol. 112, 473 - 477 (2013).

14. Nonvolatile Flash Memory Based on Biologically-integrated Hierarchical Nanostructures.
K.-I. Sano, A. Miura, S. Yoshii, M. Okuda, M. Fukuta, Y. Uraoka, T. Fuyuki, I. Yamashita, and K. Shiba.
Langmuir Vol. 29, 12483 - 12489 (2013).

15. Controlled Synthesis and Luminescence Properties of *trans*-$[Re_6S_8(CN)_4(OH)_{2-n}(H_2O)n]^{n-4}$ Octahedral Rhenium(III) Cluster Units (n = 0, 1 or 2).
A. Y. Ledneva, K. A. Brylev, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, Y. Molard, S. Cordier, N. Kitamura, and N. G. Naumov.
Polyhedron Vol. 67, 351 - 359 (2014).

16. Synthetic Control of Spectroscopic and Photophysical Properties of Triarylborane Derivatives Having Peripheral Electron-Donating Groups.
A. Ito, K. Kawanishi, E. Sakuda, and N. Kitamura.
Chem. Eur. J. Vol. 20, 3940 - 3953 (2014).

17. Constrained-Induced Structural Deformation of Planarized Triphenylboranes in the Excited State.
T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irle, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi.
Chem. Sci. Vol. 5, 1296 - 1304 (2014).

18. A Highly Emissive Inorganic Hexamolybdenum Cluster Complex as a Handy Precursor for the Preparation of New Luminescent Materials.
O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, N. A. Chirtsova, A. I. Smolentsev, Y. V. Mironov, N. Kitamura, K. A. Brylev, and A. J. Sutherland.
Dalton Trans. Vol. 43, 6021 - 6025 (2014).

19. Crystal Growth of Lysozyme Controlled by Laser Trapping.
J.-R. Tu, A. Miura, K. Yuyama, T. Sugiyama, and H. Masuhara.
Cryst. Growth Des. Vol. 14, 15 - 22 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 単一エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉と顕微ラマン分光
石坂　昌司, 山内　邦裕, 喜多村　昇
分析化学, Vol. 62, 361 - 367 (2013).

2. 引きこもるな若者！−海外武者修行のススメ− in "Germinatin"
三浦　篤志
生物工学会誌, 91(12) 730, (2013).

C. 著書

1. 分子光化学の原理 (*Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano, University Science Books, Sausalito, California, 2009)
喜多村　昇（分担訳）
井上　晴夫, 伊藤　攻　監訳, 丸善 (2013)

D. 招待講演

1. Molecular assembling and phase transition: Switch from spontaneous to stimulated assembly formation.
A. Miura.
Post-Conference ICP 2013 held in honour of Prof. Frans C De Schryver and Prof. Hiroshi Masuhara, 2013.7, Belgium.

2. アリールホウ素化合物を利用した新規二酸化炭素光還元反応の構築に向けて
作田　絵里
2013 年光化学討論会シンポジウム, 2013.9, 愛媛

3. Synthesis, photophysical properties and application of transition metal complexes having arylborane charge transfer units
E. Sakuda
The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry, 2013.10, China

4. アリールホウ素を置換基として有する遷移金属錯体の光化学物性とその利用
作田　絵里
錯体化学討論会第 63 回討論会　シンポジウム, 2013.11, 沖縄

E. 外部資金の取得状況（2012.4−2013.3）

喜多村　昇
基盤研究（A）（代表）（分担者：石坂　昌司, 作田　絵里）：
「単一コロイド・エアロゾル液滴に基づくマイクロ分析化学」

挑戦的萌芽研究（代表）
「ゼロ磁場分裂制御による遷移金属錯体の発光制御」

新学術領域研究（研究領域提案型）
「アリールホウ素置換遷移金属錯体による二酸化炭素の光還元反応」

住友化学㈱（代表）：
「燐光性金属錯体に関する研究」

坪井　泰之
科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業さきがけ「光エネルギーと物質変換」（代表）：
「光アンテナにナノ粒子や分子を集める・観る・反応させる」

三浦　篤志
專題研究計畫(一般型研究計畫)：
「螢光蛋白雷射捕陷結晶化動力學:藉由非線性顯微成像研究光壓誘發相分離及晶核形成」

作田　絵里
若手研究(B)（代表）：
「平面型新規アリールホウ素化合物の構造と光化学特性に関する研究」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業さきがけ「光エネルギーと物質変換」（代表）：
「アリールホウ素化合物による化学的光エネルギー変換への展開」

F. 受賞関係

中川　淳史
第 25 回配位化合物の光化学討論会　優秀ポスター賞　(2013.8)
「ジメシチルボリル基およびジメチルアミノ基を有する新規ルテニウム（II）ビピリジン錯体の合成と光化学物性」

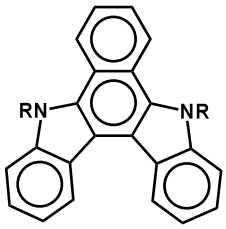
有　機　化　学　第　一　研　究　室

（現教員）
教　授　　鈴木　孝紀
准教授　　藤原　憲秀
助　教　　上遠野　亮

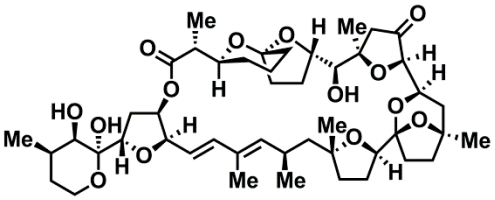
（研究概要）

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

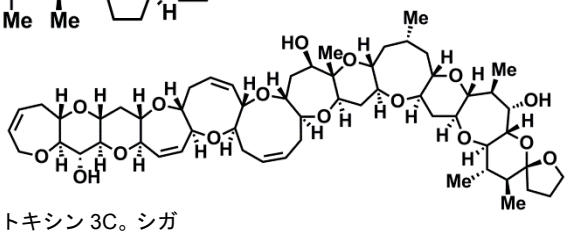
我々の扱っている有機化合物の特徴はその多様性にある。炭素同士をいくらでも長く連結できること、そして炭素原子の結合方法にいくつかの種類があることなどのために、有機分子の種類は無限であり、その数だけ性質の異なる物質が存在する。頭の中でデザインしたものをうまく合成することができれば、どんな特性を持った有機化合物も手に入れることができるはずである。当研究室では機能性有機化合物を研究対象としている。ナノテクノロジーに供する分子素子の開発から、天然に微量しか存在しない海洋産毒物の全合成までと、その守備範囲は広い。「なぜそのような機能が発現するのか？」「どのようにしたら望む物質に変換できるのか？」これらの課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



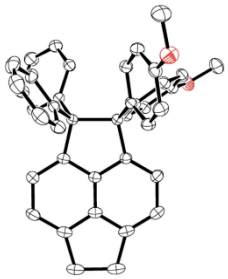
UV-Vis-NIR 吸収と蛍光
ON/OFF スイッチングが
可能な縮環型電子供与体



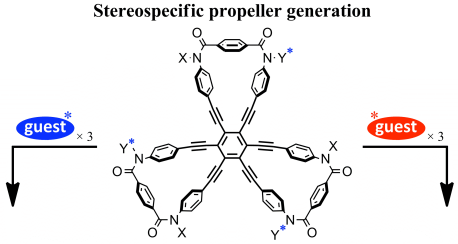
渦鞭毛藻由来の下痢性貝毒、
ペクテノトキシン 2。強力な
癌細胞増殖抑制活性が注目さ
れている。

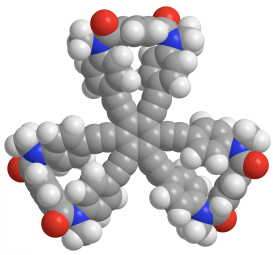


シガテラ食中毒の
原因物質の一つ、シガトキシン 3C。シガ
テラ毒は、1 トンの魚あたり 1 ミリグラ
ムの存在量でも強い活性を示す。



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





ゲストのキラリティを
認識して、適切なゲス
トと錯形成したときの
みプロペラ構造を導く

A. 原著論文

1. Time-integrated one-pot synthesis, X-ray structure, and redox properties of electrochromic 1,3-diarylisobenzofurans
T. Hamura, R. Nakayama, K. Hanada, Y. Sakano, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 10, 1244-1246 (2013).

2. Geometrical remote steric effects in 4,5-disubstituted-9,10-dihydrophenanthrenes: expansion of prestrained C9-C10 bond in di(spiroacridan) derivatives
K. Wada, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 10, 1194-1196 (2013).

3. A C_3-symmetric chiroptical molecular propeller based on hexakis(phenylethynyl)benzene with a threefold terephthalamide: stereospecific propeller generation through the cooperative transmission of point chiralities on the host and guest upon complexation
R. Katoono, H. Kawai, M. Ohkita, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. *Commun*., Vol. 49, No. 88, 10352-10354 (2013).

4. Preparation, properties, and X-ray structures of bis(10-methyl-9-methyleneacridan)-type electron donors with a thiophene, bithiophene, or terthiophene skeleton: redox switching of thiophene-thienoquinoid structure accompanied by UV-vis-NIR electrochromic response
T. Suzuki, Y. Hoshiyama, K. Wada, Y. Ishigaki, Y. Miura, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 9, 1004-1006 (2013).

5. 5,10-Dihydrobenzo[*a*]indolo[2,3-*c*]carbazole: a highly fluorescent disk-shaped electron donor exhibiting dual UV-vis-NIR and fluorescence spectral changes upon electrolysis
T. Suzuki, Y. Tokimizu, Y. Sakano, R. Katoono, K. Fujiwara, S. Naoe, N. Fujii, H. Ohno
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 9, 1001-1003 (2013).

6. Oxidative conversion of tetraaryldihydrodibenzothiepins into elemental sulfur and stable cationic dyes accompanied by dual UV-vis and CD spectral changes
T. Suzuki, T. Kuroda, H. Tamaoki, S. Higasa, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima, H. Yamada
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 7, 706-708 (2013).

7. Redox switching of conjugation length using 9,9,10,10-tetraaryl-9,10-dihydrophenanthrene as an ON/OFF unit: preparation, X-ray structure, and redox properties of perfluorobiphenyl derivative and its S_NAr reactions to π-extended analogues
T. Suzuki, H. Tamaoki, R. Katoono, K. Fujiwara, J. Ichikawa, T. Fukushima
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 7, 703-705 (2013).

8. A new variant of fused cyclic ether synthesis based on Ireland-Claisen rearrangement and RCM
D. Domon, K. Fujiwara, N. Kawamura, R. Katoono, H. Kawai, T. Suzuki
Nat. Prod. Commun., Vol. 8, No. 7, 929-934 (2013).

9. A stereoselective method for the construction of the C8'-O-C6" ether of nigricanoside-A: synthesis of simple models for the C20 lipid chain/galactosyl glycerol segment
N. Kinashi, K. Fujiwara, T. Tsunoda, R. Katoono, H. Kawai, T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 34, 4564-4567 (2013).

10. Hydrindacene-based acetylenic macrocycles with horizontally and vertically ordered functionality arrays
H. Kawai, T. Utamura, E. Motoi, T. Takahashi, H. Sugino, M. Tamura, M. Ohkita, K. Fujiwara, T. Saito, T. Tsuji, T. Suzuki
Chem. *Eur*. *J*., Vol. 19, No. 14, 4513-4524 (2013).

11. An Ireland-Claisen rearrangement/RCM based approach for the construction of the EF-ring of ciguatoxin 3C
K. Nogoshi, D. Domon, K. Fujiwara, N. Kawamura, R. Katoono, H. Kawai, T. Suzuki
Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 7, 676-680 (2013).

12. 7,7,8,8-Tetraaryl-*o*-quinodimethane stabilized by dibenzo annulation: a helical π-electron system that exhibits electrochromic and unique chiroptical properties
T. Suzuki, Y. Sakano, T. Iwai, S. Iwashita, Y. Miura, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, Y. Tsuji, T. Fukushima
Chem. *Eur*. *J*., Vol. 19, No. 1, 117-123 (2013).

13. Complexation-induced inversion of helicity by an organic guest in a dynamic molecular propeller based on a tristerephthalamide host with a two-layer structure
R. Katoono, H. Kawai, M. Ohkita, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. *Commun*., Vol. 50, No. 41, 5438-5440 (2014).

14. Preparation and structure of acenaphthylene-1,2-diyldi(9-acridine) derivatives with a long C=C bond
T. Takeda, Y. Uchimura, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. *Commun*., Vol. 50, No. 30, 3924-3927 (2014).

15. Cyanoazulene-based muti-stage redox systems prepared from vinylcyclopropanecarbonitrile and cyclopentenone via divinylcyclopropane-rearrangement approach
K. Tanino, Y. Yamada, F. Yoshimura, T. Suzuki
Chem. *Lett*., Vol. 43, No. 5, 607-609 (2014).

16. Total synthesis of pectenotoxin-2
K. Fujiwara, Y. Suzuki, N. Koseki, Y. Aki, Y. Kikuchi, S. Murata, F. Yamamoto, M. Kawamura, T. Norikura, H. Matsue, A. Murai, R. Katoono, H. Kawai, T. Suzuki
Angew. *Chem*. *Int*. *Ed*., Vol. 53, No. 3, 780-784 (2014).

17. Expandability of ultralong C-C bond: largely different C1-C2 bond length determined by low-temperature X-ray analyses on pseudopolymorphs of 1,1-bis(4-fluorophenyl)-2,2-bis(4-methoxyphenyl)pyracene
T. Suzuki, Y. Uchimura, F. Nagasawa, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, K. Murakoshi, T. Fukushima, A. Nagaki, J. Yoshida
Chem. *Lett*., Vol. 43, No. 1, 85-88 (2014).

18. Chiral memory units based on dynamic redox systems with a dibenzoxepinone skeleton: drastic change in racemization barrier and electrochemical bistability
K. Wada, Y. Chiba, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Heterocycles, Vol. 88, No. 2, 945-952 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. Hexaphenylethanes with an ultralong C-C bond: expandability of the C-C bond in highly strained tetraarylpyracenes
T. Takeda, Y. Uchimura, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki
Chem. *Lett*., Vol. 42, No. 9, 954-962 (2013).

D. 招待講演

1. Electrochromic and Unique Chiroptical Properties of Helically Deformed Tetraarylquinodimethanes
Takanori Suzuki
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 2013.7.28-8.2, Taipei, Taiwan.

2. Toward the World-Record Compound with the Longest C-C Bond: X-ray Analyses on Unsymmetrically Substituted Tetraarylpyracenes Prepared by a Flow Microreactor Method
Takanori Suzuki, Yasuto Uchimura, Takashi Takeda, Ryo Katoono, Hidetoshi Kawai, Kenshu Fujiwara, Aiichiro Nagaki, and Jun-ichi Yoshida
8th International Symposium on Integrated Synthesis, 2013.11.29-12.1, Nara, Japan.

3. Can Crystal Packing Change the Bond Lengh of Ultralong C-C Bonds?
Takanori Suzuki, Yasuto Uchimura, Takashi Takeda, Ryo Katoono, Hidetoshi Kawai, Kenshu Fujiwara
11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, 2014.6.17-20, Nara, Japan.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

鈴木孝紀

新学術領域研究「反応集積化の合成化学 革新的手法の開拓と有機物質創成への展開」(計画班)（代表）：

「集合化を特徴とする動的酸化還元系分子の集積合成:次元的秩序性の外部刺激制御」

挑戦的萌芽研究(代表）：

「超分子ロッド：MFMS 概念に基づく分子設計の検証」

藤原憲秀

基盤研究（C）（代表）:

「有糸分裂阻害天然物ニグリカノシド類とその多様な人工類縁体の合成研究」

上遠野亮

若手研究（B）(代表):

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

和田和久

特別研究員奨励費 (代表):

「固体表面での単一分子応答系の構築と酸化還元による機能制御」

田中啓太

特別研究員奨励費 (代表):

「紅藻由来ブロモトリテルペンエーテル、アルマトール F の全合成研究」

鈴木悠記

特別研究員奨励費 (代表):

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

F. 受賞関係

内村康人

第3回CSJ化学フェスタ2013、優秀ポスター発表賞（H25.11)

「世界一長いC-C結合長を持つ化合物への挑戦」

有 機 化 学 第 二 研 究 室

（現教員）
教　授　　谷野　圭持
准教授　　鈴木　孝洋　（平成 26 年 3 月着任）
助　教　　吉村　文彦

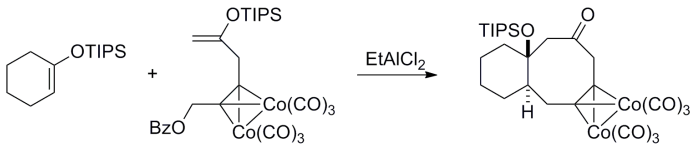
（旧教員）
准教授　　難波　康祐　（平成 25 年 4 月転出・現　徳島大学　教授）

（研究概要）

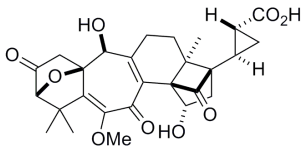
有機合成が扱う対象は、医薬・農薬や光量から色素・液晶などの機能性分子、さらにプラスチック・合成繊維などの等分しまで広範囲に及ぶ。このため有機合成化学は学術的な枠に留まらず、現代社会を根幹から支える「ものづくり」を分子レベルで先導する役割を果たしてきた。有機合成は、積木やブロックの組み立てに似ており、望みとする有機分子に到達するためには、様々な変換反応を組み合わせた「多段階合成」が必要となる。複雑な構造を持つ有機分子には、未だ合成不可能であったり、合成できても数十工程の変換反応を要するものがあり、この理由から製品化できない医薬も少なくない。目的とする有機化合物を必要な量だけ入手するためには、真に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

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

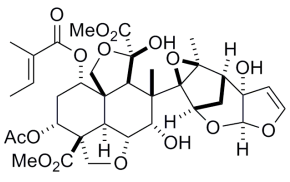
アセチレンジコバルト錯体を用いる[6+2]型付加環化反応



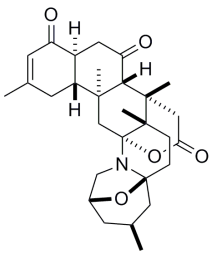
新世代の農薬として期待される
ソラノエクレピン

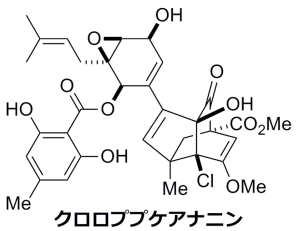


昆虫摂食阻害活性化合物
アザジラクチン

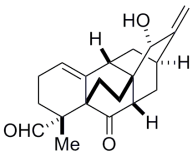


骨粗鬆症治療薬として期待される
ノルゾアンタミン





クロロプケアナニン



アトロプルプラン

A. 原著論文

1. Synthesis of 2-Cyano-1,4-cycloheptadiene Derivatives via Divinylcyclopropane Rearrangement and Alkylation of Novel Cycloheptadienyl Anion Species
T. Yamada, F. Yoshimura and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 6, 522–525 (2013).

2. Transformations of 1-(Oxiranylmethyl)-1,2,3-triazoles into 2-(Oxiranylmethyl)-1,2,3-triazoles and Alkanenitriles
K. Namba, A. Osawa, A. Mera and K. Tanino
Synlett, Vol. 24, No. 2, 207–210 (2013).

3. Unexpected Diels-Alder/Carbonyl-ene Cascade toward the Biomimetic Synthesis of Chloropupukeananin
T. Suzuki, Y. Miyajima, K. Suzuki, K. Iwakiri, M. Koshimizu, G. Hirai, M. Sodeoka, S. Kobayashi
Org. Lett., Vol. 15, No. 7, 1748–1751 (2013).

4. Deprotection of the Methoxymethyl (MOM) Group on 3-Spiro-2-oxindole under Basic Conditions
A. Nakazaki, K. Iwakiri, T. Hirano, T. Suzuki, S. Kobayashi
Chem. Pharm. Bull., Vol. 61, No. 5, 587–591 (2013).

5. Synthesis of Tetrasubstituted Pyrrolidine Derivatives Employing β-Lactam as a Chiral Building Block
G. Tadano, K. Ishikura and K. Tanino
Heterocycles, Vol. 87, No. 11, 2267–2281 (2013).

6. Total Synthesis and Anti-Hepatitis C Virus Activity of MA026
S. Shimura, M. Ishima, S. Nakajima, T. Fujii, N. Himeno, K. Ikeda, J. Izaguirre-Carbonell, H. Murata, T. Takeuchi, S. Kamisuki, T. Suzuki, K. Kuramochi, K. Watashi, S. Kobayashi, F. Sugawara
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 50, 18949–18956 (2013).

7. Synthetic Studies on Taxanes: Construction of the Tricyclic Skeleton on the Basis of a [6+2] Cycloaddition Reaction
R. Hanada, K. Mitachi and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 55, No. 5, 1097–1099 (2014).

8. Stereoselective Synthesis of the Right-hand Segment of Tubiferal A
T. Hiramatsu, M. Takahashi and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 55, No. 6, 1145–1147 (2014).

9. Synthesis of 1-Acetyl-2-silyoxycycloheptane Derivatives via Highly Stereoselective formal [5+2] Cycloaddition Reaction
M. Kudo, F. Kondo, H. Maekawa, T. Shimizu, M. Miyashita and K. Tanino
Tetrahedron Lett., Vol. 55, No. 6, 1192–1195 (2014).

10. Efficient Synthesis of Dibarrelane, a Dibicyclo[2.2.2]octane Hydrocarbon
T. Suzuki, H. Okuyama, A. Takano, S. Suzuki, I. Shimizu, S. Kobayashi
J. Org. Chem., Vol. 79, No. 6, 2803–2808 (2014).

11. Cyanoazulene-based Multi-stage Redox Systems Prepared from Vinylcyclopropane-carbonitrile and Cyclopentenone via Divinylcyclopropane-rearrangement Approach
K. Tanino, T. Yamada, F. Yoshimura and T. Suzuki
Chem. Lett., Vol. 43, No. 5, 607–609 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. ゾアンタミンアルカロイドの化学合成
吉村　文彦, 谷野　圭持, 宮下　正昭
有機合成化学協会誌, Vol. 71, No. 2, 124-135 (2013).

