

6-6 協奏分子システム研究センター

階層分子システム解析研究部門

秋山修志(教授)(2012年4月1日着任)

A-1) 専門領域：生物物理学，時間生物学

A-2) 研究課題：

- a) タンパク質時計が奏でる概日リズムの分子科学的解明
- b) タンパク質時計のコヒーレント制御
- c) X線溶液散乱とX線結晶構造解析を相補的に駆使した生体高分子の動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) X線小角散乱を始めとする各種分光法を用いて，時計タンパク質 KaiC の構造変化を捉えた。KaiC はドーナツを2つ積み上げたような2重のリング状構造をしており，片方のリングにある「周期を規定する ATPase」の制御状態と密に連動して，もう片方のリング半径が膨らんだり，縮んだりを繰り返す。このリズムカルな分子鼓動を蛍光分光法でリアルタイム計測することに成功した。
- b) タンパク質時計の応答を大規模スクリーニングするための実験装置を独自開発した。今後，外乱の種類や時空間的パターンについて検証を深めることで，源振の特性が導き出されるものと期待される。
- c) 散乱強度の規格化に用いる標準タンパク質の調製・品質管理法を確立することで，原点散乱強度を用いた分子量推定の精度や再現性を向上させることに成功した。また，生体高分子のX線溶液散乱計測に特化した8連セルを開発し，これによりデータ品質を損なうことなく実験時間を大幅に短縮することに成功した。

B-1) 学術論文

A. MUKAIYAMA, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, "Native-State Heterogeneity of β_2 -Microglobulin as Revealed by Kinetic Folding and Real-Time NMR Experiments," *J. Mol. Biol.* **425**, 257–272 (2013).

A. MUKAIYAMA, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, "The Molten Globule of β_2 -Microglobulin Accumulated at pH 4 and Its Role in Protein Folding," *J. Mol. Biol.* **425**, 273–291 (2013).

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. TAKENAKA, A. MUKAIYAMA, T. K. CCAUDHURI, K. KATO and K. KUWAJIMA, "The H/D-Exchange Kinetics of the *Escherichia coli* Co-Chaperonin GroES Studied by 2D NMR and DMSO-Quenched Exchange Methods." *J. Mol. Biol.* **425**, 2541–2560 (2013).

B-4) 招待講演

S. AKIYAMA, "KaiC as a Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock," 6th Japan-Korea Seminars on Biomolecular Science: Experiments and Simulation, Okazaki (Japan), November 2013.

秋山修志,「タンパク質時計のブラックボックスを開く」大阪大学蛋白質研究所セミナー第4回神経科学と構造生物学の融合研究会,自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター,岡崎,2013年11月.

S. AKIYAMA, “KaiC as a Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock,” 15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science, “Hierarchical Structure from Quantum to Functions of Biological Systems,” Kobe (Japan), July 2013.

S. AKIYAMA, “Circadian Pacemaker of Cyanobacteria by Intra-Molecular Feedback Regulation of KaiC ATPase,” IMS Workshop on “Hierarchical Molecular Dynamics: From Ultrafast Spectroscopy to Single Molecule Measurements,” Okazaki (Japan), June 2013.

S. AKIYAMA, “Tracking and Visualizing Intramolecular Feedback in Cyanobacterial Clock Protein KaiC,” The 5th Japan-Taiwan joint meeting on neutron and X-ray scattering, Tokai (Japan), February 2013.

B-6) 受賞,表彰

S. AKIYAMA, The Protein Society Annual Poster Board Award (2002).

S. AKIYAMA, 2006 SAS Young Scientist Prize (2006).

秋山修志,日本生物物理学会若手奨励賞(2007).

秋山修志,平成20年度文部科学大臣表彰若手科学者賞(2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会委員(2011-).

日本生物物理学会分野別専門委員(2010,2012).

日本生物物理学会中部支部長(2013-).

学会の組織委員等

第18回日本時間生物学会学術大会実行委員(2011).

第12回日本蛋白質科学会年会組織委員(2012).

第50回日本生物物理学会年会実行委員(2012).

文部科学省,学術振興会,大学共同利用機関等の委員等

SPring-8利用研究課題審査委員会(2011-).

学会誌編集委員

日本生物物理学会「生物物理」会誌編集委員(2009-2011,2013-).

日本放射光学会「放射光」会誌編集委員(2013-).

日本結晶学会「日本結晶学会」会誌編集委員(2010-2012).

B-8) 大学での講義,客員

岡崎統合バイオサイエンスセンターサマースクール,講師,2013年8月22日-24日.

北海道大学大学院講義,集中講義「ナノテクノロジー・ナノサイエンス概論I ナノバイオシステム論」,2013年8月7日-9日.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究,「時間と共に離合集散を繰り返す分子機械のX線小角散乱・動的構造解析」秋山修志 (2005年-2009年).

科研費若手研究(B),「異常分散・X線小角散乱を利用した無配向生体高分子の2原子間距離計測」秋山修志 (2007年-2010年).

科研費若手研究(A),「時を生み出すタンパク質 KaiCにおけるATPase自己抑制・温度補償機構」秋山修志 (2010年-2013年).

科研費挑戦的萌芽研究,「多チャンネル・セルを用いたハイスループットX線小角散乱」秋山修志 (2012年-2014年).

科研費若手研究(B),「溶液中における時計タンパク質 KaiC の動態解析」向山厚 (2013年-2014年).

科研費基盤研究(B),「時計タンパク質の固有周波数の分子科学的解明」秋山修志 (2013年-2015年).