2. Recent developments in the synthesis of zoanthamine alkaloids
F. Yoshimura, K. Tanino and M. Miyashita
Tetrahedron Lett., Vol. 55, No. 18, 2895-2903 (2014).

D. 招待講演

1. 新しい高次付加環化反応を基盤とする天然物合成
谷野　圭持
理研セミナー「未来に繋ぐ天然物合成化学」, 2013. 5.31, 豊中.

2. シストセンチュウ孵化促進物質の不斉全合成
谷野　圭持
新学術領域研究「生合成マシナリー：生物活性物質構造多様性創出システムの解明と制御」第５回公開シンポジウム, 2013. 6.16, 札幌.

3. 四級不斉炭素の立体選択的構築法の開発と天然物全合成への展開
吉村　文彦
平成25年度日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演会, 2014. 1.29, 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

谷野　圭持

基盤研究(Ｂ)（代表）:
「コンパクトな多機能性官能基としてのシアノ基を活用した天然物合成」

新学術領域研究（代表）:
「新たな集積合成手法に基づく多環性生物活性天然物の短段階全合成」

レギュラトリーサイエンス新技術開発事業（分担）:
「ジャガイモシストセンチュウの根絶を目指した防除技術の開発と
防除モデルの策定」

塩野義製薬（株）共同研究（代表）:
「高次構造天然物の全合成研究」

キョーリン製薬（株）共同研究（代表）:
「Psiguadial B の全合成研究」

鈴木　孝洋
若手研究 (B)（代表）:
「超高圧下での生合成模倣の全合成とDiels-alder反応における
圧力効果の解明」

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

F. 受賞関係

吉村　文彦
日本化学会 北海道支部奨励賞 (2014.1.29)
「四級不斉炭素の立体選択的構築法の開発と天然物全合成への展開」

大澤　歩
第3回CSJ化学フェスタ2013 優秀ポスター発表賞 (2013.11.18)
「機能性蛍光分子トリアザペンタレンの開発と応用」

竹内　公平
第25回万有札幌シンポジウム Best Poster賞 (2013.7.6)
「Palau’amineの全合成研究」

第30回有機合成化学セミナー 優秀ポスター賞 (2013.9.19)
「Synthetic Studies on Palau’amine」

第3回CSJ化学フェスタ2013 優秀ポスター発表賞 (2013.11.18)
「Palau’amineの全合成研究」

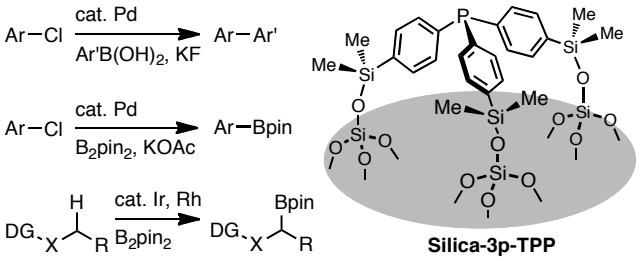
有 機 金 属 化 学 研 究 室

（現教員）
教　授　　澤村　正也
准教授　　大宮　寛久
助　教　　岩井　智弘

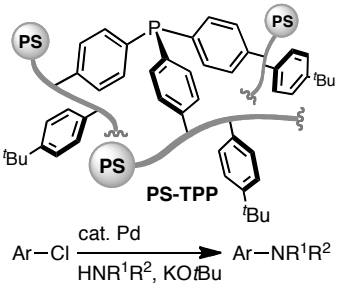
（研究概要）

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

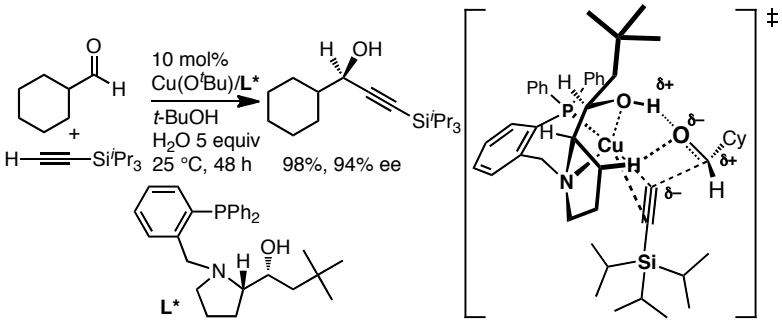
【シリカ三点担持ホスフィンの開発】　シリカ表面へホスフィン分子を三脚固定した配位子 Silica-3p-TPP を開発した。Silica-3p-TPP は遷移金属と 1:1 型錯体を選択的に形成するため、トリフェニルホスフィン誘導体であるにも関わらず、Pd 触媒による塩化アリール類の鈴木–宮浦カップリングや宮浦ホウ素化反応に有効であり、穏和な条件下で効率良く反応が進行した(論文 11, 12)。また、Ir や Rh 触媒による第二級 C(sp^3)–H 結合ホウ素化反応にも有効であることを明らかにした（論文 13)。



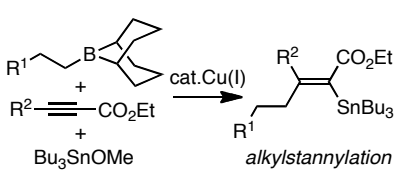
【高分子三点架橋ホスフィンの開発】　ポリスチレンをホスフィン分子で三点架橋した配位子 PS-TPP を開発し、ホスフィン／遷移金属 1:1 型錯体の選択的形成を実現した。PS-TPP は遷移金属触媒による塩化アリール類のクロスカップリングや C(sp^3)–H 結合ホウ素化反応に有効であることを明らかにした。この配位子は高分子担体が化学的に安定であるため、比較的塩基性の高い反応条件を要する Buchwald–Hartwig アミノ化反応にも優れた適用性を示した（論文 8)。



【水素結合協働効果に基づく銅触媒反応の開発】　末端アルキンの不斉アルキニル化反応について、密度汎関数法計算により、協奏的触媒機構を明らかにした。この機構に基づく触媒設計により、水酸基を水素結合型基質捕捉部位としてもつキラルホスフィン−銅(I)錯体触媒を開発し、高エナンチオ選択的な反応を実現した（論文 6）。



【銅触媒による三置換ビニルスズ合成】　銅(I)触媒によるアルキルボラン/アルキノエート/スズアルコキシドの三成分カップリングを用いた三置換ビニルスズの立体選択的合成に成功した（論文 7）。三置換ビニルスズは、合成化学的に有用な四置換アルケンに誘導できた。



A. 原著論文

1. Use of a Semihollow-Shaped Triethynylphosphane Ligand for Efficient Formation of Six- and Seven-Membered Ring Ethers through Gold(I)-Catalyzed Cyclization of Hydroxy-Tethered Propargylic Esters
H. Ito, A. Harada, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Adv. Synth. Catal., Vol. 355, No. 4, 647–652 (2013).

2. Construction of Eight-Membered Carbocycles via Gold Catalysis with Acetylene-Tethered Silyl Enol Ethers
T. Iwai, H. Okochi, H. Ito, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 15, 4239–4242 (2013).

3. Synthesis of Primary and Secondary Alkylboronates through Site-Selective C(sp^3)–H Activation with Silica-Supported Monophosphine–Ir Catalysts
S. Kawamorita, R. Murakami, T. Iwai, and M. Sawamura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 8, 2947–2950 (2013).

4. Copper-Catalyzed γ-Selective and Stereospecific Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes: Synthesis of Skipped Enynes
Y. Makida, Y. Takayama, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 20, 5350–5354 (2013).

5. Synthesis of a Chiral *N*-Heterocyclic Carbene Bearing a *m*-Terphenyl-Based Phosphate Moiety as an Anionic *N*-Substituent and Its Application to Copper-Catalyzed Enantioselective Boron Conjugate Addition
T. Iwai, Y. Akiyama, and M. Sawamura
Tetrahedron: Asym., Vol. 24, No. 12, 729–735 (2013).

6. Cooperative Catalysis of Metal and O–H···O/sp^3-C–H···O Two-point Hydrogen Bonds in Alcoholic Solvents: Copper-catalyzed Enantioselective Direct Alkynylation of Aldehydes with Terminal Alkyne
T. Ishii, R. Watanabe, T. Moriya, H. Ohmiya, S. Mori, and M. Sawamura
Chem. Eur. J., Vol. 19, No. 40, 13547–13553 (2013).

7. Synthesis of Trisubstituted Alkenylstannanes through Copper-Catalyzed Three-Component Coupling with Alkylboranes, Alkynoates, and Tributyltin Methoxide
T. Wakamatsu, K. Nagao, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 44, 11620–11623 (2013).

8. Threefold Cross-Linked Polystyrene-Triphenylphosphane Hybrids: Mono-P-Ligating Behaviors and Catalytic Applications for Aryl Chloride Cross-Coupling and C(sp^3)–H Borylation
T. Iwai, T. Harada, K. Hara, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 47, 12322–12326 (2013).

9. Friedel-Crafts Functionalization of Cyclopentadienyl Ligand in Bucky Metallocenes
Y. Matsuo, Y. Kuninobu, S. Ito, M. Sawamura, and E. Nakamura
Dalton Trans., Vol. 43, No. 20, 7407–7412 (2014).

10. Site-selective C–H Borylation of Quinolines at the C-8 Position Catalyzed by a Silica-supported Phosphane-Iridium System
S. Konishi, S. Kawamorita, T. Iwai, P. G. Steel, T. B. Marder, and M. Sawamura
Chem. Asian J., Vol. 9, No. 2, 434–438 (2014).

11. Tripod Immobilization of Triphenylphosphane on a Silica Gel Surface to Enable Selective Mono-P-ligation to Palladium: Application to Suzuki–Miyaura Cross-Coupling with Chloroarenes
T. Iwai, R. Tanaka, T. Harada, and M. Sawamura
Chem. Eur. J., Vol. 20, No. 4, 1057–1065 (2014).

12. Silica-supported Tripod Triarylphosphines: Application to Palladium Catalyzed Borylation of Chloroarenes
T. Iwai, T. Harada, R. Tanaka, and M. Sawamura
Chem. Lett., Vol. 43, No. 5, 584–586 (2014).

13. Silica-Supported Tripod Triarylphosphane: Application to Transition Metal Catalyzed C(sp^3)–H Borylations
T. Iwai, R. Murakami, T. Harada, S. Kawamorita, and M. Sawamura
Adv. Synth. Catal., Vol. 356, No. 7, 1563–1570 (2014).

14. Construction of Quaternary Stereogenic Carbon Centers through Copper-Catalyzed Enantioselective Allylic Cross-Coupling with Alkylboranes
K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 53, No. 19, 4954–4958 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 不活性 sp^3-C–H 結合の化学変換―触媒設計によるチャレンジ
川守田　創一郎・澤村　正也
化学, 化学同人 編, Vol. 68, No. 4, pp. 72–73 (2013).

2. シリカ固定化かご型ホスフィン Silica-SMAP および Silica-TRIP に基づく有機合成触媒反応の開発
澤村　正也
和光純薬時報, Vol. 82, No. 1, pp 2–6 (2014).

3. 超分子的アプローチによるキラル遷移金属錯体触媒の精密制御
岩井　智弘
有機合成化学協会誌, Vol. 72, No. 1, pp 68–69 (2014).

C. 著書

1. Carbon–Boron and Carbon–Silicon Bond Formation
M. Sawamura, and H. Ito

Copper-Catalyzed Asymmetric Synthesis, Ed. A. Alexakis, N. Krause, and S. Woodword, Wiley-VCH: Weinheim, Chapter 6, pp 157–177.

D. 招待講演

1. Site-selective C–H Borylation with Solid-supported Transition Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Asian Core Program Award Lecture at National Ching Hua University, 2013.5.22, Hsingchu, Taiwan.

2. Site-selective C–H Borylation with Solid-supported Transition Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Asian Core Program Award Lecture at National Chung Hsing University, 2013.5.23, Taichung, Taiwan.

3. Site-selective C–H Borylation with Solid-supported Transition Metal Catalysts
Masaya Sawamura
Asian Core Program Award Lecture at National Taiwan Normal University, 2013.5.24, Taipei, Taiwan.

4. Homogeneous-like and Better-than-homogeneous
Masaya Sawamura
International Symposium of Homogenous Reactivity, 2013.7.14–15, Mito, Japan.

5. Transition Metal Catalyzed Directed Borylation of C(sp^2)–H and C(sp^3)–H Bonds with Immobilized Phosphine Ligands
Masaya Sawamura
The 6th Homogeneous Catalysis Symposium in Wuhan, 2013.8.30, Wuhan, China.

6. Transition Metal Catalyzed Directed Borylation of C(sp^2)–H and C(sp^3)–H Bonds with Immobilized Phosphine Ligands
Masaya Sawamura
Asian Core Program Award Lecture at University of Science and Technology of China, 2013.9.2, Heifei, China.

7. Transition Metal Catalyzed Directed Borylation of C(sp^2)–H and C(sp^3)–H Bonds with Immobilized Phosphine Ligands
Masaya Sawamura
Asian Core Program Award Lecture at Shanghai Institute of Organic Chemistry, 2013.9.3, Shanghai, China.

8. 有機合成におけるsp^3-C–H結合への２つの新しい視点
澤村　正也
第30回有機合成化学セミナー, 2013.9.17–19, せとうち児島ホテル, 倉敷市.

9. 固定化ホスフィンに基づく高活性有機合成触媒の開発

澤村　正也
東ソー有機化学講演会, 2013.12.13, 東ソー有機化学株式会社, 周南市.

10. Phosphine-Functionalized Solid-Liquid Interfaces for Ideal Organic Synthesis
Masaya Sawamura
Hanoi University of Science–Vietnam National University Hokkaido University Seminar Series, 2014.3.10, Hanoi, Vietnam.

11. 高選択的アリル系カップリング反応の開発と展開
大宮　寛久
第7回日本化学会東海支部若手研究者フォーラム「分子科学のライジングスター」, 2013.7.17, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市.

12. アリル型化合物のクロスカップリング反応
大宮　寛久
第10回北大若手研究者の会, 2013.8.2, 北海道大学, 札幌市.

13. Enantioselective Conjugate Addition and Allylic Substitution with Alkylboranes Catalyzed by Copper(I) Complexes
Hirohisa Ohmiya
10th Interenational Symposium on Carbanion Chemistry (ISCC-10), 2013.9.23, Kyoto, Japan.

14. 銅触媒による高選択的炭素骨格構築法の開発
大宮　寛久
第2回卓越拠点有機若手ワークショップ, 2013.11.18–19, 京都大学理学研究科セミナーハウス, 京都市.

15. 銅触媒による高選択的炭素骨格構築法の開発
大宮　寛久
岡山大学次世代研究者・異分野研究連携育成支援事業シンポジウム「遷移金属触媒が先導する新しい分子変換」, 2013.12.19, 岡山大学理学部, 岡山市.

16. 銅触媒による高選択的合成反応の開発
大宮　寛久
日本化学会第94春季年会「進歩賞受賞講演」, 2014.3.27–30, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

澤村　正也

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

新学術領域研究（代表）:
「シリカ担持配位子をプラットホームとする遷移金属触媒の集積化と有機合成への応用」

JST戦略的創造研究推進事業 CREST（分担）（代表：永島　英夫）：
「有機合成用鉄触媒の高機能化」

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

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

岩井　智弘
若手研究 (B)（代表）：
「非白金族元素による実践的有機合成を指向した多点固定化触媒設計」

日本科学協会 笹川科学研究助成（代表）：
「ナノ空間触媒の分子デザインに基づく効率的中員環形成反応の開発」

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）：
「固相多点担持ホスフィンの構造特性に基づく触媒設計と反応開発」

長尾　一哲
特別研究員奨励費：
「有機ホウ素化合物を用いた高立体選択的アリル化反応の開発」

F.　受賞関係

澤村　正也
2013 Asian Core Program Lectureship Award (2013.11.28)
「 Hydrogen-bond-assisted Enantiocontrol of Copper-catalyzed Alkyne–Nitrone Coupling: Asymmetric Synthesis of β-Lactams」

平成25年度 北海道大学研究総長賞 (2014.3.4)

大宮　寛久
平成25年度 日本化学会進歩賞 (2014.3.28)
「銅触媒による高選択的合成反応の開発」

岩井　智弘
第112回触媒討論会 若手優秀講演賞 (2013.9.19)
「シリカ三脚担持型ホスフィンの設計・合成：配位不飽和金属錯体の選択的形成と触媒反応への応用」

平成25年度 有機合成化学協会 高砂香料工業 研究企画賞 (2014.2.20)
「固相担持触媒の構造特性を活かした不斉C–Hホウ素化反応の開発」

有 機 反 応 論 研 究 室

（現教員）
教　授　　及川　英秋
准教授　　大栗　博毅
助　教　　南　篤志

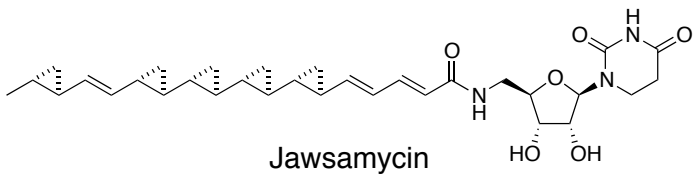
（研究概要）
天然には多種多様な二次代謝産物が存在するが、その複雑な構造がいかにして合成されるか（生合成）を検討し、新規酵素反応を追い求めている。更に、これら生合成酵素の反応機構を解き明かし、有機合成に堪えるような触媒を作り出すことを目指している。

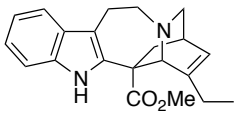
<u>複雑な骨格を有する天然物の骨格構築機構の解明と酵素的全合成</u>

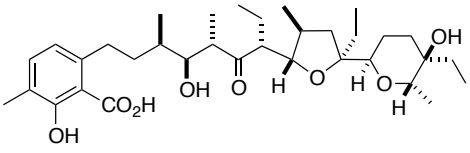
特異なポリシクロプロパン骨格を有する Jawsamycin の生合成研究では、ポリケチド合成酵素と Radical-SAM 酵素が関与する新しいシクロプロパン化反応を明らかにした（*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**）。また、抗腫瘍性環状ペプチドである quinocarcin の特徴的な多環性骨格の構築が非リボソーム合成酵素間の相互作用により厳密に制御されていることを明らかにした（*Chem. Biol.*, **2013**）。さらに、ポリエーテル系抗生物質 monensin のエーテル環形成反応でも、２種類の環化酵素間で働くタンパク質間相互作用が反応制御において重要であることを解明した。一方、麹菌異種発現系を利用した天然物生合成マシナリーの人為的な再構築により、インドールジテルペン・paxilline の酵素的全合成（*J. Am. Chem. Soc.*, **2013**）及び cytochalasin A のコア骨格構築を達成した。さらに本手法を機能未知遺伝子の探索と機能解析に応用することで、新規二機能性セスタテルペン合成酵素 AcOS の同定に成功した。

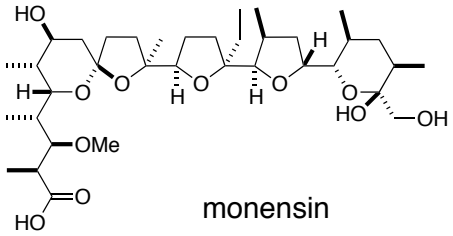
<u>天然物の骨格多様化合成</u>

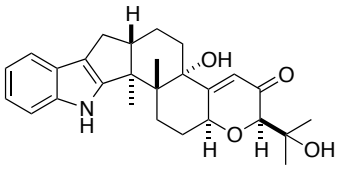
生合成経路を模倣し、共通の多能性中間体から多環性のインドールアルカロイド骨格（５種類）を系統的につくり分ける骨格多様化合成プロセスの開発に成功した（*Nature Chem.*, **2014**）。

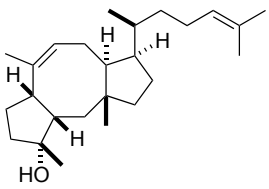

Jawsamycin

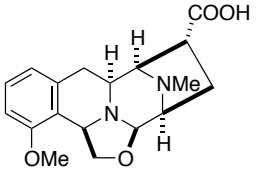

catharanthine


lasalocid


monensin


paxilline


ophiobolin F


quinocarcin

A. 原著論文

1. Identification of Ophiobolin F Synthase by Genome Mining Approach: A Sesterterpene Synthase from *Aspergillus clavatus*.
R. Chiba, A. Minami, K. Gomi, and H. Oikawa
Org. Lett., Vol. 15, No. 3, 594-597 (2013).

2. Reconstitution of Biosynthetic Machinery for Indole-Diterpene Paxilline in *Aspergillus Oryzae*.
K. Tagami, C. Liu, A. Minami, M. Noike, T. Isaka, S. Fueki, Y. Shichijo, H. Toshima, T. Gomi, T. Dairi, and H. Oikawa
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 4, 1260-1263 (2013).

3. Biosynthetic Assembly of Cytochalasin Backbone.
R. Fujii, A. Minami, K. Gomi, and H. Oikawa
Tetrahedron Lett., Vol. 54, No. 23, 2999-3002 (2013).

4. Sequential [6+2], [2+2], and [3+2] Annulations for Rapid Assembly of Multiple Fragments.
V. Mahendar, H. Oikawa, and H. Oguri
Chem. Commun., Vol. 49, No. 23, 2299-2301 (2013).

5. Regiospecificities and Prenylation Mode Specificities of the Fungal Indole Diterpene Prenyltransferases AtmD and PaxD.
C. Liu, A. Minami, M. Noike, H. Toshima, H. Oikawa, and T. Dairi
Appl. Environ. Microbiol., Vol. 79, No. 23, 7298-7304 (2013).

6. Core Assembly Mechanism of Quinocarcin/SF-1739: Bimodular Complex Nonribosomal Peptide Synthetases for Sequential Mannich-Type Reactions.
T. Hiratsuka, K. Koketsu, A. Minami, S. Kaneko, C. Watanabe, H. Oguri, K. Watanabe, and H. Oikawa
Chem. Biol., Vol. 20, No. 12, 1523-1535 (2013).

7. Biogenetically Inspired Synthesis and Skeletal Diversification of Indole Alkaloids.
H. Mizoguchi, H. Oikawa, and H. Oguri
Nat. Chem., Vol. 6, No. 1, 57-64 (2014).

8. Nickel-Catalyzed Dimerization of Pyrrolidinoindoline Scaffolds: Systematic Access to Chimonanthines, Folicanthines and (+)-WIN 64821.
M. Wada, T. Murata, H. Oikawa, and H. Oguri
Org. Biomol. Chem., Vol. 12, No. 2, 298-306 (2014).

9. Functional Analysis of a Prenyltransferase Gene (paxD) in the Paxilline Biosynthetic Gene Cluster.
C. Liu, M. Noike, A. Minami, H. Oikawa, and T. Dairi
Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 98, No. 1, 199-206 (2014).

10. Allosteric Regulation of Epoxide Opening Cascades by a Pair of Epoxide Hydrolases in Monensin Biosynthesis.
A. Minami, T. Ose, K. Sato, A. Oikawa, K. Kuroki, K. Maenaka, H. Oguri, and H. Oikawa
ACS Chem. Biol., Vol. 9, No. 2, 562-569 (2014).

11. Biosynthesis of the Structurally Unique Polycyclopropanated Polyketide-Uucleoside Hybrid Jawsamycin (FR-900848).
T. Hiratsuka, H. Suzuki, R. Kariya, T. Seo, A. Minami, and H. Oikawa
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 53, No. 21, 5423-5426 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. Biosynthetic Machinery of Ionophore Polyether Lasalocid: Enzymatic Construction of Polyether Skeleton
A. Minami, H. Oguri, K. Watanabe, and H. Oikawa
Curr. Opin. Chem. Biol., Vol. 17, No. 4, 555-561 (2013).

2. 生物機能を最大限に利用した天然物の全合成
南篤志, 及川英秋
現代化学, Vol. 7, No. 508, 33-38 (2013).

3. 生合成経路を模倣した天然物の骨格多様化合成
大栗博毅
化学と工業, Vol. 67, No. 2, 147 (2014).

4. 骨格を多様化した天然物アナログ群の迅速合成：抗感染症活性物質の創製
大栗博毅
月刊ファインケミカル（シーエムシー出版）43巻, 2月号 30-36 (2014).

5. 生理活性天然物の酵素的全合成
南篤志
化学と工業, Vol. 67, No. 3, 240-241 (2014).

6. 生合成マシナリーを用いた天然物合成
南篤志, 及川英秋
有機合成化学協会誌, Vol. 72, No. 5, 548-556 (2014).

D. 招待講演

1. 複雑な骨格を有する微生物代謝産物の生合成マシナリー
及川英秋
住友化学学術講演会, 2013.5.23, 住友化学健康農業関連事業研究所, 宝塚.

2. Nature's Way to Synthesize Structurally Diverse Small Molecules
H. Oikawa
CRC symposium of post ISHHC-16 and the 4th CSE summer school, 2013.8.10-11, Sapporo, Japan.

3. Heterologous Expression of Biosynthetic Genes : Total Biosynthesis and Genome Mining of Fungal Natural Products
H. Oikawa
1st European Conference on Natural Products, 2013.9.22-24, Frankfurt, Germany.

4. Genomic Data-Based Synthesis of Fungal Natural Products
H. Oikawa
International Symposium on Natural Products Chemistry and Chemical Biology 2013, 2013.11.24-26, Nagoya, Japan.

5. 天然物の骨格多様化合成プロセス開発
大栗博毅
第 16 回生命化学研究会, 2014.1.10, KKR ホテル熱海, 静岡.

6. 生合成マシナリーによる天然物合成 : ゲノム情報から天然物合成は可能か？
及川英秋
富士フィルム学術講演会, 2014.2.25, 富士フィルム有機合成化学研究所, 小田原.

7. 多環性天然物の骨格多様化合成による生理活性化合物群の創製
大栗博毅
日本化学会 平成２５年度函館地区化学講演会, 2014.2.27, 北海道大学函館キャンパス, 函館.

8. 生合成マシナリーの人為的再構築による糸状菌二次代謝産物の合成
南篤志
第５回寄付分野「微生物新機能開発分野」講演会　研究者がつむぐ微生物の世界, 2014.2.28, 北海道大学農学部, 札幌.

9. Biosynthetic Machinery of Ionophore Polyether
A. Minami
US-Japan seminar on the biosynthesis of natural products for young researchers, 2014.3.2-3, Tokyo Institute of Technology, Japan.

10. Development of a Biogenetically Inspired Assembly Line for Skeletally Diverse Indole Alkaloids
H. Oguri
Queenstown Molecular Biology Meeting in Shanghai: Drug Discovery & International Collaboration, 2014.3.14, Shanghai, China.

11. ゲノム情報に基づいた新規生合成経路の発見
及川英秋
化学会年会 2014 特別企画シンポジウム　「バイオインフォマティクスを駆使した生物活性天然物の供給への挑戦」, 2014.3.30, 名古屋大学東山キャンパス, 名古屋.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

及川英秋

新学術領域研究（代表）:
「生合成マシナリー研究の総括」

新学術領域研究（代表）（分担者：南 篤志）:
「抗ガン剤生合成マシナリーの再構築および多様性創出機構の解明」

挑戦的萌芽研究（代表）:
「新規天然物生合成遺伝子クラスターの合理的探索法の確立と物質生産」

大栗博毅

基盤研究(B)（代表）:
「天然物類似低分子群の迅速合成・構造多様化と細胞機能制御」

挑戦的萌芽研究（代表）:
「生体高分子を鋳型とした大環状リガンド創製と分子進化」

JST-JICA 地球規模課題対応 国際科学技術協力事業 開発途上国のニーズを踏まえた感染症対策研究（分担）（代表：鈴木定彦）:
「結核およびトリパノソーマ症の新規診断法・治療法の開発」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業 「さきがけ」（代表）:
「多官能性三次元骨格群の構築と生体融合型物質生産システムの創製」

第４５回（2013年度）内藤記念科学奨励金・研究助成（代表）:
「天然物の骨格改変によるリード創製と複合化による高次機能創発」

藤居瑠彌

平成24年度特別研究員奨励費 （代表）:
「生合成遺伝子の汎用的異種発現による糸状菌ポリケタイド合成酵素の触媒機構の解明」

生　物　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　　坂口　和靖
准教授　　今川　敏明
助　教　　鎌田　瑠泉（平成 26 年 5 月着任）
特任助教　小笠原　慎治
（旧教員）
助　教　　中馬　吉郎（平成 25 年 11 月転出・現　新潟大学 教育研究院自然科学系 准教授）

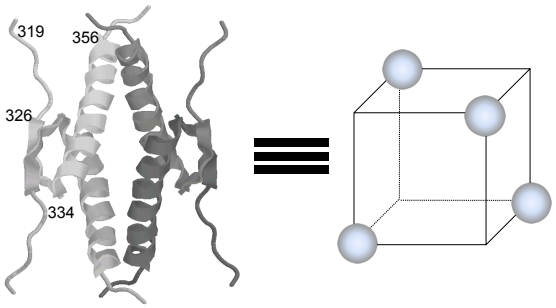
（研究概要）

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 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。

【癌抑制タンパク質 p53】

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

当研究室では、四量体形成ドメイン変異、特に Li-Fraumeni 症候群に見られる変異による p53 の不活性化機構の解析を実施している。また、四量体形成ドメイン構造を構造素子としたナノマテリアルへの応用を進めている。



p53 四量体形成ドメイン立体構造

【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、抗癌剤開発や疾患メカニズム解明の有望なターゲットとなっている。当研究室では、p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D の過剰発現が、核小体形成や染色体分離の異常を引き起こす新規発癌メカニズムを明らかにしている。また、PPM1D 阻害剤の開発を実施しており、*in vitro* および *in vivo* で有効に作用することを示している。さらに、ヒト由来 PPM1 ファミリーについて、基質認識、特にリン酸化部位アミノ酸の認識機構を解明し、その重要性を示唆した。

【ペプチド自己組織化を基盤とした高機能性ナノマテリアルの開発】

特定のペプチドは、フォールディングおよび自己組織化により特有の立体構造をとる。当研究室では、アミロイド線維形成ペプチド SCAP を用いた混合 SCAP 法による、機能性ナノワイヤーの新規創製法を開発した。また、バイオミネラリゼーションペプチドの多量体化・立体的配向化による、金属ナノ粒子の構造制御を実施している。

A. 原著論文

1. Formation of Functionalized Nanowires Based on Control of Self-Assembly Using Multiple Modified Amyloid Peptides.
H. Sakai, K. Watanabe, Y. Asanomi, Y. Kobayashi, Y. Chuman, L. Shi, T. Masuda, T. Wyttenbach, M. T. Bowers, K. Uosaki, and K. Sakaguchi
Adv. Funct. Mater., Vol. 39, No. 39, 4881-4887 (2013) (Frontispiece)

2. Effects of E/Z Configuration of Fluoroalkene-containing HDAC Inhibitors on Selectivity for HDAC Isoforms.
Y. Chuman, M. Ueyama, S. Sano, F. Wu, Y. Kiyota, T. Higashi, S. Osada, and K. Sakaguchi
Chem. Lett., Vol. 42, No. 8, 833-835 (2013)

3. Involvement of TRPA1 Activation in Acute Pain Induced by Cadmium in Mice.
S. Miura, K. Takahashi, T. Imagawa, K. Uchida, S. Saito, M. Tominaga, and T. Ohta
Molecular Pain, 2013, 9:7 (2013)

4. Specific Detection and Imaging of Enzyme Activity by Signal-Amplifiable Self-Assembling ^{19}F MRI Probes.
K. Matsuo, R. Kamada, K. Mizusawa, H. Imai, Y. Takayama, M. Narazaki, T. Matsuda, Y. Takaoka, and I. Hamachi
Chemistry, Vol. 19, No. 38, 12875-12883 (2013)

B. 総説・解説・その他

1. アミロイドペプチドの自己組織化制御による機能化ナノワイヤー形成
坂井公紀，坂口和靖
機能材料, Vol. 33, No. 10, 47−53 (2013).

D. 招待講演

1. Formation of Functionalized Nanowires via Control of Self-Assembly Using Multiple Modified Amyloid Peptides.
K. Sakaguchi
4th Asia Pacific International Peptide Symposium, 2013.11.6-8, Osaka (Japan).

2. Contorol of Biomineralization and Nanoparticle Arrangement via Peptide Self-assembly by 3D Structure Element.
K. Sakaguchi
2013 SNU-HU Chemistry Symposium, 2013.12.13, Seul (Korea).

3. アミロイドペプチドの自己組織化制御による機能化ナノワイヤー形成
坂口和靖
2013 年真空・表面学術合同講演会：第３３回表面科学学術講演会・第５４回真空に関する連合後援会, 2013.11.26-28, Tsukuba (Japan).

4. Functionalized Nanowire Formation via Control of Self-Assembly Using Multiple Modified Amyloid Peptides
K. Sakaguchi
The 9th Nanjin-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium, 2013.10.11-13, Nanjin (China).

5. Contorol of Biomineralization and Nanoparticle Arrangement via Peptide Self-assembly and Oligomerization
K. Sakaguchi
NIMS/MANA Seminar, 2013.11.27, Tsukuba (Japan).

6. Structure Stability of the Tetramerization Domain of Tumor Suppressor Protein p53
K. Sakaguchi
第 13 回日本蛋白質科学会年会, 2013.6.12-14, Tottori (Japan).

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

坂口和靖

基盤研究（Ｂ）（代表）（分担者：今川敏明、中馬吉郎）：
「癌抑制タンパク質p53の多量体化と配向化を基盤とした生物イベント制御と機能解明」

中馬吉郎

基盤研究（Ｃ）（代表）（分担者：坂口和靖）：
「PPM1Dホスファターゼ過剰発現癌細胞における染色体分配制御の破綻と分子基盤解明」

坂井公紀

平成25年度特別研究員奨励費（代表）：
「アミロイドの自己組織化に基づく機能化ナノワイヤーの形成制御」

坂口達也

平成25年度特別研究員奨励費（代表）：
「多量体化と配向化を基盤としたバイオミネラリゼーションによる無機ナノ材料の構造制御」

小境夕紀

平成25年度特別研究員奨励費（代表）：
「p53誘導性ホスファターゼPPM1Dによる精子形成過程M期調節機構の解明」

和田隼弥

平成25年度特別研究員奨励費（代表）：
「癌抑制タンパク質p53の高特異的・高効率な一過性ペプチド阻害剤の開発」

F. 受賞関係

Jose Isagani Belen JANAIRO

日本化学会第93春季年会（2013）学生講演賞 （2013.4.18）

「p53四量体形成ドメインとバイオミネラリゼーション配列の融合によるパラジウムナノ粒子の効果的な構造制御」

戸口侑

日本生化学会北海道支部例会 第50回記念大会 （2013.7.26）

「癌抑制タンパク質p53の変異型-正常型間で形成されるヘテロ四量体の転写活性化能」

坂口達也

平成25年度夏季日本化学会北海道支部 優秀講演賞 （2013.10.2）

「多量体型scaffoldに融合したバイオミネラリゼーションペプチドの銀粒子形成」

生　物　有　機　化　学　研　究　室

（現教員）
教　授　村上　洋太
准教授　高橋　正行
助　教　高畑　信也

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

（研究概要）
細胞内でおこる生命現象は核酸やタンパク質などの生体機能分子の複雑な相互作用ネットワークにより担われている。我々はその相互作用ネットワークを分子レベルで理解したいと考え、いくつかの生命現象に着目して解析を進めている。
【ヘテロクロマチンの形成と機能制御】 ヘテロクロマチン構造は遺伝情報発現の抑制や染色体の維持を通して細胞分化や遺伝情報維持にかかわる重要な高次クロマチン構造である。多数の因子が関与するヘテロクロマチンの形成と機能の全貌は未だ明らかではない。我々は分子遺伝学的手法や生化学的手法を用いてヘテロクロマチンに関与する様々な因子を同定しその機能を解析してきた。最近では、RNA ポリメラーゼ II が RNAi に依存したヘテロクロマチンン形成においていくつかのステップで重要な機能を果たすことを明らかにした（下図）。また、ゲノム全体で多彩な機能をもつヒストンシャペロン FACT のヘテロクロマチンでの機能を明らかにしている。さらに、ゲノム全体におけるクロマチン制御機構についても研究対象を広げつつある。
【細胞形態の変化と維持の分子機構】ミオシン II の尾部が細胞内でダイナミックな構造変化をすることで、時空間的なフィラメント形成をしていることを明らかにした。
【細胞内Ca^{2+}シグナル伝達と脱リン酸化酵素カルシニューリンの機能制御】結合タンパク質に着目し、Ca^{2+}シグナルに応じて組織特異的に働くカルシニューリンの機能解明を目指している。

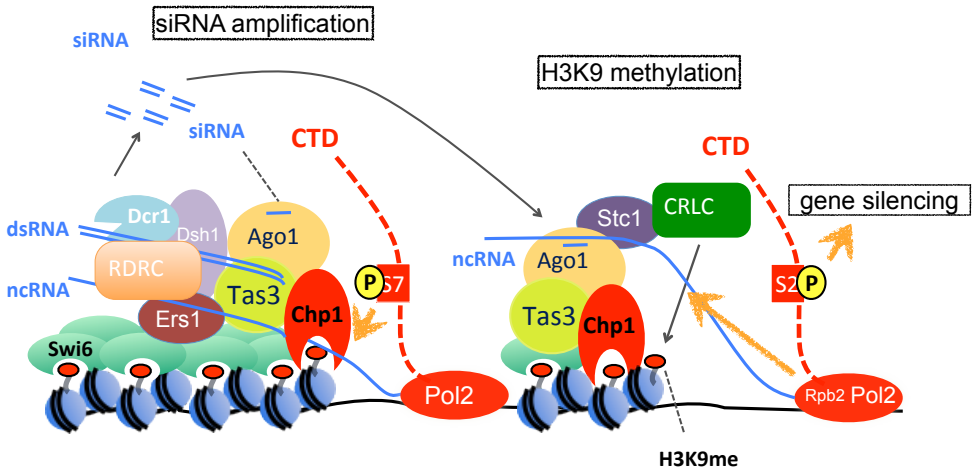


図　RNAi 依存ヘテロクロマチン形成における RNA ポリメラーゼⅡ(Pol2)の役割。Pol2 の CTD の 7 番目のセリン(S7)のリン酸化は siRNA 合成に必要な non-codingRNA (ncRNA)の Chp1 を介したクロマチン結合に必要である。２番目のサブユニット(Rpb2)はヘテロクロマチン形成のヒストン修飾であるヒストン H3 の 9 番目のリジンのメチル化のステップ、CTD の 2 番目のセリンのリン酸化はヘテロクロマチン形成後の転写抑制のステップでそれぞれ機能する。

A. 原著論文

1. Nonmuscle myosin II folds into a 10S form via two portions of tail for dynamic subcellular localization.
T. Kiboku, T. Katoh, A. Nakamura, A Kitamura, M. Kinjo, Y. Murakami and M. Takahashi
Genes Cells, Vol. 18, No. 2, 90-109 (2013).

2. Mediator Directs Co-transcriptional Heterochromatin Assembly by RNA Interference-Dependent and -Independent Pathways.
E. Oya, H. Kato, Y. Chikashige, C. Tsutsumi, Y. Hiraoka and Y. Murakami
PLoS Genet., Vol. 9, No. 8, e1003677 (2013).

3. Spt6 prevents transcription-coupled loss of posttranslationally modified histone H3.
H. Kato, K. Okazaki, T. Iida, J-I. Nakayama, Y. Murakami and T. Urano
Scientific Rep., Vol. 3, e2186 (2013).

4. A Novel Method for Purification of the Endogenously Expressed Fission Yeast Set2 Complex.
S. Suzuki, K. Nagao, C. Obuse, Y. Murakami and S. Takahata
Protein Expr. Purif., Vol. 97, 44-49 (2014).

5. A Role for FACT in Repopulation of Nucleosomes at Inducible Genes.
WP. Voth, S. Takahata, JL. Nishikawa, BM. Metcalfe, AM. Näär and DJ. Stillman
PLoS One, Vol. 9, No. 1, e84092 (2014).

6. Reconstituted Human Myosin Light Chain Phosphatase Reveals Distinct Roles of Two Inhibitory Phosphorylation Sites of the Regulatory Subunit, MYPT1.
M. Khasnis, A. Nakatomi, K Gumpper and M. Eto
Biochemistry, Vol. 53, No. 16, 2701-2709 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. Histone deacetylases govern heterochromatin in every phase.
Y. Murakami
EMBO J., Vol. 32, No. 17, 2301-2303 (2013).

D. 招待講演

1. ヒストン H2A/H2B シャペロン FACT 複合体によるヘテロクロマチンサイレンシング機構
高畑信也、千田早織、村上洋太
第 65 回日本細胞生物学会大会 (シンポジウム), 2013.6.19-21, 名古屋市.

2. Regulation of RNAi-directed heterochromatin by CTD-phosphorylation of RNA polymerase II
Takuya Kajitani, Damien Hermmand, Chikashi Obuse, Yota Murakami
7th fission yeast meeting 2013.6.24-29, London. UK.

3. Heterochromatic silencing defect in FACT mutant is concomitant with impaired H2A/H2B reorganization
Shinya Takahata
Message from Yeast to Epigenetics 2013.9.2-4, Awara, Fukui.

4. Regulation of the Calcium Signaling by Calcineurin-binding Protein
Akiko Nakatomi
The 2nd Taiwan-Japan Bilateral Conference on Protein Phosphatases, 2013.11.28-29, Zhunan, Taiwan.

5. ヘテロクロマチン形成に必要な siRNA は転写と共役して核膜近傍で合成される
梶谷卓也、川上慶、大屋恵梨子、Damien Hermmand、村上洋太
第36回日本分子生物学会年会 (ワークショップ), 2013.12.3-6, 神戸市.

6. Heterochromatic silencing defect in FACT mutant is concomitant with impaired H2A/H2B reorganization
高畑信也、千田早織、村上洋太
第36回日本分子生物学会年会 (ワークショップ), 2013.12.3-6, 神戸市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

村上　洋太

基盤研究 (A)（代表）:
「RNAi 依存性ヘテロクロマチンシステムと核膜による遺伝子発現調節機構」

新学術領域研究（代表）:
「RNA ポリメラーゼ II と RNA・クロマチンのクロストーク」

新学術領域研究（代表）:
「jmjC ドメインタンパク質 Epe1 によるゲノムワイドなヘテロクロマチン制御機構」

挑戦的萌芽研究（代表）:
「クロマチン構造にゆらぎを生み出す分子基盤の解明」

高橋　正行

基盤研究 (C)（代表）:
「２型ミオシンの双極性フィラメント形成素過程の解明」

高畑　信也

若手研究 (B)（代表）:
「ヘテロクロマチン形成･維持に果たすヒストンシャペロンの役割に関する研究」

浅沼　高寛

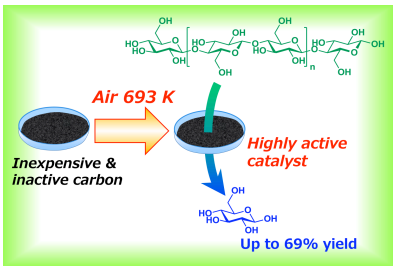
特別研究員奨励費：
「遺伝子サイレンシングにおける新規スプライシング関連因子の機能解析」

触 媒 化 学 研 究 セ ン タ ー 物 質 変 換 化 学 研 究 部 門

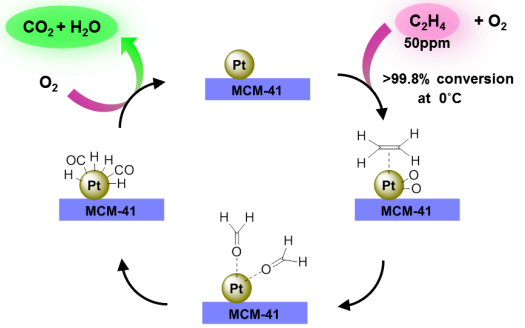
（現教員）
教　授　　福岡　淳
教　授　　西田　まゆみ
准教授　　原　賢二
助　教　　小林　広和

（研究概要）
当部門では、固体触媒を分子レベルで設計し、多様なエネルギー源・資源の利用に応用している。2013 年度の代表的成果は以下のとおり。

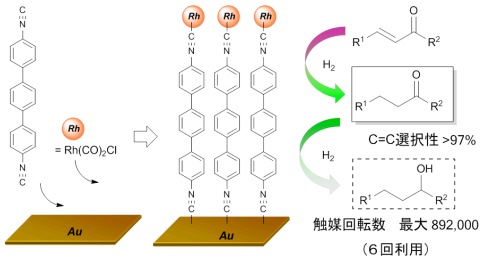
【植物バイオマスを有用化学品に変換する固体触媒の開発】
非食料の植物バイオマス（セルロース、ヘミセルロース、リグニン）を分解して、糖化合物や芳香族化合物などの有用化学品に変換する固体触媒の研究を進めている（論文 1,3,6,8-10,12,13）。本研究の中で、セルロースを単純な活性炭と混合粉砕することによって、非常に低濃度の塩酸中でグルコースを高収率で得る手法を開発した。さらに、アルカリ賦活炭がセルロースを加水分解できること、活性点が弱酸点であることを明らかにしている。また、アルカリ賦活に替わる簡便な弱酸点導入法として空気酸化を開発した。より高活性な炭素触媒の設計ならびに作用機構の解明をめざしている。



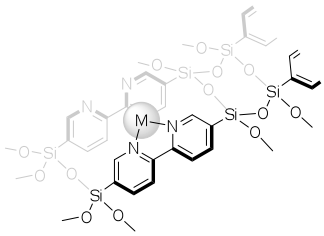
【メソポーラスシリカ担持白金触媒による微量エチレンの低温酸化除去】　メソポーラスシリカ担持白金触媒 Pt/MCM-41 が低温下において非常に高い効率でエチレンを除去することを近年見出した（論文 2）。赤外分光法を用いた検討からは一酸化炭素が反応中間体であることが示唆された。触媒の構造活性相関を検討し反応機構の解明に取り組んでいる。



【金表面上に形成したジイソシアニド金属錯体を利用した触媒設計】　金表面上に形成したジイソシアニド単分子層を介して高密度にロジウム種を固定化したところ、α,β-不飽和カルボニル化合物水素付加反応に高い触媒と回転数と繰り返し利用性を示した（論文 11）。対応する均一系触媒条件よりも高い選択性で C=C 水素化体を与えた。



【規則性メソポーラス有機シリカに固定化した金属錯体による触媒反応】　ビピリジン分子が骨格内に組み込まれた規則性メソポーラス有機シリカ上に種々の金属錯体の固定化を検討している。イリジウムを固定化した触媒は、芳香族 C-H 結合の直接ホウ素化に非常に活性を有し、高い安定性と繰り返し利用性を示した（論文 5）。



A. 原著論文

1. High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid
H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, and A. Fukuoka
ACS Catal., Vol. 3, No. 4, 581–587 (2013).

2. Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica
C. Jiang, K. Hara, and A. Fukuoka
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 24, 6265–6268 (2013).

3. Simultaneous Formation of Sorbitol and Gluconic Acid from Cellobiose Using Carbon-supported Ruthenium Catalysts
T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, and A. Fukuoka
J. Energy Chem., Vol. 22, 290–295 (2013).

4. Threefold Cross-Linked Polystyrene-Triphenylphosphane Hybrids: Mono-P-Ligating Behavior and Catalytic Applications for Aryl Chloride Cross-Coupling and C(sp^3)–H Borylation
T. Iwai, T. Harada, K. Hara, and M. Sawamura
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52, No. 47, 12322–12326 (2013).

5. A Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls
M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, and S. Inagaki
J. Am. Chem. Soc.,Vol. 136, No. 10, 4003–4011 (2014).

6. Control of Selectivity, Activity and Durability of Simple Supported Nickel Catalysts for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose
H. Kobayashi, Y. Hosaka, K. Hara, B. Feng, Y. Hirosaki, and A. Fukuoka
Green Chem., Vol. 16, No. 2, 637–644 (2014).

7. Probing Plasmonic Effects on the Raman Activity of Ag Nanoparticle-Based Nanostructures through Terphenyl Diisocyanide Adsorption
G. Baraldi, E. Lopez-Tobar, K. Hara, S. Sanchez-Cortes, and J. Gonzalo
J. Phys. Chem. C, Vol. 118, No. 9, 4680–4686 (2014).

8. Aqueous-phase Hydrodeoxygenation of 4-Propylphenol as a Lignin Model to *n*-Propylbenzene over Re-Ni/ZrO_2 Catalysts
B. Feng, H. Kobayashi, H. Ohta, and A. Fukuoka
J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 388–389, 41–46 (2014).

9. Production of Sugar Alcohols from Real Biomass by Supported Platinum Catalyst
H. Kobayashi, Y. Yamakoshi, Y. Hosaka, M. Yabushita, and A. Fukuoka
Catal. Today, Vol. 226, 204–209 (2014).

10. Kinetic Study of Catalytic Conversion of Cellulose to Sugar Alcohols under Low-Pressure Hydrogen
T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, and A. Fukuoka
ChemCatChem, Vol. 6, No. 1, 230–236 (2014).

11. High Density Monolayer of Diisocyanide on Gold Surface as a Platform of Supported Rh-catalyst for Selective 1,4-Hydrogenation of α,β-Unsaturated Carbonyl Compounds
S. Jagtap, Y. Kaji, A. Fukuoka, and K. Hara
Chem. Commun., Vol. 50, No. 39, 5046–5048 (2014).

12. Transfer Hydrogenation of Cellulose-based Oligomers over Carbon-supported Ruthenium Catalyst in a Fixed-bed Reactor
A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Tanksale, A. Fukuoka, and J. Beltramini
ChemCatChem, Vol. 6, No. 5, 1349–1356 (2014).

13. Entropically Favored Adsorption of Cellulosic Molecules onto Carbon Materials through Hydrophobic Functionalities
M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, and A. Fukuoka
ChemSusChem, Vol. 7, No. 5, 1443–1450 (2014).

14. 金属酸化物によるデカメチルシクロペンタシロキサンの除去
菅野周一、川嵜　透、松原宏文、原　賢二、福岡　淳
化学工学論文集, Vol. 40, No. 2, 104–111 (2014).

15. Scalable and Template-free Production of Mesoporous Calcium Carbonate and its Potential to Formaldehyde Adsorbent
S. Yamanaka , T. Oiso, Y. Kurahashi, H. Abe, K. Hara, T. Fujimoto, and Y. Kuga
J. Nanopart. Res., Vol. 16, 2266 (2014).

B.　総説・解説・その他

1. Synthesis and Utilisation of Sugar Compounds Derived from Lignocellulosic Biomass
H. Kobayashi and A. Fukuoka
Green Chem., Vol. 15, No. 7, pp. 1740–1763 (2013).

2. ソルビトールからの有用化学品の合成
小林　広和
触媒, Vol. 55, No. 1, pp. 51 (2013).

3. 活性炭を用いた非可食バイオマスの高効率糖化
福岡　淳、小林　広和、藪下　瑞帆
クリーンエネルギー, Vol. 22, No. 8, pp. 45–48 (2013).

4. 担持金属触媒を用いた草本系バイオマスからの糖アルコールの製造
山越　幸康、北口　敏弘、上出　光志、小林　広和、福岡　淳
北海道立総合研究機構工業試験場報告, Vol. 312, pp. 25–29 (2013).

5. 微量のエチレンを低温で除去する触媒
原　賢二，福岡　淳
化学と生物, Vol. 52, No. 4, pp. 208–209 (2014).

6. Catalytic Transformation of Cellulose into Platform Chemicals
M. Yabushita, H. Kobayashi, and A. Fukuoka
Appl. Catal. B: Environ., Vol. 145, pp. 1–9 (2014).

C. 著書

1. Current Catalytic Processes for Biomass Conversion
H. Kobayashi and A. Fukuoka
New and Future Developments in Catalysis, pp. 29–52, Elsevier, Amsterdam (2013).

2. 触媒・吸着技術－概論
福岡　淳
第７版化学便覧応用化学編Ⅰ、日本化学会編、pp. 357–358、丸善、東京(2014).

3. バイオマス利用技術－バイオマスの化学的糖化技術－化学触媒糖化技術
福岡　淳
第７版化学便覧応用化学編Ⅱ、日本化学会編、pp. 1626–1627、丸善、東京(2014).

4. 金属錯体単分子層の高密度化・構築と新規触媒反応場としての応用
原　賢二
触媒の設計・反応制御事例集、pp72–79、技術情報協会、東京(2013).

D. 招待講演

1. Catalysis of Activated Carbons for Hydrolysis of Cellulose
Hirokazu Kobayashi and Atsushi Fukuoka
Energy Biosciences Institute Seminar, 2013.5.8, University of California, Berkeley, USA.

2. Depolymerization of Cellulose catalyzed by Activated Carbons
Atsushi Fukuoka
Post-symposium of ABC-7, International Workshop on Green and Sustainable Chemistry, 2013.5.16, Tokyo.

3. Conversion of Cellulosic Biomass into Chemicals by Heterogeneous Catalysts
Atsushi Fukuoka
23rd North American Catalysis Society Meeting, 2013.6.3, Louisville, USA.

4. 規整表面上での金属錯体の高密度固定化による新規触媒の開発
原　賢二
触媒学会千葉地区講演会「高付加価値生成物合成に向けた新規触媒の開発」, 2013.6.14, 千葉市.

5. Densely Packed Monolayer of Metal-Diisocyanide on Gold Surface; Preparation and Application in Catalysis
Kenji Hara
Collaborative Conference on 3D & Materials Research 2013, 2013.6.26, Jeju, Korea.

6. 高度設計触媒によるバイオマス変換
福岡　淳
第44回触媒サマーセミナー, 2013.8.1, 箱根町.

7. Conversion of Cellulose into Chemicals by Heterogeneous Catalysis
Atsushi Fukuoka
The 15th Asian Chemical Congress, 2013.8.20, Singapore.

8. 固体触媒による難分解性糖高分子からの基幹化学品合成
小林　広和、福岡　淳
2013年度 北海道高分子若手研究会, 2013.8.31, 札幌市.

9. Densely Packed Monolayer of Metal Complex on Gold Surface: Application in Selective Catalysis
Kenji Hara
MANA Seminar, 2013.9.02, Tsukuba.

10. Depolymerization of Cellulose by Activated Carbon
Atsushi Fukuoka
2nd International Congress on Catalysis for Biorefineries, 2013.9.24, Dalian, China.

11. Biomass Conversion into Platform Chemicals by Heterogeneous Catalysts
Atsushi Fukuoka
The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), 2013.10.13, Taipei, Taiwan.

12. Unique Oxidation of Ethylene by Platinum/Mesoporous Silica Catalysts
Atsushi Fukuoka
*Semina*r, 2013.10.17,National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

13. 炭素系触媒によるセルロース分解
福岡　淳
（社）新化学技術推進協会エネルギー・資源技術部会バイオマス分科会講演会, 2013.11.18, 札幌市.

14. Biomass Conversion into Platform Chemicals by Heterogeneous Catalysts
Atsushi Fukuoka
Seminar, 2013.11.26, Praj Industries Limited, Pune, India.

15. Depolymerization of Cellulosic Biomass by Activated Carbons
Atsushi Fukuoka
International Conference on Advances in Biotechnology & Bioinformatics & X Convention of The Biotech Research Society (ICAAB-2013), 2013.11.27, Pune, India.

16. Depolymerization of cellulosic biomass by heterogeneous catalysts
Atsushi Fukuoka
Seminar, 2013.11.30, Institute of Chemical Technology, Mumbai, India.

17. Synthesis of Sugar Compounds from Cellulose over Heterogeneous Catalysts
Hirokazu Kobayashi and Atsushi Fukuoka
The 3rd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014.1.11, Fukuoka.

18. 不均一系触媒によるバイオマス変換
福岡　淳
第23回グリーンケミストリーフォーラム, 2014.3.28, 名古屋市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

福岡　淳

科学技術振興機構　ALCA（代表）:
「炭素系触媒によるリグノセルロース分解」

新エネルギー・産業技術総合開発機構　課題設定型産業技術開発費助成事業（代表）:
「非白金酸化物触媒の構造制御と作用機構に関する研究開発」

日本学術振興会　二国間交流事業共同研究・セミナー（代表）:
「触媒によるバイオマス由来糖から再生可能化学品への変換反応」

原　賢二

新学術領域研究公募研究（代表）:
「金属錯体の精密二次元集積による新規触媒機能の創出」

戦略的創造研究推進事業 (先導的物質変換領域ACT-C) （分担）（代表：稲垣　伸二）:
「メソポーラス有機シリカを利用した生体模倣触媒に関する研究」

新学術領域研究計画研究（分担）（代表：高草木　達）:
「規整ナノ反応場の構築と新しい触媒機能の創出」

小林　広和

若手研究 (B)（代表）:
「炭素触媒による植物バイオマスの有用化学品への変換」

F.　受賞関係

小林　広和

Chinese Journal of Catalysis Best Poster Award (2013.9.25)
「Selective synthesis of sorbitan from sorbitol over sulfated zirconia catalyst」

江　川霞

16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis Poster Award (2013.8.8)

「Oxidation of Ethylene over Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica」

藪下　瑞帆

Chinese Journal of Catalysis Best Poster Award (2013.9.25)

「Selective production of oligosaccharides and glucose from cellulose by carbon-based catalysts」

海木　寛之

第53回オーロラセミナー　優秀ポスター賞　(2013.7.21)

「空気酸化処理した炭素触媒によるセルロース加水分解」

触媒化学研究センター　集合機能化学研究部門

（現教員）
教　授　　中野　環
准教授　　小山　靖人

（研究概要）

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

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

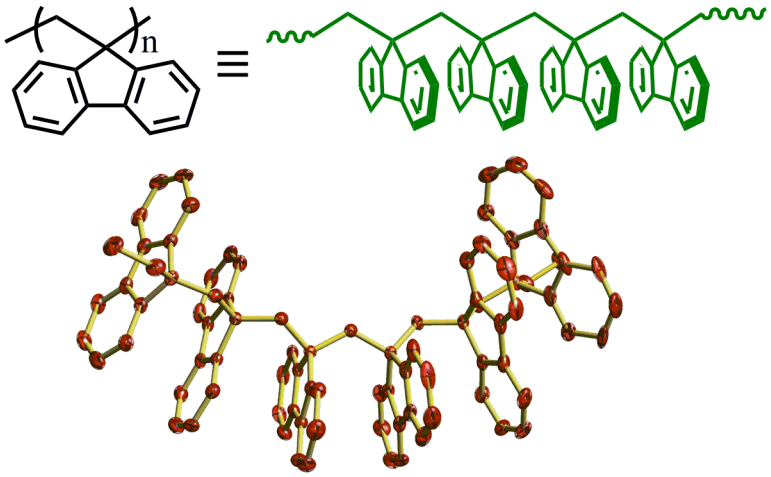


Figure 1. Structure of poly(dibenzofulvene),
the first π-stacked vinyl polymer.

A. 原著論文

1. Molecular Mechanism of Polyacrylate Helix Sense Switching across Its Free Energy Landscape
A. Pietropaolo, T. Nakano
J. Am. Chem. Soc.,Vol. 135, 5509–5512 (2013).

2. Gigantic chiroptical enhancements in polyfluorene copolymers bearing bulky neomenthyl groups: importance of alternating sequences of chiral and achiral fluorine units
K. Watanabe, Y. Koyama, N. Suzuki, M. Fujiki, T. Nakano
Polym. Commun., Vol. 5, 712–717 (2014).

3. Photo-induced helix-helix transition of a polystyrene derivative
Y. Wang, T. Sakamoto, Y. Koyama, Y. Takanashi, J. Kumaki, J. Cui, X. Wan, T. Nakano
Polym. Chem., Vol. 5, 718–721 (2014).

4. Fluorescence Control of Boron Enaminoketonate Using A Rotaxane Shuttle
Y. Koyama, T. Matsumura, T. Yui, O. Ishitani, T. Takata
Org. Lett. Vol. 15, 4686–4689 (2013).

5. Stimuli-Degradable Cross-Linked Polymers Synthesized by Radical Polymerization Using A Size-Complementary [3]Rotaxane Cross-Linker
K. Iijima, Y. Kohsaka, Y. Koyama, K. Nakazono, S. Uchida, S. Asai, T. Takata
Polym. J. Vol. 46, 67–72 (2014). [Selected as a Cover Art Picture]

6. Click Annulation of Pseudo[2]rotaxane to [2]Catenane Exploiting Homoditopic Nitrile *N*-Oxide
T. Yui, Y. Koyama, T. Matsumura, T. Takata
Org. Lett. Vol. 15, 4438–4441 (2013).

7. Polymer nitrile *N*-oxides directed toward catalyst- and solvent-free click grafting
C.-G. Wang, Y. Koyama, M. Yonekawa, S. Uchida, T. Takata
Chem. Commun. Vol. 49, 7723–7725 (2013).

8. 9,9-Diaryl-4,5-diazafluorene-based Cardo polymer; Synthesis and characteristic properties
H. Okuda, Y. Koyama, T. Kojima, T. Takata
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Vol. 51, 4541–4549 (2013).

9. Catalyst-free click cascade functionalization of unsaturated-bond-containing polymers using masked-ketene-tethering nitrile *N*-oxide
S. Cheawchan, Y. Koyama, S. Uchida, T. Takata
Polymer, Vol. 54, 4501–4510 (2013).

10. Polyester-Containing α-Cyclodextrin-Based Polyrotaxane: Synthesis by Living Ring-Opening Polymerization, Polypseudorotaxanation, and End Capping Using Nitrile *N*-Oxide
H. Iguchi, S. Uchida, Y. Koyama, T. Takata
ACS Macro Lett. Vol. 2, 527–530 (2013).

11. Exach helical polymer synthesis by directionally fixed connection of a C_2-chiral

9,9'-spirobifluorene unit with a C_2- or C_s-symmetric unit
R. Seto, Y. Koyama, K. Xu, S. Kawauchi, T. Takata
Chem. Commun. Vol. 49, 5486–5488 (2013).

12. Macromolecular [2]Rotaxane: Effective Synthesis and Characterization
D. Aoki, S. Uchida, K. Nakazono, Y. Koyama, T. Takata
ACS Macro Lett. Vol. 2, 461–465 (2013).

C. 著書

1. Synthesis and Properties of π-Stacked Vinyl Polymers
T. Nakano
π-Stacked Polymers and Molecules, Ed. T. Nakano, pp. 1–49.
Tokyo: Springer (2014)

D. 招待講演

1. Synthesis and Structure of CPL-Emitting Chiral Polymers
T. Nakano, K. Watanabe, Y. Koyama
The collaborative conference on Materials Research (CCMR) 2013, June 28, 2013, Jeju, South Korea.

2. Synthesis and properties of circularly polarized light emitting polymers
T. Nakano, K. Watanabe, Y. Wang, Y. Koyama
12th International conference on polymers for advanced technologies (PAT) 2013, October 1, 2013, Berlin, Germany.

3. Polymer Chirality in Excited States
T. Nakano
Special Lecture at National Cheng Kung University, November 28, 2013, Tainan, Taiwan.

4. Chirality of Polymers in Excited States
T. Nakano
The 3rd International Conference on the MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis "Synergy of Theory and Molecular Transformation", January 10, 2014, Fukuoka.

5. Efficient Polymer Reaction Using Macrocycle Catalyst as a Result of Wheel Translation along the Polymer Axle
Y. Koyama
Joint Symposium of PCOSS, Xiamen Univ. and CRC, Hokkaido Univ., May 9, 2013, Sapporo.

6. ニトリルオキシドを用いる高分子連結法と連結点の機能化法の開発
小山靖人
新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」第１回若手シンポジウム, October 10, 2013, 湯河原.

7. マクロサイクル触媒システム：輪成分の移動に伴う高分子軸上での効率的な触媒反応
小山靖人, 長嶋将毅, 川崎あゆみ, 宮川賀仁, 高田十志和
第４回統合物質シンポジウム, October 31, 2013, 札幌.

8. ロタキサン連結点を持つ超分子ポリマーの創製と応用
小山靖人
若手研究者のための有機化学札幌セミナー, December 4, 2013, 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

小山靖人

若手研究(A)（代表）:
「空間結合の特性を利用するメカノクロミックエラストマーの創製」

先導的物質変換領域（JST ACT-Cプログラム）「低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」（分担、代表：高田十志和）:
「インターロック触媒を用いる高選択的高効率物質変換」

新学術領域研究（公募研究）（代表）:
「円偏光発光性材料に向けた蛍光性ラセンポリマーの合成と特性評価」

F. 受賞関係

小山　靖人

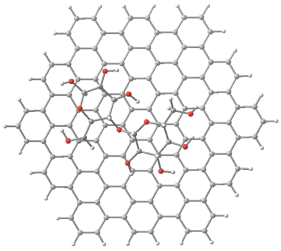
「元素ブロック高分子材料の創出」第 1 回若手シンポジウム優秀講演賞 (2013.10.10)
「ニトリルオキシドを用いる高分子連結法と連結点の機能化法の開発」

触媒化学研究センター　触媒理論化学研究部門

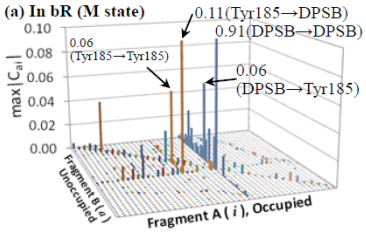
（現教員）
教　授　　長谷川　淳也
准教授　　中山　哲　　（平成 25 年 7 月着任）
特任助教　中谷　直輝　（平成 25 年 10 月着任）

（研究概要）
電子状態、分子構造、動力学など多元的な複雑性に由来する触媒原理を明らかにするために、複雑な電子構造を高い精度で記述する電子理論、複雑な構造を持つ分子系を計算するための QM/MM 法、化学反応の動態を明らかにする AIMD 法、熱的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。2013 年は中山哲准教授、中谷直輝特任助教が加わり、より多面的な理論研究が可能となった。2013 年度の主な成果は以下のとおりである。

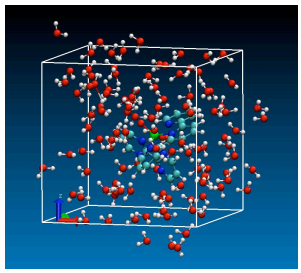
【炭素触媒表面における糖の吸着構造】
セルロースを分解してグルコースを得る炭素触媒が触媒センター・福岡らにより開発された。本研究では、炭素触媒上における糖の吸着構造を明らかにするために密度汎関数計算を行った。その結果、糖は触媒の表面に吸着する方が、側面での吸着より、エネルギー的に安定であることが示された。また、糖の C–H 基が炭素六員環の中心に位置し、CH–π 相互作用により安定化に寄与することが明らかになった（論文 19）。



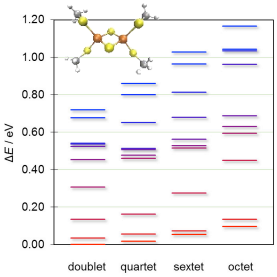
【凝集系における分子の励起状態を計算する手法の開発】
蛋白質や溶液中における分子の励起状態を計算するモデルと計算プログラムを開発した。局在化軌道を用いた解析結果に基づいて波動関数の構造を設計することで、簡素かつ本質的な波動関数を構築することに成功し、幾つかのソルバトクロミズム系に応用した（論文 7）。



【第一原理シミュレーションによる光化学反応】
高精度電子状態計算を基にした励起状態分子動力学法の手法開発と様々な分子系への応用計算を行った。QM/MM 法によるプログラム開発も行い、溶液内光化学反応へと展開した。具体的には DNA/RNA 塩基の超高速無輻射失活過程や鉄錯体による光水素発生触媒の反応メカニズム解明を行った。（論文 5,12）



【強相関系の励起状態】
密度行列繰込み群（DMRG）に基づいて、長鎖共役分子や遷移金属錯体などの強相関系の励起状態を正しく取り扱うための計算手法の開発を行った。Fe-S クラスターの励起状態への応用では、さまざまなスピン状態に対して、基底状態と擬縮退する励起状態を正しく計算可能であることが示された。（論文 9,15）



A. 原著論文

1. Theoretical Investigation of the β Value of the Phenylene and Phenylene Ethynylene Units by Evaluating Exchange Interaction between Organic Radicals
S. Nishizawa, J. Hasegawa, and K. Matsuda
Chem. Phys. Lett., Vol.555, 187-190 (2013).

2. A Multireference Perturbation Study of the NN Stretching Frequency of *trans*-Azobenzene in nπ* Excitation and an Implication for the Photoisomerization Mechanism
Y. Harabuchi, M. Ishii, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol.138, 064305-1-7 (2013).

3. Excitation Energy Transfer in GFP-X-CFP Model Peptides (X=amino acids): Direct vs. Through-bridge Energy Transfers
T. Kawatsu and J. Hasegawa
Intern. J. Quantum. Chem., Vol.113, No.4, 563-568 (2013).

4. Absorption Spectra of Na Atoms in Dense He
N. F. Allard, A. Nakayama, F. Spiegelman, J. F. Kielkopf, and F. Stienkemeier
Euro. Phys. J. D, Vol.67, 52-1-8 (2013).

5. Nonprecious-Metal-Assisted Photochemical Hydrogen Production from *ortho*-Phenylenediamine
T. Matsumoto, H. -C Chang, M. Wakizaka, S. Ueno, A. Kobayashi, A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Kato
J. Am. Chem. Soc., Vol.135, No.23, 8646-8654 (2013).

6. Efficient Tree Tensor Network States (TTNS) for Quantum Chemistry: Generalization of the Density Matrix Renormalization Group Algorithm
N. Nakatani and G. K.-L. Chan
J. Chem. Phys., Vol.138, No.13, 134113-1-14 (2013).

7. Fragment-Based Configuration Interaction Wave Function to Calculate Environmental Effect on Excited States in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
Chem. Phys. Lett., Vol.571, 77-81 (2013).

8. Photophysics of Cytosine Tautomers: New Insights into the Nonradiative Decay Mechanisms from MS-CASPT2 Potential Energy Calculations and Excited-State Molecular Dynamics Simulations
A. Nakayama, Y. Harabuchi, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol.15, 12322-12339 (2013).

9. Thouless Theorem for Matrix Product States and Subsequent Post Density Matrix Renormalization Group Methods
S. Wouters, N. Nakatani, D. V. Neck, G. K.-L. Chan
Phys. Rev. B., Vol.88, 075122-1-14 (2013).

10. Functionalization of Monolayer h-BN by a Metal Support for the Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol.117, No.41, 21359-21370 (2013).

11. Theoretical Investigation of the β Value of the π-Conjugated Molecular Wires by Evaluating Exchange Interaction between Organic Radicals
S. Nishizawa, J. Hasegawa, K. Matsuda
J. Phys. Chem. C, Vol.117, No.49, 26280-26286 (2013).

12. Solvent Effects on the Ultrafast Nonradiative Deactivation Mechanisms of Thymine in Aqueous Solution: Excited-state QM/MM Molecular Dynamics Simulations
A. Nakayama, G. Arai, S. Yamazaki, and T. Taketsugu
J. Chem. Phys., Vol.139, 214304-1-11 (2013).

13. Theoretical Predictions for Hexagonal BN Based Nanomaterials as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, 2809-2820 (2013).

14. Vibrational Shifts of HXeCl in Matrix Environments
K. Niimi, A. Nakayama, Y. Ono, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. A, Vol.118, No.2, 380-387 (2014).

15. Linear Response Theory for the Density Matrix Renormalization Group: Efficient Algorithms for Strongly Correlated Excited States
N. Nakatani, S. Wouters, D. V. Neck, and G. K.-L. Chan
J. Chem. Phys., Vol.140, 024108-1-12 (2014).

16. Investigation on CD Inversion at Visible Region Caused by a Tilt of π-Conjugated Substituent: Theoretical and Experimental Approaches by Using Asymmetric Framework of Diarylethene Annulated Isomer
T. Hirose, Y. Inoue, J. Hasegawa, K. Higashiguchi, and K. Matsuda
J. Phys. Chem. A, Vol.118, No.6, 1084-1093 (2014).

17. Theoretical Investigation of the Dependence of Exchange Interaction on Dihedral Angle between Two Aromatic Rings in the Wire Unit
S. Nishizawa, J. Hasegawa, and K. Matsuda
Chem. Lett., Vol.43, No.4, 530-532(2014).

18. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Top. Catal., Vol.57, No.10-13, 1032-1041 (2014).

19. Entropically Favored Adsorption of Cellulosic Molecules onto Carbon Materials through Hydrophobic Functionalities
M. Yabushita, H. Kobayashi, J. Hasegawa, K. Hara, and A.Fukuoka
ChemSusChem, Vol.7, No.5, 1443-1450 (2014).

20. Boron Nitride Nanosheet on Gold as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction - Theoretical Suggestion and Experimental Proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, and T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc., Vol.136, No.18, 6542-6545 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. マルチスケール・モデルによる複雑分子系の計算化学
長谷川　淳也
化学, 化学同人 編, Vol. 68, No. 12, pp. 12–16 (2013).

D. 招待講演

1. Computational Chemistry for Complex Systems: Environmental Effect in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
The Fourth Joint Symposium of PCOSS-CRC, 2013.5.9, Hokkaido University, Sapporo.

2. 複雑分子系への理論化学によるアプローチ
長谷川　淳也
第53回オーロラセミナー, 2013.7.21-22, ホテル花神楽、東神楽町.

3. Electrostatic and Quantum Mechanical Molecular Interactions Controlling Excitation Energies of Chromophore in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
The 15-th Asian Chemical Congress Singapore, 2013.8.20-23, Singapore.

4. 複雑系の電子状態計算・励起状態解析 触媒への適用に向けて
長谷川淳也
第112回触媒討論会, 2013.9.18-20, 秋田大学, 秋田市.

5. Tree Tensor Network States (TTNS) and Post-DMRG Theory for Quantum Chemistry: Generalization of the DMRG Algorithm
N. Nakatani
CMSI International Satellite Meeting 2013 in Kobe, 2013.10.6-18, RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Kobe.

6. 凝集系における分子の励起状態
長谷川　淳也
第36回溶液化学シンポジウム・プレシンポジウム, 2013.10.8, 北海道大学, 札幌市.

7. Tree Tensor Network States (TTNS) and Post-DMRG Theory for Quantum Chemistry: Generalization of the DMRG Algorithm
N. Nakatani
CMSI International Symposium 2013, 2013.10.21-22, Ito International Research Center, Tokyo.

8. Molecular Excited States in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013.12.2-6, Todai-ji Culture Center, Nara.

9. Post-Density Matrix Renormalization Group Theory: Linear Response Theory and More
N. Nakatani
Taipei Tensor Network Workshop 2013, 2013.12.2-5, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

11. Excited States of Molecules in Proteins and Solutions
J. Hasegawa
CRC-EC Joint International Symposium on Chemical Theory for Complex Systems, 2014.1.9-10, Emory University, Atlanta, U.S.A.

12. Photophysics of Pyrimidine Nucleobases
A. Nakayama
CRC-EC Joint International Symposium on Chemical Theory for Complex Systems, 2014.1.9-10, Emory University, Atlanta, U.S.A.

13. 量子シミュレーションによる原子核・電子の複合系ダイナミクス
中山哲
日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演, 2014.1.29, 北海道大学, 札幌市.

14. Molecular Excited States in Proteins and Solutions: a Theoretical Study on Molecular Interactions
J. Hasegawa
Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation, 2014.3-10-11, Hiroshima University, Hiroshima.

15. Excited States and Molecular Interactions in Photofunctional Proteins
J. Hasegawa
Ultrafast Processes in Proteins: Theory and Experiment, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2014.3.16-20, Dallas convention center, Dallas, U.S.A.

16. 第一原理シミュレーションによる溶液内光化学反応と自由エネルギー解析
中山哲
日本化学会第94春季年会, 2014.3.27, 名古屋大学, 名古屋市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

長谷川　淳也
基盤研究(B)（代表）:
「凝集系の励起状態を記述する波動関数理論と量子的分子力場の構築」

JST戦略的創造研究推進事業 CREST（分担）（代表：中井　浩巳）：
「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」

JST先端的低炭素化技術開発 ALCA（分担）（代表：福岡　淳）：
「炭素系触媒によるリグノセルロース分解」

F. 受賞関係

中山　哲
平成２５年度「日本化学会北海道支部奨励賞」(2014.1.29)
「量子シミュレーションによる原子核・電子の複合系ダイナミクス」

電子科学研究所　生体分子デバイス研究分野

（現教員）

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

（研究概要）

タンパク質、核酸、脂質、糖などが高度な分子認識と自己集合によって分子集合体システムを構築することで、生物は効率の良いエネルギー変換や物質生産、情報変換を可能にしている。本研究分野ではこのような分子集合体の持つ機能とナノテクノロジーとを融合することで、電子デバイスからバイオに至る幅広い分野をターゲットとした分子素子や機能性材料の構築を目指した研究を行っている。本年度は金属ナノ粒子の集合化を駆使した機能性ナノマテリアルの開発とタンパク質の自己組織化によるバイオ分子素子の開発の２点を中心に研究を推進した。①金や銀のナノ粒子は光によって励起され、蛍光やラマン散乱の増強・光触媒活性などを示すため有用な材料として注目されている。本年度は、DNA を鋳型とすることで、塩化銀に紫外光を照射するだけで簡便にサイズが制御された銀ナノ粒子を作製する手法を開発した。この銀ナノ粒子は、細胞内へ導入しても安定して蛍光を発し続け、またラマン散乱の増強にも有効であることを見出した（Fig.1）。また、表面に存在する DNA のハイブリダイゼーションにより集合体の作製にも成功した(Fig.2)。②タンパク質の自己組織化によって形成されるウイルスカプセルは細胞への高い導入効率と血中分散性から、薬物輸送のキャリアとして期待されている。本年度は、ウイルスカプセルが有するナノサイズの孔に着目し、内部空間を酵素反応の場としたターゲット RNA の分解デバイスを作製した。RNase H を内包したウイルスカプセルを大腸菌内で作製し、精製した後、チオール反応性基を有するプローブ DNA をカプセルの内壁に固定化した。内部に導入した RNase H や DNA は外部の酵素（プロテアーゼや DNase）から隔離されているため保護された状態にありながらも、ターゲット RNA はナノ孔を通り内部空間にアクセスして DNA とハイブリした後 RNase H で分解されることが確認できた(Fig.3)。新規な核酸医薬として期待される。

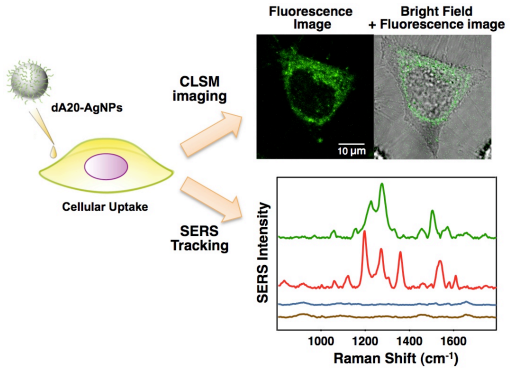


Fig. 1 Fluorescence images (upper) and SERS signals (lower) with AgNPs in a culture cell

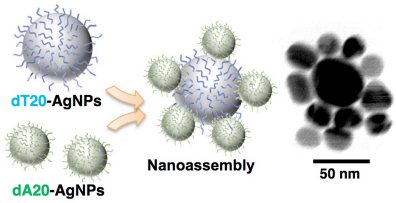


Fig. 2 Schematic illustration and TEM image of nanoassembly on AgNPs prepared with dA20 and dT20

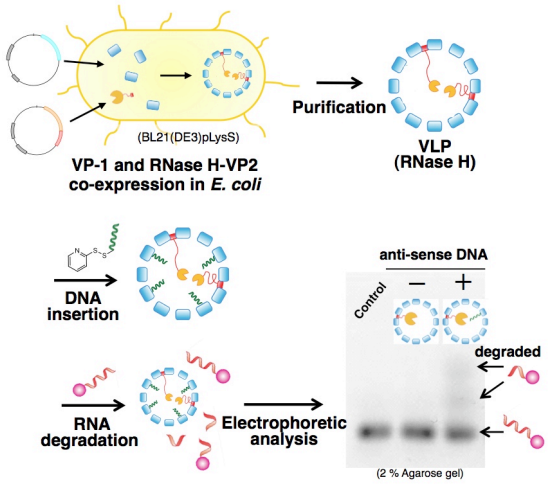


Fig. 3 Schematic illustraion of preparetion of Virus like particles including RNase H and probe DNA and electrophoretic results of degradation of target RNAs

A. 原著論文

1. Sub-100 nm Gold Nanoparticle Vesicles as a Drug Delivery Carrier enabling Rapid Drug Release upon Light Irradiation
K. Niikura, N. Iyo, Y. Matsuo, H. Mitomo, and K. Ijiro
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 5 (9), 3900-3907 (2013).

2. Gold Nanoparticles as a Vaccine Platform: Influence of Size and Shape on Immunological Responses in Vitro and in Vivo
K. Niikura, T. Matsunaga, T. Suzuki, S. Kobayashi, H. Yamaguchi, Y. Orba, A. Kawaguchi, H. Hasegawa, K. Kajino, T. Ninomiya, K. Ijiro, and H. Sawa
ACS Nano, Vol. 7 (5), 3926–3938 (2013).

3. Enhanced Photon Extraction from a Quantum Dot Induced by a Silver Microcolumnar Photon Reflector
H. Kumano, H. Nakajima, H. Iijima, S. Odashima, Y. Matsuo, K. Ijiro, and I. Suemune
Appl. Phys. Express, Vol. 6 (6), 062801 (2013).

4. 塩基配列選択的な金属化によるナノギャップ構造形成に向けた鋳型 DNA の作製
三友　秀之・渡辺　雪江・松尾　保孝・新倉　謙一・居城　邦治
高分子論文集, Vol. 70(7), 337-340 (2013).

5. DNA-templated plasmonic Ag/AgCl nanostructures for molecular selective photocatalysis and photocatalytic inactivation of cancer cells
G. Wang, H. Mitomo, Y. Matsuo, N. Shimamoto, K. Niikura, and K. Ijiro
Journal of Materials Chemistry B, 1, 5899-5907 (2013).

6. Cysteine Residues in the Major Capsid Protein, Vp1, of the JC Virus Are Important for Protein Stability and Oligomer Formation
S. Kobayashi, T. Suzuki, M. Igarashi, Y. Orba, N. Ohtake, K. Nagakawa, K. Niikura, T. Kimura, H. Kasamatsu, and H. Sawa
PLOS ONE, 2013, 8(10), e76668 (2013).

7. Water transport mechanism through open capillaries analyzed by direct surface modifications on biological surfaces
D. Ishii, H. Horiguchi, Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijiro, K. Tsujii, T. Shimozawa, T. Hariyama, and M. Shimomura
Scientific Reports, 3, 3024 (2013).

8. Enhanced Cellular Uptake of Amphiphilic Gold Nanoparticles with Ester Functionality
K. Kobayashi, K. Niikura, C. Takeuchi, S. Sekiguchi, T. Ninomiya, K. Hagiwara, H. Mitomo, Y. Ito, Y. Osada, and K. Ijiro
Chem. Commun., 50, 1265-1267 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 生物に学ぶ動的に色を変えるナノ構造材料
三友　秀之・居城　邦治
工業材料, Vol. 61 (11), 40–43 (2013).

D. 招待講演

1. Nanoparticle vesicles: preparation and applications in biosensing and drug delivery
Kuniharu Ijiro
Discussion Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials, 2013.5.29-6.1, Glasgow, UK.

2. Nanoparticle Vesicles toward Biosensing and Drug Carrier
Kuniharu Ijiro
1st Conference of JSPS Core to Core Program, 2013.6.15-20, Leuven, Belgium.

3. Nanoparticle Vesicles toward Biosensing and Drug Carrier
Kuniharu Ijiro
Synthetic Biology Meeting, 2013.7.7-10, Newcastle, UK.

4. Self-assembled nanoparticle vesicles for optical and bio applications
Kuniharu Ijiro
SPIE Optics + Photonics 2013 Conference, 2013.8.25-29, San Diego, USA

6. Nanoparticle Vesicles towards Surface-Enhanced Raman Scattering and Drug Carrier
Kuniharu Ijiro, Naoki Iyo, Yasutaka Matsuo, Hideyuki Mitomo, Kenichi Niikura
IUPAC 9th International Conferennce on Novel Materials and their Synthesis (NMS-IX) & 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII), 2013-10-17-22, Shanghai China

7. Dynamic Control of the Distance between Metal Nanostructures by using Polymer Network
Hideyuki Mitomo, Kenta Horie, Naonobu Shimamoto, Yasutaka Matsuo, Kenichi Niikura, Kuniharu Ijiro
The 14th RIES-HOKUDAI International Symposium, 2013.12.11-12, Hokkaido.

8. Preparation of Nanoparticle Vesicles and Those Optical and Bio-Applications
Kuniharu Ijiro
2013 SNU-HU Chemistry Symposium on "The Present Chemistry at SNU and HU", 2013.12.13, Seoul, Korea

9. ナノ粒子のバイオ応用を目指した粒子表面分子設計
新倉　謙一
岐阜大学生命工学特論　公開セミナー, 2014.1.9, 岐阜市.

10. Fabrication of Enzyme-encapsulated Virus-like Particles as Nanoreactor in Cells
Kenichi Niikura, Hideyuki Mitomo, Kuniharu Ijiro
The 17th SANKEN International Symposium, 2014.1.21, 吹田市.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

居城　邦治

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

新倉　謙一

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

松尾　保孝

新学術領域研究（分担）:
「生物規範階層ダイナミクス」

三友　秀之

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

ノーステック財団「研究シーズ発掘（札幌フードタレント）補助金」（代表）:
「毒素およびウィルスの高感度検出法の開発」

王　国慶

特別研究員奨励費（代表）:
「DNAを用いた金ナノ粒子の3D規則配列とファノ共鳴効果」

F.　受賞関係

飯田　良

2013年度北海道高分子若手研究会　最優秀ポスター賞　(2013.8.30-31)
「親水/疎水表面を持つヤヌス型金ナノ粒子の作製と水中での集合体形成」

The 14th RIES-Hokudai international Symposium, Best Poster Award (2013.12.11-12)
Fabrication of Amphiphilic Janus Gold Nanoparticles and their Self-Assembly in Water

電子科学研究所　光電子ナノ材料研究分野

（現教員）
教　授　　西井　準治
准教授　　海住　英生

（研究概要）

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

最近、私たちは、$Fe_{52}Al_{48}$ 合金表面にナノ秒パルスレーザーを照射すると、その表面形態と磁気特性が変化することを発見しました(本学渡辺精一教授との共同研究)。Fig. 1(a)はレーザー照射前と後の走査型電子顕微鏡(SEM)写真です。レーザー照射前では表面が平坦であることに対し、レーザー照射後では(111)面の[110]方向に沿って、ストライプが形成されることがわかります。Fig. 1(b)はレーザー照射前と後の表面磁化曲線です。レーザー照射前では磁気特性が常磁性を示すことに対し、レーザー照射後では強磁性を示すことがわかります。本手法は様々な合金系に適用可能ですので、これにより新規な磁性材料の開発や高保磁力媒体の創製が期待されます。

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

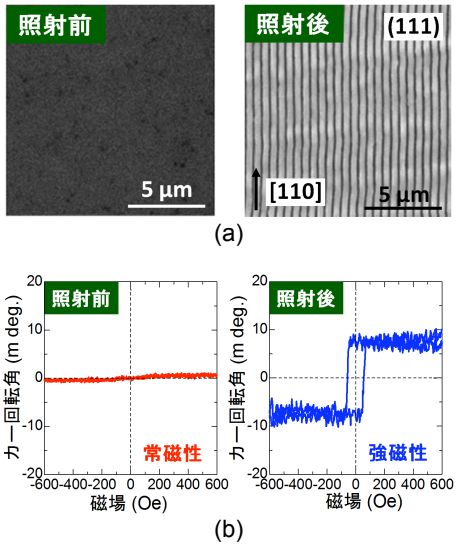


Fig. 1 (a)レーザー照射前と後の FeAl 合金の SEM 写真．(b)レーザー照射前と後の FeAl 合金の表面磁化曲線．

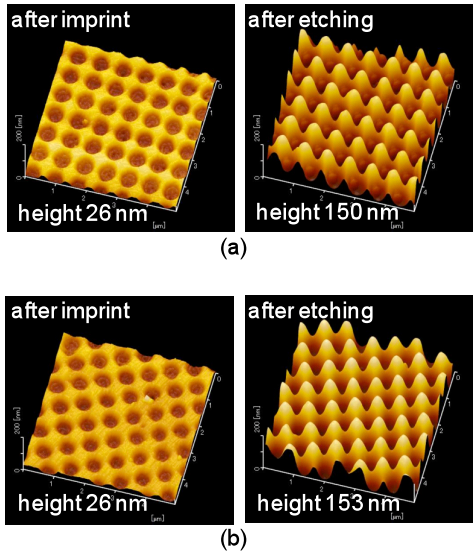


Fig. 2　電圧印加インプリント法と KOH エッチングを用いて形成したガラス表面の微細構造：(a)プレス圧力 3MPa．(b)プレス圧力 0.02MPa.

A. 原著論文

1. Evaluation of demolding force for glass-imprint process
H. Ikeda, H. Kasa, H. Nishiyama and J. Nishii
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 383, 66-70 (2013).

2. Generation of alkali-free and high-proton concentration layer in a soda lime glass using non-contact corona discharge
H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada and J. Nishii
Journal of Applied Physics, Vol. 114, 063303-1-063303-6 (2013).

3. Low-temperature fabrication of fine structures on glass using electrical nanoimprint and chemical etching
N. Ikutame, K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, K. Harada, S. Funatsu and J. Nishii
Journal of Applied Physics, Vol. 114, 083514-1-083514-4 (2013).

4. Proton implantation into tungsten phosphate glass using corona discharging
T. Shoji, H. Ikeda, H. Mayama, H. Nishiyama and J. Nishii
Physics Procedia, Vol. 48, 81-84 (2013).

5. Evaluation of demolding force by parallel mold press for glass imprint
H. Ikeda, H. Kasa, H. Mayama, H. Nishiyama and J. Nishii
Physics Procedia, Vol. 48, 109-112 (2013).

6. Optimization of Metal Quality for Grating Coupled Surface Plasmon Resonance
T. Shibata, H. Ikeda, H. Nishiyama, K. Tawa and J. Nishii
Physics Procedia, Vol. 48, 179-183 (2013).

7. Electrochemical Substitution of Sodium Ions in Tungsten Phosphate Glass with Protons
T. Ishiyama, S. Suzuki, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe and T. Omata
Physics Procedia, Vol. 48, 179-183 (2013).

8. Incident angle and temperature dependence of WSi wire-grid polarizer
I. Yamada, J. Nishii and M. Saito
Infrared Physics & Technology, Vol. 63, 92-96 (2013).

9. Nanopatterns induced by pulsed laser irradiation on the surface of an Fe-Al alloy and their magnetic properties
Y. Yoshida, K. Oosawa, S. Watanabe, H. Kaiju, K. Kondo, A. Ishibashi and K. Yoshimi
Applied Physics Letters, Vol. 102, 183109-1-183109-4 (2013).

10. Ultra-high cleanliness of ISO class minus 2 realized by clean-unit system platform for integrating the bottom-upand top-down systems
M. D. Rahaman, H. Kaiju and A. Ishibashi
D. U. Journal of Science, Vol. 61, 157-160 (2013).

11. Mechanism of hologram formation on glass surface by recording technique with corona

discharge
D. Kobayashi, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, S. Funatsu, K. Harada and J. Nishii
Journal of Surface Analysis, Vol.20(3), 226-229 (2014).

12. Deformable silicone grating fabricated with a photo-imprinted polymer mold
I. Yamada, J. Nishii and M. Saito
Review of Scientific Instruments, Vol. 85, 013102-1-013102-4 (2014).

13. Modeling and imprint fabrication of an infrared wire-grid polarizer with an antireflection grating structure
I. Yamada, N. Yamashita, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii
Infrared Physics & Technology, Vol. 64, 13-17 (2014).

14. Accelerated formation of sodium depletion layer on soda lime glasssurface by corona discharge treatment in hydrogen atmosphere
K. Kawaguchi, H. Ikeda, D. Sakai, S. Funatsu, K. Uraji, K. Yamamoto, T. Suzuki, K. Harada and J. Nishii
Applied Surface Science, Vol. 300, 149-153 (2014).

15. Magnetic Properties on the Surface of FeAl Stripes Induced by Nanosecond Pulsed Laser Irradiation
H. Kaiju, Y. Yoshida, S. Watanabe, K. Kondo, A. Ishibashi and K. Yoshimi
Journal of Applied Physics, Vol. 115, 17B901-1-17B901-3 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. サブ波長構造を用いたフォトンの有効利用
池田　弘，酒井　大輔，西井　準治
CERAMICS JAPAN，日本セラミックス協会，129-131 (2014).

2. 磁性薄膜エッジを用いたナノスケール接合デバイス
海住　英生，近藤　憲治，石丸　学，弘津　禎彦，石橋　晃
日本磁気学会研究会資料, Vol. 194, 13-19 (2014).

C. 著書

1. 西井　準治
ナノインプリント技術，電子情報通信学会，70-82 (2014).

D. 招待講演

1. Ni-based Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges
H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi
2nd International Congress on Advanced Materials, 2013.5.16-19, Zhenjiang, China.

2. Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties
H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi
Collaborative Conference on Materials Research 2013, 2013.6.24-28, Jeju Island, South Korea.

3. Fabrication of Ni-based Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties
H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi
The 2013 Energy, Materials and Nanotechnology Fall Meeting, 2013.12.7-10, Orlando, Florida.

4. Visualizing Method of Index Modulated Hologram in Glass Using Corona Discharge
D. Sakai, K. Harada and J. Nishii
International Workshop on Holography and Related Technologies 2013, 2013.10.15-17, 北見工業大学.

5. 磁性薄膜エッジを用いたナノスケール接合デバイス
海住　英生, 近藤　憲治, 石丸　学, 弘津　禎彦, 石橋　晃
日本磁気学会第 194 回研究会, 2014.1.10, 中央大学駿河台記念館.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

西井　準治

基盤研究（B）（代表）（分担者：西山　宏昭）:
「金属サブ波長構造を用いた動的プラズモン増強場の創製」

萌芽研究（代表）:
「大気圧コロナ放電による中温域プロトン伝導体の創製」

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

旭硝子共同研究（代表）:
「インプリント法とコロナ帯電法を用いたナノ構造形成技術に関する研究」

丸善石油化学共同研究（代表）:
「UVナノインプリントを用いた次世代光学素子の開発」

富士電機共同研究（代表）:
「表面プラズモンセンシング技術に関するフィジビリティ研究」

海住　英生

若手研究（B）（代表）:
「分子スピントロニクスデバイスにおける交流インピーダンス特性」

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(さきがけ)終了後外部成果発表経費（代表）:
「スピン量子十字素子を用いた新規な高性能不揮発性メモリの創製」

基盤研究（B）（分担）（代表者：石橋　晃）:
「導波路結合フォトン-フォトンキャリア直交型マルチストライプ半導体
太陽電池の研究」

基盤研究（C）（分担）（代表者：近藤　憲治）:
「位相不変量をもつスピン現象の理論研究及びその応用デバイスの設計」

F. 受賞関係

柴田　智広

The 14th RIES-Hokudai International symposium　ポスターアワード受賞 (2013.12.11)
「Plasmonic characteristics of palladium for hydrogen sensing」

遺伝子病制御研究所　分子生体防御分野

（現教員）

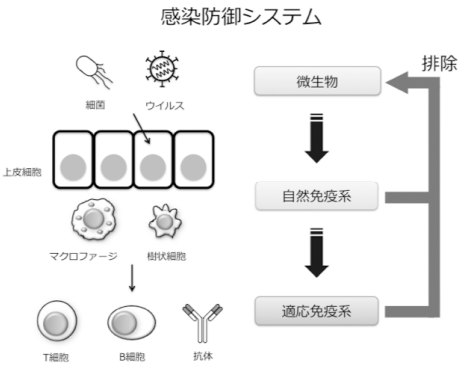
教　授　　髙岡　晃教
助　教　　佐藤　精一
助　教　　亀山　武志　（平成 25 年 5 月着任）

（旧教員）

助　教　　早川　清雄　（平成 25 年 3 月異動･現　東京医科歯科大学）

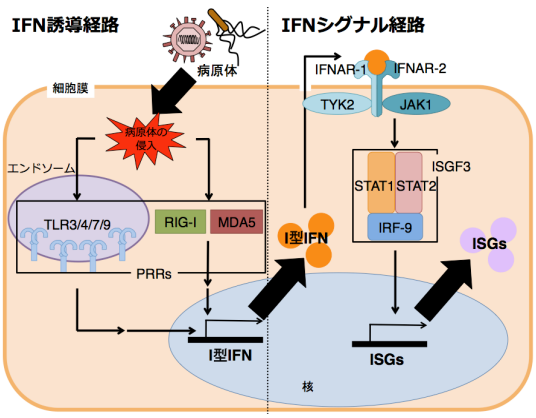
（研究概要）

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



当研究室では生体の恒常性を乱す外因的あるいは内因的なストレスともいえる微生物感染やがんに着目し、これらに対する生体防御システム、とくに自然免疫系において引き起こされる細胞応答の分子レベルでの解析を行っている。近年、自然免疫システムにおける微生物認識機構の研究が急速に進展し、Toll 様受容体（Toll-like receptors; TLRs）に代表される特徴的な受容体（pattern recognition receptors; PRRs）の存在が明らかとなってきた。PRRs は微生物由来の分子パターンを認識することで微生物の侵入を感知するのみならず、細胞内へシグナルを伝達することでサイトカインの発現を誘導し、それに引き続く適応免疫系活性化へと連携させる重要な役割を担っている。とくに微生物由来の核酸は、PRRs のリガンドとなることが知られている。実際に、TLR3/TLR7/TLR8 や RIG-I (retinoic acid-inducible gene-I)は、それぞれ細胞外および細胞内の RNA を感知するセンサー分子として自然免疫活性化におけるその重要性が示されている。

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



当研究室では、核酸センサーや核酸センサーを調節する分子に着目して、感染症や自己免疫疾患、癌といった難治性疾患の分子病態の解明、さらには治療への分子基盤の発見を目指したいと考えている。

A. 原著論文

1. Integrin α9 on lymphatic endothelial cells regulates lymphocyte egress
K. Ito, J. Morimoto, A. Kihara, Y. Matsui, D. Kurotaki, M. Kanayama, S. Simmons, M. Ishi, D. Sheppard, A. Takaoka, and T. Uede
Proc. Natl. Acad. Sci. U S A., Vol. 111, No. 8, 3080-3085 (2014).

2. Short-term mechanical stress inhibits osteoclastogenesis via suppression of DC-STAMP in RAW264.7 cells
S. Kameyama, Y. Yshimura, T. Kameyama, T. Kikuiri, M. Matsuno, Y. Deyama, K. Suzuki, and J. Iida
Int. J. Mol. Med. Vol. 31, 292–298 (2013).

3. Targeted induction of interferon-λ in humanized chimeric mouse liver abrogates hepatotropic virus infection
S. Nakagawa, Y. Hirata, T. Kameyama, Y. Tokunaga, Y. Nishimoto, K. Hirabayashi, J. Yano, T. Ochiya, C Tateno, Y. Tanaka, M. Mizokami, K. Tsukiyama-Kohara, K. Inoue, M. Yoshida, A. Takaoka, and M. Kohara
PLoS One., Vol. 8, e59611 (2013).

4. Epigallocatechin-3-gallate suppresses transforming growth factor-beta signaling by interacting with the transforming growth factor-beta type II receptor
M. Tabuchi, S. Hayakawa, E. Honda, K. Ooshima, T. Itoh, K. Yoshida, A. Park, H. Higashino, M. Isemura, and H. Munakata
World J. Exp. Med., Vol. 3, No. 4, 100-107 (2013).

5. Inhibition of CIN85-mediated invasion by a novel SH3 domain binding motif in the lysyl oxidase propeptide
S. Sato, Y. Zhao. M. Imai, PC. Simister, SM. Feller, PC. Trackman, KH. Kirsch, and GE. Sonenshein.
Plos One., Vol. 8, e77288 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. Characterization of innate immune signalings stimulated by ligands for pattern recognition receptors
T. Kameyama, and A. Takaoka
Methods Mol. Biol., Vol 1142, 19-32 (2014).

D. 招待講演

1. Innate immune signaling networks during host-microbe interaction
Akinori Takaoka
CeMM Research Center for Molecular Medicine of the Austrian Academy of Sciences, 2013.7.1, CeMM Vienna, Austria.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

髙岡　晃教

基盤研究(A)（代表）:
「抗ウイルス状態の誘導を増強する新たな転写後制御メカニズム」

新学術領域研究（代表）:
「ヒトサイトメガロウイルス感染により活性化されるパターン認識受容体活性化機構の解析」

挑戦的萌芽研究　（代表）:
「核酸アジュバントを用いた新しい誘導型局所自然免疫活性化機構の開発」

厚生労働科学研究費補助金）（分担）（代表：田中靖人）:
「Ｂ型肝炎ウイルスの持続感染を再現する効率的な培養細胞評価系の開発に関する研究」

早川　清雄

若手研究(A)（代表）:
「気道上皮におけるZAPSを介した新規抗ウイルスメカニズムの解析」

基盤研究(C)（分担）（代表：亀山　武志）:
「核酸による新しい口腔内免疫賦活化の原理の確立とその応用を目指す基盤研究」

佐藤　精一

若手研究(B)（代表）:
「肝臓癌を発症させるB型肝炎ウイルス核酸による自然免疫応答制御の分子機構」

亀山　武志

基盤研究(C)（代表）:
「核酸による新しい口腔内免疫賦活化の原理の確立とその応用を目指す基盤研究」

遺伝子病制御研究所 分子腫瘍分野

（現教員）
教　授　　藤田　恭之
助　教　　梶田　美穂子
助　教　　昆　俊亮

（研究概要）
１９８０年頃に最初の癌遺伝子 Src が発見されて以来、数多くの癌遺伝子あるいは癌抑制遺伝子が同定されてきた。そして、それらの変異がどのように細胞のシグナル伝達や性状に影響を与えるかについて明らかにされてきた。現在の癌治療の潮流は、それらの知識をもとに癌細胞と正常細胞の差異をターゲットにして癌細胞を特異的にたたくというものである。しかし、それらの研究において、癌は正常な細胞から起こり、正常な細胞に囲まれながら増えていくという事実はあまり顧みられることはなかった。癌細胞と周りの正常細胞はお互いの存在を認識できるのか？また、両者は何か作用を及ぼし合うのであろうか？
分子腫瘍分野では、新たに確立した培養細胞系を用いて、正常上皮細胞と様々なタイプの変異細胞との境界で起こる現象を解析している。非常に面白いことに、癌遺伝子 Src や Ras 変異細胞が正常細胞に囲まれると、変異細胞内の様々なシグナル伝達が活性化され、その結果、変異細胞が正常上皮細胞層からはじき出されるように管腔側（体の外側）へと排出されることが観察された（Hogan et al., 2009, Nature Cell Biology; Kajita et al., 2010, Journal of Cell Science）。またある種の癌抑制遺伝子変異細胞は正常細胞に囲まれるとアポトーシスを起こし正常上皮細胞層から失われていくことも明らかとなった（Tamori et al.,2011 PLoS Biology; Norman et al., Journal of Cell Science）。これらの現象は変異細胞のみを培養した時には見られないことから、周囲の正常細胞の存在が、変異細胞のシグナル伝達や性状に大きな影響を与え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）。
次の大きなクエスチョンは、どのような分子メカニズムで正常細胞と癌細胞がお互いを認識しそれぞれのシグナル伝達を制御するのかである。今後はそれらに関わる重要な分子の特定に全力で立ち向かっていきたいと考えている。正常細胞と癌細胞の境界で特異的に機能している分子が特定されれば、それらはドラッグターゲットあるいは診断のマーカーとなる。正常細胞が癌細胞を排除するメカニズムを活性化する、あるいは癌細胞が正常細胞からの排除を免れるメカニズムを不活性化する、すなわち、『周辺の正常細胞に癌細胞を攻撃させる』という、従来の癌治療の観点とは全く異なった新奇の癌治療へとつなげていきたいと考えている。また、正常細胞と癌細胞間の境界分子の同定は、これまで技術的に検出の難しかった形態変化を伴わない初期癌（field cancerization）の新たな検出方法の開発につながっていくものと期待される。

A. 原著論文

1. Basolateral BMP signaling in polarized epithelial cells
M. Saitoh, T. Shirakihara, A. Fukasawa, K. Horiguchi, K. Sakamoto, H. Sugiya, H. Beppu, Y. Fujita, I. Morita, H. Miyazono, and K. Miyazawa
PLoS One, Vol. 13, e62659 (2013).

2. Epithelial repair is a two-stage process driven first by dying cells and then by their neighbours
D., Kuipers, A. Mehonic, M. Kajita, L. Peter, Y. Fujita, T. Duke, G. Charras, and J. D. Gale
Journal of Cell Science, Vol. 127(6), 1229-1241 (2014)

3. Spatiotemporal control of gene expression using microfluidics
A. Benedetto, G. Accetta, Y. Fujita, and G. Charras
Lab on a Chip, Vol. 14(7), 1336-1347 (2014)

D. 招待講演

1. Filamin Acts as a Key Regurator inEpithelial Defense against Transformed Cells
藤田　恭之
第 65 回日本細胞生物学会大会（シンポジウム）， 2013.6.21, 名古屋.

2. 正常上皮細胞と癌細胞の相互作用−新規がん治療法の確立を目指して−
藤田　恭之
第 36 回日本分子生物学会年会（シンポジウム），2013.12.3-6, 神戸.

3. Interactions between Normal and Transformed Epithelial Cells -A Road to Novel Types of cancer Treatment -
藤田　恭之
The 14th RIES-HOKUDAI INTERNATIONAL SYMPOSIUM（シンポジウム），2013.12.11-12 札幌.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

藤田　恭之

先端研究助成基金助成金（最先端・次世代研究開発支援プログラム）（代表）：
「正常上皮細胞と癌細胞の相互作用−新規な癌治療法の開発を目指してー」

大塚製薬株式会社（平成25年度）共同研究助成金（代表）：
「癌細胞と正常上皮細胞間あるいは悪性度の異なる癌細胞間の相互作用の制御に関わる創薬」

梶田　美穂子

先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム　（代表）：
「正常上皮細胞と変異細胞の相互作用を利用した新規癌治療薬の開発」

昆　俊亮

武田科学振興財団　医学系研究奨励（代表）：
「円頭精子症の発症機序の解明：細胞内小胞輸送との接点」

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

山内　肇

学術研究助成基金助成金（若手研究（B））（代表）：
「細胞競合を利用した新規がん治療薬の開発」

北本　祥

日本膵臓病研究財団　膵臓病研究奨励賞（代表）：
「多段階発がんにおける細胞競合の意義の解明」

安田記念医学財団　研究助成金（代表）：
「多段階発癌における細胞競合の意義の解明」

特別研究員奨励費：
「ムチン遺伝子のエピジェネティクス制御機構及び癌における機能の解明」

F.　受賞関係

梶田　美穂子

第8回研究所ネットワーク国際シンポジウム　Young investigator award 受賞
(2013.6.28)
「Filamin acts as a key regulator in epithelial defence against transformed cells」

大岡　敦子

The 14th RIES-Hokudai International Symposium -網[mou]-　Poster Award 受賞
(2013.12.11)
「Interaction between normal and transformed epithelial cells -Roles for caveolae microdomains and Caveolin-1-」

物質・材料研究機構　界面エネルギー変換材料化学研究室

（現教員）
客員教授　　魚崎　浩平
客員准教授　　野口　秀典

（研究概要）

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

最近の成果の一つとして、SPring-8 の高エネルギーX 線とシリコン薄膜窓を用いた新しい測定システムを開発し、従来、真空中でのみ測定が可能であった X 線光電子分光法（XPS）によって、液体と固体の界面における電気化学反応のその場追跡に世界で初めて成功しました。

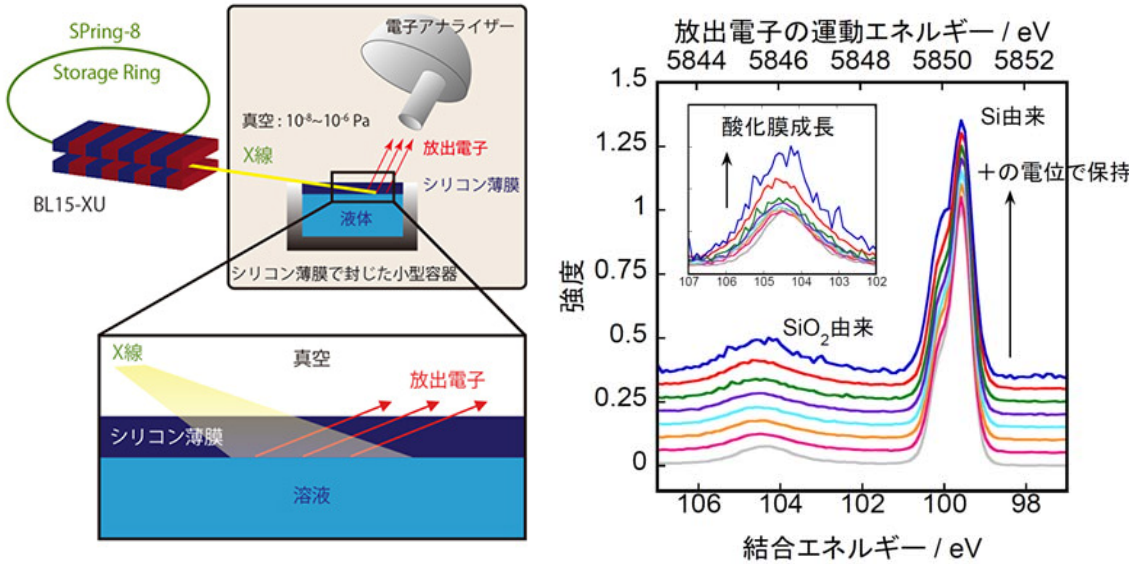


図.（左）その場 XPS 測定の配置図（右）様々な電位で測定したシリコン薄膜の XPS スペクトル

A. 原著論文

1. Structure of Adsorbed Molecular Layer on Fused Quartz Surface Determined Sequentially in Sodium Stearate Solution, Dry Ar, Pure Water, and Dry Ar by Sum Frequency Generation Spectroscopy
Y. Zhang, H. Noguchi, S. Ye and K. Uosaki
Surf. Sci., Vol. 607, 92-96 (2013).

2. Humidity Dependent Structure of Water at the Interfaces between Perfluorosulfonated Ionomer Thin film and Pt and HOPG Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy
H. Noguchi, K. Taneda, H. Naohara, and K. Uosaki
Electrochem. Commun., Vol. 27, 5-8 (2013).

3. Single Molecule Dynamics at a Mechanically Controllable Break Junction in Solution at Room Temperature
T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa, K. Murakoshi
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 3, 1009-1014 (2013).

4. Effect of surface treatment with different sulfide solutions on the ultrafast dynamics of photogenerated carriers in GaAs(100)
M. V. Lebedev, K. Ikeda, H. Noguchi, Y. Abe, K. Uosaki
Appl. Surf. Sci., Vol. 267, 185-188 (2013).

5. Potential-Dependent Adsorption/Desorption Behavior of Perfluorosulfonated Ionomer on a Gold Electrode Surface Studied by Cyclic Voltammetry, Electrochemical Quartz Microbalance, and Electrochemical Atomic Force Microscopy
T. Masuda, K. Ikeda, and K. Uosaki
Langmuir, Vol. 29, No. 7, 2420-2426 (2013).

6. Structure of Pt(111)/Ionomer Membrane Interface and Its Bias-Induced Change in Membrane Electrode Assembly
T. Masuda, H. Fukumitsu, T. Kondo, H. Naohara, K. Tamura, O. Sakata, and K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, No. 23, 12168-12171 (2013).

7. Theoretical Predictions for Hexagonal BN Based Nanomaterials as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, No. 8, 2809-2820 (2013).

8. Formation of Functionalized Nanowires by Control of Self-Assembly Using Multiple Modified Amyloid Peptides
H. Sakai, K. Watanabe, Y. Asanomi, Y. Kobayashi, Y. Chuman, L. Shi, T. Masuda, T. Wyttenbach, M. T. Bowers, K. Uosaki, and K. Sakaguchi
Adv. Func. Mater., Vol. 23, No. 39, 4881-4887 (2013).

9. Origin of the Enhancement of Electrocatalytic Activity and Durability of PtRu Alloy Prepared from a Hetero Bi-Nuclear Pt-Ru Complex for Methanol Oxidation Reactions
Y. Okawa, T. Masuda, H. Uehara, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, and K. Uosaki
RSC Advances, Vol. 3, No. 35, 15094-15101 (2013).

10. Layered Perovskite Oxide: A Reversible Air Electrode for Oxygen Evolution/Reduction in Rechargeable Metal-Air Batteries
T. Takeguchi, T. Yamanaka, H. Takahashi, H. Watanabe, T. Kuroki, H. Nakanishi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Takano, N. Ohguri, M. Matsuda, T. Murota, K. Uosaki, and W. Ueda
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 30, 11125-11130 (2013).

11. Potential-Dependent Adsorption and Desorption of Perfluorosulfonated Ionomer on a Platinum Electrode Surface Probed by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Atomic Force Microscopy
T. Masuda, F. Sonsudin, P. R. Singh, H. Naohara, and K. Uosaki
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, No. 30, 15704-15709 (2013).

12. Ultrafast Dynamics of Photogenerated Electrons in CdS Nanocluster Multilayers Assembled on Solid Substrates: Effects of Assembly and Electrode Potential
I. Yagi, K. Mikami, M. Okamura and K. Uosaki
Chem. Phys. Chem., Vol. 14, No. 10, 2174-2182 (2013).

13. Plasmonically Nanoconfined Light Probing Invisible Phonon Modes in Defect- Free Graphene
K. Ikeda, M. Takase, N. Hayazawa, S. Kawata, K. Murakoshi, and K. Uosaki, "
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, No. 31, 11489-11492 (2013).

14. Direct proof of potential dependent oxygen adsorption on a gold electrode surface by electrochemical quartz crystal microbalance
S-F.Tong, H. Noguchi, T. Masuda, and K. Uosaki
Electrochem.Commun., Vol. 34, 33-36 (2013).

15. In situ X-ray Photoelectron Spectroscopy for Electrochemical Reactions in Ordinary Solvents
T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, and K. Uosaki
Appl. Phys. Lett., Vol. 103, No. 11, 111605 (2013).

16. In Situ Observation of Carrier Transfer in the Mn-oxide/Nb:$SrTiO_3$ Photoelectrode by X-ray Absorption Spectroscopy
M. Yoshida, T. Yomogida, T. Mineo, K. Nitta, K. Kato, T. Masuda, H. Nitani, H. Abe, S. Takakusagi, T. Uruga, K. Asakura, K. Uosaki, and H. Kondoh
Chem. Commun., Vol. 49, No. 71, 7848-7850 (2013).

17. Functionalization of h-BN Monolayer by the Metal Support for Oxygen Reduction Reaction
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, and T. Taketsugu
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, No. 41, 21359-21370 (2013).

18. Selective Dehybridization of DNA-Au Nanoconjugates Using Laser Irradiation
H. Asanuma, Z. Jiang, K. Ikeda, K. Uosaki, and H-Z. Yu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 15, No. 38, 15995-16000 (2013).

19. Significant Contribution of Three-phase Boundary for the Oxygen Reduction Current in DMSO Solution at a Gold Disk Electrode in Hanging Meniscus Configuration
X. Jie, and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 707, 151-155 (2013).

20. Electrochemical and In Situ FTIR Studies of Ethanol Adsorption and Oxidation on Gold Single Crystal Electrodes in Alkaline Media
S. Beyhan, K. Uosaki, J. M. Feliu, and E. Herrero
J. Electroanal. Chem., Vol. 707, 89-94 (2013).

21. Enhancement of SERS Background Through Charge Transfer Resonances on Single Crystal Gold Surfaces of Various Orientations
K. Ikeda, S. Suzuki, and K. Uosaki
J. Am. Chem Soc., Vol. 135, No. 46, 17387-17392 (2013).

22. Surface Optimization of Optical Antennas for Plasmonic Enhancement of Photoelectrochemical Reactions
K. Ikeda, S. Sato, K. Takahashi, T. Masuda, K. Murakoshi and K. Uosaki
Electrochim. Acta, Vol. 112, 864-868 (2013).

23. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on the Oxygen Reduction Reaction in Li^+ Containing DMSO Solution
X. Jie, and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 716, 49-52 (2014).

24. Synthesis and Properties of the Cyano Complex of Oxo-Centered Triruthenium Core $[Ru_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_6(pyridine)_2(CN)]$
H-X. Zhang, Y. Sasaki, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa, M. Abe, and K. Uosaki
Inorg. Chem., Vol. 53, No. 3, 1288-1294 (2014).

25. Electrochemical and infrared spectroscopic Study of the Self-Assembled Monolayer of a Cyano-Bridged Dimeric Triruthenium Complex on Gold Surface
H-X. Zhang, Y. Sasaki, M. Abe, Y. Zhang, S. Ye, M. Osawa and K. Uosaki
J. Electroanal. Chem., Vol. 714-715, 51-55 (2014).

26. Structure of water at zwitterionic copolymer film-liquid water interfaces as examined by the sum frequency generation method
T. Kondo, K. Nomura, M. G-Ide, H. Kitano, H. Noguchi, K. Uosaki, Y. Saruwatari
Colloids Surf. B: Biointerfaces. Vol. 113, 361-367 (2014).

27. Boron nitride nanosheet on gold as an electrocatalyst for oxygen re-duction reaction - Theoretical suggestion and experimental proof
K. Uosaki, G. Elumalai, H. Noguchi, T. Masuda, A. Lyalin, A. Nakayama, T. Taketsugu
J. Am. Chem. Soc. Vol. 136, No. 18, 6542-6545 (2014).

28. Construction of a metal–organic monolayer–semiconductor junction on a hydrogen-terminated Si(111) surface via Si–C covalent linkage and its electrical properties
K. Uosaki, H. Fukumitsu, T. Masuda, D. Qu
Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 16, No. 21, 9960-9965 (2014).

29. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN
A. Lyalin, A. Nakayama, K. Uosaki, T. Taketsugu
Topics in Catalysis, Vol. 57, No.10-13, 1032-1041 (2014).

B. 総説・解説・その他

1. 「固液界面のその場実時間追跡」
魚崎浩平
応用物理, Vol. 82, No. 2, 106-116 (2013).

2. 「固液界面へのその場共鳴表面X線散乱法の適用」
近藤敏啓, 魚崎浩平（分担執筆）
表面科学, Vol. 34, No. 77, 385-388 (2013).

C. 著書

1. 「単分子膜系光電変換」
池田勝佳、魚崎浩平（分担執筆）
プラズモンナノ材料開発の最前線と応用, pp. 216-223 (2013).

2. 「(SPring-8) 固体高分子形燃料電池用電極反応のその場測定」
増田卓也、魚崎浩平（分担執筆）
次世代燃料電池開発の最前線（エレクトロニクスシリーズ）、第IV編　燃料電池の挙動観察・解析, pp. 164-173 (2013).

D. 招待講演

1. Interfacial Molecular Structure at Bio-Nanointerfaces Studied by Surface Sensitive Vibrational Spectroscopies
H. Noguchi, Y. Zhang, and K. Uosaki
CRC International Symposium, 2013.2.5-6, Sapporo, Japan.

2. Confined Molecular Catalyst for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution and CO_2 Reduction
K. Uosaki
223rd ECS meeting, 2013.5.12-17, Toronto, Canada.

3. Does Direct Photocatalytic/Photoelectrochemical CO_2 Reduction Eventually Become Practical?
K. Uosaki
Telluride Workshop, 2013.8.5-9, Telluride, USA.

4. 「固液界面構造のその場実時間追跡」
魚崎浩平
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013.9.16-20, 京都.

5. Surface Nanoarchitectonics for Efficient Interfacial Energy Conversion
K. Uosaki
韓国電気化学会 Memorial Symposium for the Late Prof. Su-Moon Park, 2013.11.7-8, Daejeon, Korea.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

魚崎浩平

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

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業　「CREST」（分担）:
「固体表面の原子・分子修飾による固液界面機能制御」

野口秀典

基盤研究(C)（代表）:
「麻酔作用発現機構の界面振動分光法による分子論的評価」

科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業「さきがけ」（代表）:
「光エネルギー変換過程における固/液界面構造のその場計測」

物質・材料研究機構　超伝導材料化学研究室

（現教員）
客員教授　室町　英治
客員教授　山浦　一成　　（平成 26 年 1 月昇任）

（研究概要）

当研究室では、金属酸化物などの固体物質の結晶構造や化学組成や結晶形態を先進的な物質合成、精密構造解析、特性評価を通して多彩に変化させる研究に取り組んでいます。この研究によって材料機能としての超伝導性、電子物性、磁性、ハーフメタル性などの特性を向上させ、それらの学理の探求し、革新的な新材料シーズを発掘することを目標としています。

近年、レアメタルや希少元素に対する産業的、政策的依存度の低減に役立つ新材料の創成や既存材料の革新が求められています。これらの戦略目標を達成するために、クラーク数が比較的大きな鉄やコバルト、ニッケル、マンガンなどを主成分とする３ｄ系物質が、先端技術やナノテクノロジーと連携する新しい視点から研究されています。一方、５ｄ系物質は、そのほとんどがレニウム、オスミウム、イリジウム、白金などの貴金属を主成分とするため、戦略目標を共有するには至りませんが、斬新で着実な研究が進展しています。

５ｄ系物質は、３ｄ系物質で代替することが難しい斬新な機能性を示す場合があります。５ｄ元素の強いスピン軌道相互作用と大きく広がったｄ電子軌道が、３ｄ系物質との違いを際立たせています。これからさらに研究が進展して、それらの用途を特定することができれば、革新的な新技術を開拓できる可能性があります。５ｄ系物質は、トポロジカル電子相やスピン分極相の研究を通して、新しいスピントロニクス材料シーズとしても注目されています。

最近の研究例を短く紹介します。強誘電体のニオブ酸リチウムは優れた実用材料として広範に利用されています。これまでに 20 種類以上の同型構造酸化物が合成され、それらのすべては電気的絶縁体でした。一般に、強誘電性を向上させるためには、電気伝導性は、限りなく存在しないほうがよいと考えられています。しかしながら、ニオブ酸リチウムのオスミウム全置換体を研究した結果、同型構造を保ったまま優れた金属伝導性を示すことを発見しました。この新５ｄ系物質（オスミウム酸リチウム）の特性を注意深く調べた結果、約マイナス１３０℃の低温で、ニオブ酸リチウムの強誘電構造相転移と同等と思われる構造相転移を観測しました。つまり、強誘電性と金属伝導性が共存していることが示唆されたことになります。この結果は、強誘電性に関する学理の理解の進展に役立つだけでなく、さらに新材料シーズとして展開できる可能性を示唆しました。この成果は、ネイチャーマテリアル誌の“ニュース＆ビュー”やＭＲＳ-Ｂｕｌｌｅｔｉｎの“マテリアルニュース”で紹介されました。

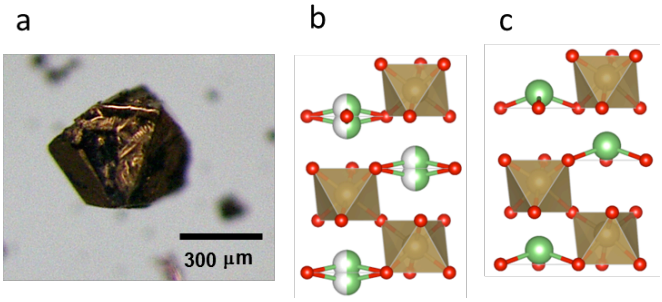


図１：(a) オスミウム酸リチウム結晶の光学顕微鏡写真、(b) 結晶構造の模式図、常温と (c) マイナス 130℃以下の低温。緑丸はリチウムイオン、赤丸は酸素イオン、八面体の中心部分にオスミウムイオンがある。緑／白丸は熱的に乱れたリチウムイオンの平均位置

A. 原著論文

1. Bulk compound synthesis and oxygen deficiency effect on electronic and magnetic properties of the Zn-based oxyarsenide $LaZnAsO_{1-\delta}$
X. Wang, Y. Guo, B. Li, Y. Tsujimoto, and K. Yamaura
J. Alloys Comp., Vol. 582, 241-245 (2014).

2. Unusual magnetic hysteresis and the weakened transition behavior induced by Sn substitution in Mn_3SbN
Y. Sun, Y. Guo, Y. Tsujimoto, C. Wang, J. Li, X. Wang, C. I. Sathish, Y. Matsushita, and K. Yamaura
J. Appl. Phys., Vol. 115, 043509-1-8 (2014).

3. Superconductivity of δ-$MoC_{0.75}$ synthesized at 17 GPa
C. I. Sathish, Y. Shirako, Y. Tsujimoto, H. L. Feng, Y. Sun, M. Akaogi, and K. Yamaura
Solid State Commun., Vol. 177, 33-35 (2014).

4. Dependence of the flux-creep activation energy on current density and magnetic field for a $Ca_{10}(Pt_3As_8)[(Fe_{1-x}Pt_x)_2As_2]_5$ single crystal
J. Ge, J. Gutierrez, J. Li, J. Yuan, H.-B. Wang, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, and V. V. Moshchalkov
Appl. Phys. Lett., Vol. 104, 112603-1-5 (2014).

5. Crystal Structure and Magnetic Properties of Sr_2LiOsO_6
H. L. Feng, Y. Guo, C. I. Sathish, X. Wang, Y.-H. Yuan, and K. Yamaura
JPS Conf. Proc. Vol. 1, 012002-1-4 (2014).

6. High-Temperature Ferrimagnetism Driven by Lattice Distortion in Double Perovskite Ca_2FeOsO_6
H. L. Feng, M. Arai, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, Y. Guo, C. I. Sathish, X. Wang, Y.-H. Yuan, M. Tanaka, and K. Yamaura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 136, 3326-3329 (2014).

7. High-pressure transitions in $NaZnF_3$ and $NaMnF_3$ perovskites, and crystal-chemical characteristics of perovskite–postperovskite transitions in ABX_3 fluorides and oxides
M. Akaogi, Y. Shirako, H. Kojitani, T. Nagakari, H. Yusa, and K. Yamaura
Phys. Earth Planet. Interiors, Vol. 228, 160-169 (2014).

8. $SrAuSi_3$: A Noncentrosymmetric Superconductor
M. Isobe, H. Yoshida, K. Kimoto, M. Arai, and E. Takayama-Muromachi
Chem. Mater., Vol. 26, 2155–2165 (2014).

9. Metal–insulator transition in Na-doped post-spinel $CdRh_2O_4$
X. Wang, Y. Guo, Y. Sun, and K. Yamaura
J. Alloys Comp., Vol. 563, 119-123 (2013).

10. Crystal structure and magnetic properties and Zn substitution effects on the spin-chain

compound $Sr_3Co_2O_6$
X. Wang, Y. Guo, Y. Sun, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, and K. Yamaura
J. Solid State Chem., Vol. 204, 40-46 (2013).

11. Infrared evidence of a Slater metal-insulator transition in $NaOsO_3$
I. L. Vecchio, A. Perucchi, P. Di Pietro, O. Limaj, U. Schade, Y. Sun, M. Arai, K. Yamaura, and S. Lupi
Sci. Rep., Vol. 3, 2990-1-4 (2013).

12. Extended Ni(III) Oxyhalide Perovskite Derivatives: Sr_2NiO_3X (X = F, Cl)
Y. Tsujimoto, K. Yamaura, and T. Uchikoshi
Inorg. Chem., Vol. 52, 10211-10216 (2013).

13. A ferroelectric-like structural transition in a metal
Y. Shi, Y. Guo, X. Wang, A. J. Princep, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Michiue, A. Sato, K. Tsuda, S. Yu, M. Arai, Y. Shirako, M. Akaogi, N. Wang, K. Yamaura, and A. T. Boothroyd
Nat. Mater., Vol. 12, 1024-1027 (2013).

14. High-Pressure Synthesis of 5d Cubic Perovskite $BaOsO_3$ at 17 GPa: Ferromagnetic Evolution over 3d to 5d Series
Y. Shi, Y. Guo, Y. Shirako, W. Yi, X. Wang, A. A. Belik, Y. Matsushita, H. L. Feng, Y. Tsujimoto, M. Arai, N. Wang, M. Akaogi, and K. Yamaura
J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, 16507-16516 (2013).

15. C. I. Sathish, J. J. Li, H. L. Feng, Y. Sun, and K. Yamaura
Substitution Effects of Calcium in Antiferromagnetic $Yb_2Fe_3Si_5$
Physics Procedia Vol. 45, 113-116 (2013).

16. Superconductivity in the bismuth oxysulfide compound $Bi_4O_4S_3$
C. I. Sathish, H. L. Feng, Y. Shi, and K. Yamaura
J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82, 074703-1-6 (2013).

17. Optical and Magnetic Studies of Electrospun Mn-Doped SnO_2 Hollow Nanofiber Dilute Magnetic Semiconductor
P. Mohanapriya, C. I. Sathish, R. Pradeepkumar, H. Segawa, K. Yamaura, K. Watanabe, T. S. Natarajan, and N. V. Jaya
J. Nanosci. Nanotech., Vol. 13, 5391-5400 (2013).

18. Direct observation of the depairing current density in single-crystalline $Ba_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$ microbridge with nanoscale thickness
J. Li, J. Yuan, Y.-H. Yuan, J.-Y. Ge, M.-Y. Li, H.-L. Feng, P. J. Pereira, A. Ishii, T. Hatano, A. V. Silhanek, L. F. Chibotaru, J. Vanacken, K. Yamaura, H.-B. Wang, E. Takayama-Muromachi, and V. V. Moshchalkov
Appl. Phys. Lett., Vol. 103, 062603-1-5 (2013).

19. Quasi-periodic magnetic flux jumps in the superconducting state of $Ba_{0.5}K_{0.5}Fe_{1.9}M_{0.1}As_2$ (M = Fe, Co, Ni, Cu, and Zn)

J. Li, Y. Guo, S. Zhang, Y. Tsujimoto, X. Wang, C. I. Sathish, S. Yu, Y. Sun, W. Yi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, Y. Shirako, M. Akaogi, and L. E. De Long
Physica C, Vol. 495, 192-197 (2013).

20. Peak effect in optimally doped p-type single-crystal $Ba_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$ studied by ac magnetization measurements
J. Ge, J. Gutierrez, J. Li, J. Yuan, H. B. Wang, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, and V. V. Moshchalkov
Phys. Rev. B, Vol. 88, 144505-1-7 (2013).

21. High pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the double-perovskite Sr_2FeOsO_6
H. L. Feng, Y. Tsujimoto, Y. Guo, Y. Sun, C. I. Sathish, and K. Yamaura
High Press. Res., Vol. 33, 221-228 (2013).

22. High-pressure crystal growth and electromagnetic properties of 5d double-perovskite Ca_3OsO_6
H. L. Feng, Y. Shi, Y. Guo, J. Li, A. Sato, Y. Sun, X. Wang, S. Yu, C. I. Sathish, and K. Yamaura
J. Solid State Chem., Vol. 201, 186-190 (2013).

23. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a New Double Perovskite Ca_2InOsO_6
H. L. Feng, C. I. Sathish, J. Li, X. Wang, and K. Yamaura
Physics Procedia Vol. 45, 117-120 (2013).

24. High-Pressure Synthesis, Crystal Structures, and Properties of $ScRhO_3$ and $InRhO_3$ Perovskites
A. A. Belik, Y. Matsushita, M. Tanaka, and E. Takayama-Muromachi
Inorg. Chem., Vol. 52, 12005–12011 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. ソフト化学的手法による新規鉄酸フッ化物の創製
辻本　吉廣・山浦　一成・打越　哲郎
Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 20, 249-253 (2013).

2. 室温で導電体から絶縁体へ急変する「スレーター絶縁体」
山浦　一成
セラミックス, 48, 447-452 (2013).

D. 招待講演

1. High-pressure crystal growth and electromagnetic properties of perovskite oxides and related compounds
Kazunari Yamaura
Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2013.6.10-13, Cancun, Mexico.

2. ペロブスカイト型オスミウム酸化物の高圧合成と物性,
山浦　一成
第１回パイロクロアワークショップ「高対称性格子上の変幻自在電子」, 2013.7.5–7, 札幌市.

3. High-pressure crystal growth and electromagnetic properties of perovskite related osmium oxides
Kazunari Yamaura
New Opportunities to Study Magnetism and Related Phenomena in 4d and 5d Systems, 2013.7.22–24, Oak Ridge, USA.

4. ５ｄ電子系酸化物の新規開拓
山浦　一成
公益社団法人日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 2013.9.4–6, 長野市.

5. Unusual symmetry breaking in high-Tc Fe-based superconductor
Kazunari Yamaura
Vortex Mater in Nanostructured Superconductors (VORTEX VIII), 2013.9.21–26, Rhodes, Greece.

6. A ferroelectric-like transition in a metal
Kazunari Yamaura
The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium on the Cutting Edge Chemistry, 2013.10.11–13, Huangshan, China.

7. A ferroelectric-like transition in metallic oxide $LiOsO_3$
Kazunari Yamaura
Department seminar, Department of Physics, Southeast University, 2013.10.14, Nanjing, China.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

室町　英治

最先端研究開発プログラム細野プロジェクト（中心研究者：細野秀雄）（サブグループリーダー）：
「超高圧を利用した新超電導物質探索」

山浦　一成

基盤研究（B）（代表）：
「常温で導電体から絶縁体へ急変するスレーター材料の研究」

独立行政法人物質・材料研究機構・インターユニットシーズ育成研究（代表）：
「革新的スレーター材料の開発とデバイス応用を目指す研究」

最先端研究開発プログラム細野プロジェクト（中心研究者：細野秀雄）（分担者）：
「超高圧を利用した新超電導物質探索」

物質・材料研究機構　光機能材料化学研究室

（現教員）
客員教授　　葉　　金花
客員准教授　梅澤　直人（平成 26 年 4 月着任）

（旧教員）
客員准教授　加古　哲也（平成 26 年 3 月転出）

（研究概要）
当研究室では太陽光利用技術の高度化を図るため、光触媒などの「光誘起機能性材料」の研究開発を行っている。特に理論計算を取り入れたバンド構造制御による可視光に応答可能な半導体光触媒及び関連材料の設計・創製、ナノスケールでの構造制御による高機能化・新機能の発掘、さらに光励起キャリアの挙動や、表面での触媒反応などのメカニズム解明に関する研究を実験と理論の両方面から実施している。これらの研究を通じ、VOC（揮発性有機化合物）など種々有害有機物を効率的に分解・除去できる環境浄化材料技術、および太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する「人工光合成」技術への応用を目指している。

2013 年度の代表的な成果としてナノ金属のプラズモン共鳴効果を利用した可視―近赤外光に応答する光触媒材料の開発について説明する。酸化チタンを代表とする光触媒は太陽光の極わずかしか占めない紫外光照射下のみで活性を示すため、環境低負荷型浄化技術としての応用規模を大きく制約している。半導体材料のバンド構造を制御することにより可視光の一部に応答する材料の研究開発が広く行われ、我々の研究室でもこれまでに多くの研究成果について報告してきた。しかし、高効率な光触媒技術を実現するためには、太陽光の大半を占める可視光のみでなく、近赤外領域の光をも利用できることが切望されている。そこで、本研究は、ナノ金属の形態制御＆酸化チタンとの複合化を図ることにより、近赤外光にも機能する光触媒材料の開発に取り組んだ。

本研究においては、Au ナノロッドの異方性を制御することにより、従来知られている 520nm 以外の、700nm～900nm の赤外光領域にも表面プラズモン共鳴効果（LSPR）を発現させた。この Au ナノロッドを紫外光しか吸収しない酸化チタンの表面に複合させたところ、可視光照射下において揮発性有機化合物 IPA を迅速に分解・除去することができた。さらに、710nm の単色光のみの照射下でも IPA を分解できることが判明した。Au ナノロッドの LSPR を介して、酸化チタン半導体へ電荷が速やかに注入され、光触媒反応を引き起こしたと考えられる。今後ナノ金属の形態制御のみならず、組成や複合する半導体の最適化を行うことにより、より困難な太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換にも挑戦していく予定である。

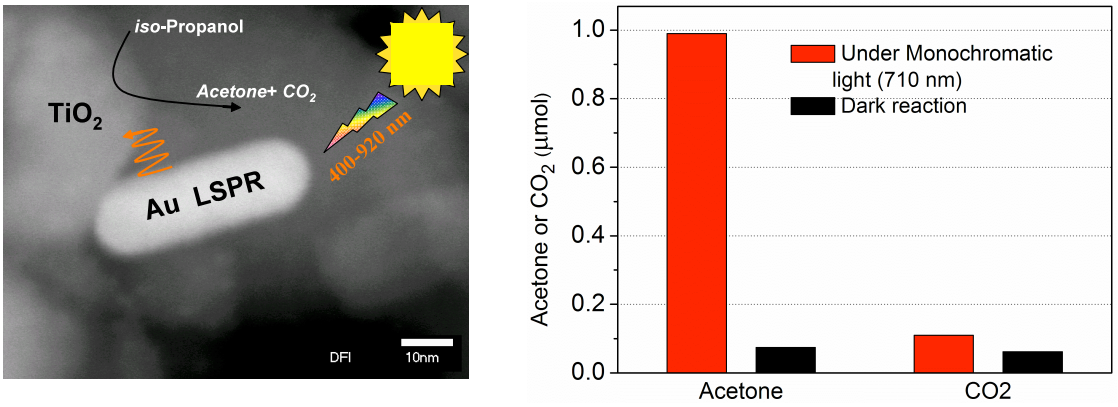


図 1　酸化チタン表面に担持した Au ナノロッド（左）、710nm の単波長照射下における IPA 分解による Acetone と CO_2 の発生（右）

A. 原著論文

1. Facet engineered Ag_3PO_4 for efficient water photooxidation
D.J. Martin, N. Umezawa, X.W. Chen, J.H. YE, J.W. Tang,
Energy Environ. Sci., Vol.6, 3380-3386 (2013).

2. Titania nanotubesandfullerenes C_{60} assemblies and their photocatalytic activity under visible light
M. Grandcolas, J.H. Ye, K. Miyazawa
Ceramics International, Vol.40, 1297–1302 (2014).

3. Solid-state ^{93}NbNMR Study of Nitrogen-doped Lamellar Niobic Acid
K. Yamada, T. Shimizu, T. Nakai, K. Deguchi, B. Yue, and J.H. Ye
Chem. Lett., Vol.42, 1223-1224 (2013).

4. $Ag_3PO_4/In(OH)_3$ Composite Photocatalysts with Adjustable Surface-Electric Property for Efficient Photodegradation of Organic Dyes under Simulated Solar-Light Irradiation
J.J. Guo, S.X. Ouyang, H. Zhou, T. Kako, and J.H. Ye
J. Phys. Chem. C, Vol. 117, 17716–17724 (2013).

5. Mesoporous In(OH)3 for photoreduction of CO2 into renewable hydrocarbon fuels
J.J. Guo, S.X. Ouyang, T. Kako, and J.H. Ye
Applied Surface Science, Vo280, 418-423 (2013).

6. Biopolymer-Activated Graphitic Carbon Nitride towards a Sustainable Photocathode Material
Y.J. Zhang, Z. Schnepp, J.Y. Cao, S.X. Ouyang, Y. Li, J.H. Ye & S.Q. Liu
SCIENTIFIC REPORTS, Vol. 3, Art.No.2163 (2013).

7. Gold-Nanorod-Photosensitized Titanium Dioxide with Wide-Range Visible-Light Harvesting Based on Localized Surface Plasmon Resonance
L.Q. Liu, S.X. Ouyang, J.H. Ye
Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 52 6689-6693 (2013).

8. Role of photoexcited electrons in hydrogen evolution from platinum co-catalysts loaded on anatase TiO2: a first-principles study
A. Boonchun, N. Umezawa, T. Ohno, S.X. Ouyang and J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 6664-6669 (2013).

9. $W_{18}O_{49}$ nanowire networks for catalyzed dehydration of isopropyl alcohol to propylene under visible light
H. Bai, N. Su, W.T. Li, X. Zhang, Y. Yan, P. Li, S.X. Ouyang, J.H. Ye and G.C. Xi
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 6125-6129 (2013).

10. Reduced TiO2 Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting
Q. Kang, J.Y. Cao, Y.J. Zhang, L.Q. Liu, H. Xu and J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 5766-5774 (2013).

11. High-Active Anatase TiO_2 Nanosheets Exposed with 95% {100} Facets Toward Efficient H_2 Evolution and CO_2 Photoreduction
H. Xu, S.X. Ouyang, P. Li, T. Kako, and J.H. Ye
ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 5, 1348-1354 (2013).

12. Theoretical Design of Highly Active $SrTiO_3$–based Photocatalysts from Codoping Scheme toward Solar Energy Utilization for Hydrogen Production
P. Reunchan, S.X. Ouyang, N. Umezawa, H. Xu, Y.J. Zhang, and J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 4221-4227 (2013).

13. Leaf-architectured 3D Hierarchical Artificial Photosynthetic System of Perovskite Titanates Towards CO2 Photoreduction Into Hydrocarbon Fuels
H. Zhou, J.J. Guo, P. Li, T.X. Fan, D. Zhang, J.H. Ye
SCIENTIFIC REPORTS, Vol. 3, 1667 (2013).

14. Anatase TiO_2 Single Crystals Exposed with High-Reactive {111} Facets Towards Efficient H_2 Evolution
H. Xu, P. Reunchan, S.X. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa, T. Kako, and J.H. Ye
Chem. Mater., Vol. 25, 405-411 (2013).

15. The photoelectrochemical properties of nano-multiple CaFe2O4/ ZnFe2O4 pn junction photo-electrodes
J.Y. Cao, J.J. Xing, Y.J. Zhang, H. Tong, Y.P. Bi, T. Kako, M. Takeguchi, J.H. Ye
Langmuir, Vol. 29, 3116–3124 (2013).

16. A p-type Cr-doped TiO_2 photo-electrode for photo-reduction
J.Y. Cao, Y.J. Zhang, L.Q. Liu and J.H. Ye
Chem. Commun., Vol. 49, 3440-3442 (2013).

17. A new heterojunction Ag_3PO_4/Cr-$SrTiO_3$ photocatalyst towards efficient elimination of gaseous organic pollutants under visible light irradiation
J.J. Guo, S.X. Ouyang, P. Li, Y.J. Zhang, T. Kako, and J.H. Ye
Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 134–135, 286–292 (2013).

18. An ion-exchange route for the synthesis of hierarchical In_2S_3/$ZnIn_2S_4$ bulk composite and its photocatalytic activity under visible-light irradiation
Z.W. Mei, S.X. Ouyang, D.M. Tang, T. Kako, D. Golberg and J.H. Ye
Dalton Trans, Vol. 42, 2687-2690 (2013).

19. Undoped visible light sensitive titania photocatalyst
T. Kako, N. Umezawa, K. Xie and J.H. Ye
J. Mater. Sci., Vol. 48, 108–114 (2013).

20. Surface-Coordination-Induced Selective Synthesis of Cubic and Orthorhombic $NaNbO_3$ and Their Photocatalytic Properties
P. Li, S.X. Ouyang, YJ. Zhang, T. Kako and J.H. Ye
J. Mater. Chem. A, Vol. 1, 1185 -1191 (2013).

B. 総説・解説・その他

1. バンド構造制御による可視光応答型光触媒の開発と有害物質の分解
加古哲也, 葉 金花
抗菌・抗ウィルス性材料の加工技術と試験・評価, pp. 96-100(2013)

C. 著書

1. 二酸化炭素の還元・資源化に向けた複合酸化物半導体光触媒材料の構築
葉 金花(分担執筆)
人工光合成 実用化に向けた最新技術～水素利用・有機物合成・エネルギー・CO_2 還元～, pp. 132-142, 情報機構出版, 東京 (2013)。

D. 招待講演

1. Design of Nano-Photocatalytic Materials for Solar Fuel Conversion and Environmental Remediation
Jinhua Ye, S. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa
2013 MRS Spring Meeting, 2013.4.1-5, San Francisco, California, U.S.A.

2. Design of Nano Artificial Photosynthetic Materials System for Solar Fuel Production
Jinhua Ye
3rd International Colloids Conference - Colloids & Energy, 2013.4.21-24, Xiamen, China. (keynote lecture)

3. 人工光合成材料の構築
葉 金花、李 鵬、Zhou Han、加古 哲也
第１３回光触媒研究討論会, 2013.7.10, 東京.

4. Nano-Photocatalytic Materials for Solar Fuel Conversion and Environmental Remediation
Jinhua Ye, Jianjun Guo, Han Zhou, Shuxin Ouyang, Naoto Umezawa and Zhigang Zou
2013 JSAP-MRS Joint Symposium, 2013.9.16-20, 京都.

5. Design and Construction of Nano Photocatalytic Materials System for CO_2 Reduction
Jinhua Ye, S. Ouyang, H. Tong, Han Zhou, Peng Li, Naoto Umezawa, Z. Zou,
IUMRS-ICAM2013, 2013.9.22-27, Qingdao, China.

6. Synthesis and Self-assembly of 3D Hierarchical Artificial Photosynthetic System for Solar Fuel Conversion
Jinhua Ye, Shuxin Ouyang, H. Tong, Han Zhou, L. Liu, N. Umezawa
IUMRS-ICAM2013, 2013.9.22-27, Qingdao, China.

7. Design of Nano Photocatalytic Materials System for for solar fuel conversion and environmental remediation
Jinhua Ye

The 9th Nanjing-Hokkaido-NIMS/MANA Joint Symposium, 2013.10.11-13, Huangshan, China.

8. Design and Construction of Nanostructures Photocatalytic Materials for Solar Fuel Conversion
Jinhua Ye, Hua Tong, Lequan Liu, Shuxin Ouyang, Naoto Umezawa
247th ACS National Meeting & Exposition, March 16-20, 2014, Dallas, Texas Dallas, USA.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

葉　金花

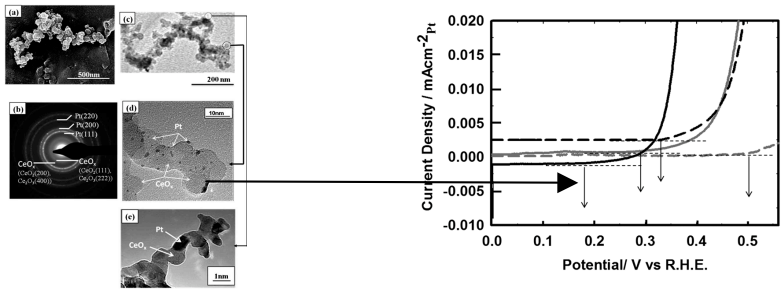
科学研究費助成事業（特別研究員奨励費）：
「持続可能な低炭素社会の実現に向けた環境・エネルギー再生技術に関する研究」

物質・材料研究機構　イオニクス材料化学研究室

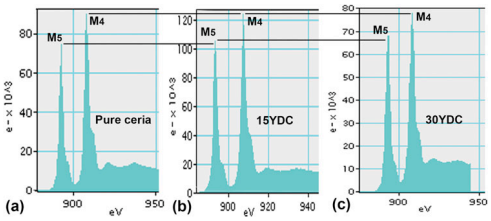
（現教員）
客員教授　　森　利之

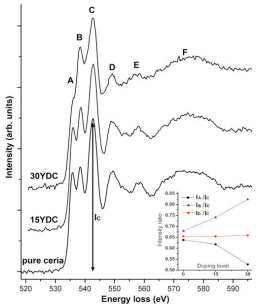
（研究概要）
当研究室は、材料合成、材料キャラクタリゼーション及び、特性と結晶構造の関係を合理的に考察するためのアトミスティック・シミュレーションを組み合わせて、燃料電池用材料を中心に、高い化学機能を有する材料の創製を目指した研究を行っている。2013 年度の代表的成果は以下のとおり。

【省白金担持セリアナノワイヤ/C 電極の作製とメタノール酸化反応活性の検討】　セリアナノワイヤ表面を反応場として白金とセリアの界面を多量に作製した省白金担持セリアナノワイヤ/C 電極を作製。この界面の助触媒機能により白金表面のメタノール酸化活性が向上（論文 5)。メタノール酸化反応の反応開始電位が低下する作用を確認した。

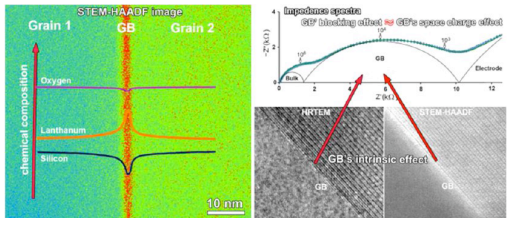


【イットリウムドープドセリア中に生じる酸素秩序化構造の解析】イットリウムをドープしたセリアは、酸化物形燃料電池用固体電解質やアノード中の電極成分として用いられるが、その試料中に生じる秩序化した酸素欠陥構造のキャラクタリゼーションを実施し（論文 1,3)、アノード環境において想定される性能低下の要因を解析。Y_2O_3 類似の秩序化した酸素欠陥構造の特徴を観察。





【アパタイト系酸化物固体電解質中に生じる酸素秩序化構造の解析】
酸化物形燃料電池用固体電解質であるアパタイト系化合物の粒界抵抗の大きさと粒界組成の関係を検討。（論文 6）粒界に La リッチなアパタイト化合物が存在することで、粒界抵抗が大きくなる可能性があることを、はじめて明らかにした。



A. 原著論文

1. Microstructure evolution of yttria-doped ceria in reducing atmosphere
Z. P. Li, T.Mori, G. J. Auchterlonie, J. Zou, and J.Drennan
Renewable Energy – an international journal-, Vol.50, 494-497 (2013).

2. Defects clustering and ordering in di- and trivalently doped ceria
Z. P. Li, T. Mori T, J. Zou, and J. Drennan,
Materials Research Bulletin, Vol.48, No.2, 807-812 (2013).

3. Microstructural and chemical characterization of ordered structure in yttrium doped ceria
P. F. Yan, T. Mori, Y. Y. Wu, Z. M. Li, J. G. Auchterlonie, J. Zou, and J. Drennan,
Microscopy and Microanalysis, Vol.19, No.1, 102-110 (2013).

4. A selective sensing performance of mesoporous carbon nitride with highly ordered porous structure prepared from 3-amino-1, 2, 4-triazine
G. P. Mane, D. S. Dhawale, C. Anand, K. Ariga, Q. Ji, M. A. Wahab, T. Mori, and A. Vinu
Journal of Materials Chemistry A, Vol.1, No.8, 2913-2920 (2013).

5. Fabrication of a nano-structured Pt-loaded cerium oxide nanowire and its anode performance in the methanol electro-oxidation reaction
S. Chauhan, G. J. Richards, T. Mori, P. F. Yan, J. P. Hill, K. Ariga, J. Zou, and J. Drennan
Journal of Materials Chemistry A, Vol.1, No.20, 6262-6270 (2013).

6. Microanalysis of grain boundary's blocking effect in lanthanum silicate electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells
P. F. Yan, A. Mineshige, T. Mori, Y. Y. Wu, G. J. Auchterlonie, J. Zou, and J. Drennan
ACS Applied Materials & Interfaces, Vol.5, No.11, 5307-5313 (2013).

C. 著書

1. Advanced materials for fuel cells
T. Mori, and J. Drennan
Handbook of Sustainable Engineering, editors in chief: Prof. Kauffman Joanne, Prof. Lee Kun-Mo, Spriger Publishing Company, (New York, NY 10036), ISBN: 978-1-4020-8940-4, Section No.60, Advanced materials for fuel cells, 1175-1187 (2013).

2. Defect clusters in rare earth doped ceria
Z. P. Li, and T. Mori
Rare Earths: New Research, Editor: Prof. Zhosen Liu, Nova Science Publishers, Inc., (New York, NY), ISBN: 978-1-62618-996-6 (e-Book), Chapter 10, 225-236 (2013).

D. 招待講演

1. Interface design of Pt-CeO_x electrodes for polymer type fuel cells

Toshiyuki Mori
IUMRS-ICAM 2013, 2013.9.23-28, Qingdao, China.

2. Design of bulk and interface of doped ceria based materials for development of intermediate temperature operating SOFC
Toshiyuki Mori
Open Seminar at Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2013.9. 21, Dalian, China.

3. Design of Pt-CeO_x hetero-interface structure on electrodes in fuel cells
Toshiyuki Mori
The 3rd German- Japan nano-workshop, 2013.9.3, Tsukuba, Japan.

4. 機能性材料研究開発に必要な基礎知識とその応用例―燃料電池材料研究を中心に―
森　利之
筑波大学TIAナノグリーンサマースクール, 2013.8.30，つくば.

5. 燃料電池用Pt電極上のPt-CeO_x界面の設計，
森 利之
第23回日本ＭＲＳ年次大会, 2013.12.9-11，横浜.

6. 金属ー酸化物ヘテロ界面機能を活用した燃料電池用電極材料設計
森 利之
第一回日本MRS講演会，2013.12.11，横浜.

E. 外部資金の取得状況（2013.4−2014.3）

森　利之

日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B) （代表）:
「原子力発電依存低下に資するナノヘテロ組織構造制御による発電・畜電デバイスの設計」

日本学術振興会研究助成事業 日豪二国間国際共同研究（代表）:
「分散型電源用酸化物形燃料電池―固体酸化物形電解セルツインデバイス内微細構造解析」

科学研究費助成事業 （Bretislav Smid 特別研究員奨励費）（受け入れ研究者）:
「燃料電池用省白金・非白金電極界面設計研究」