C) 研究活動の課題と展望

向山助教, 博士研究員, 研究補助員らの努力により, シアノバクテリアの時計タンパク質について生物物理学, 分光学, 構造生物学といった幅広い方向への研究展開が可能となった。分子科学研究所へ着任してから2年目を迎え, その間集中して取り組んできた分子時計システムについての研究成果を取りまとめる段階となり, 現在その準備を進めている。

液中高速AFMとX線溶液散乱システムの立ち上げに取り組んでおり, 近い時期に, 分子システムの動的構造解析手段が整備される見通しである。次年度は, 種々の分子システムについて応用研究を行うだけでなく, 同時に計測効率や精度の向上に取り組みたい。

石 崎 章 仁 (若手独立フェロー (特任准教授))(2012年3月1日着任)

A-1) 専門領域：理論物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 凝縮相化学動力学過程の量子理論
- b) 分子システムの環境適応性の理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成を行う藍色細菌や緑色植物の光化学系 II 反応中心における初期電荷分離過程の様態は、同じく光合成を行う紅色細菌のそれとは大きく異なることが明らかになってきた。紅色細菌の反応中心ではスペシャル・ペアからの電荷分離は数ピコ秒の時間スケールで起こる事が明らかになっているが、藍色細菌や緑色植物の光化学系 II 反応中心での初期電荷分離はスペシャル・ペアの隣にあるアクセサリ・クロロフィルから数百フェムト秒～1ピコ秒の時間スケールで起こることが明らかになりつつある。我々は、凝縮相量子動力学の視点から光化学系 II 反応中心で見られるような超高速光誘起電子移動反応の可能性やその原因を解析している。タンパク質の運動が色素分子の電子状態に及ぼす揺らぎ/タンパク質の再配置過程の時間スケールと色素の電子励起の量子力学的非局在化との競合が光誘起電子移動反応の速度を制御し、電子供与体と電子受容体との結合が数十 cm^{-1} 程度である状況においてでさえ数百フェムト秒の時間スケールの電荷分離が実現し得ることを理論的に示した。
- b) 光合成光捕獲系における色素の電子励起エネルギー移動を議論する上で、色素分子とタンパク質環境との相互作用によって形成される色素分子の励起エネルギー「地形」は重要な枠割を果たし、電子励起がエネルギー地形の勾配に従って拡散するという描像で議論されてきた。このエネルギー地形は *in vitro* のサンプルを用いた分光実験とX線結晶構造の情報により決定され、また色素の電子状態の揺らぎとタンパク質の局所的な歪みの間には線形応答論が成り立つことが前提とされてきた。しかし、そのような議論では環境変動に応じた「高い効率で起こるエネルギー移動」と「過剰摂取したエネルギーを熱放出させる制御機構」という一見相反する2つの機構の自律的スイッチング・環境適応性を説明できない。本プロジェクトでは、光合成エネルギー移動過程の環境適応性を生み出す因果関係のループを明らかにすべく、色素タンパク質複合体の局所的な歪みが誘起するコンフォメーション変化、それに伴う色素の再配置・エネルギー地形変化の可能性の検討を統計力学的モデルに基づいて開始した。

B-1) 学術論文

A. ISHIZAKI, "Interaction between Quantum Mixing and Environmental Dynamics Controlling Ultrafast Photoinduced Electron Transfer and Its Temperature Dependence," *Chem. Lett.* **43**, 1406–1408 (2013).

L. BANCHI, G. COSTAGLIOLA, A. ISHIZAKI and P. GIORDA, "An Analytical Continuation Approach for Evaluating Emission Lineshapes of Molecular Aggregates and the Adequacy of Multichromophoric Förster Theory," *J. Chem. Phys.* **138**, 184107 (14 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

石崎章仁, 「光合成光捕集系における電子エネルギー移動と量子コヒーレンス」『レーザー研究』**41**, 391–397 (2013).

B-4) 招待講演

A. **ISHIZAKI**, “Quantum aspects in photosynthetic light harvesting—old roots, new shoots,” Sixth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), November 2013.

A. **ISHIZAKI**, “Electronic and vibrational wave packets in photosynthetic energy transfer,” Quantum Simulation of Open Quantum Systems, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, Freiburg (Germany), November 2013.

A. **ISHIZAKI**, “Electronic and vibrational wave packets in photosynthetic energy transfer,” Vancouver-Okazaki Workshop on Coherent and Incoherent Wave Packet Dynamics, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), November 2013.

A. **ISHIZAKI**, “TBA,” International Conference on Computational Modeling Methods and Applications, Northeast Normal University, Changchun, Jilin (China), September 2013. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

A. **ISHIZAKI**, “Quantum dynamical aspects of efficient energy transfer in photosynthetic light harvesting,” The 15th Asian Chemical Congress, Sentosa (Singapore), August 2013.

石崎章仁, 「光合成光捕獲系におけるエネルギーと電子の移動」CMSI 第1部会「新物質新量子相の基礎科学」夏の学校2013, 蔵王, 2013年8月.

A. **ISHIZAKI**, “What do we learn about light harvesting systems from long-lived electronic coherence?” Quantum Effects in Condensed-phase Systems, Telluride Science Research Center, Telluride (U.S.A.), July 2013.

A. **ISHIZAKI**, “Quantum aspects in photosynthetic light harvesting—old roots, new shoots,” The 15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science: Quantum to Life, Kobe (Japan), July 2013.

A. **ISHIZAKI**, “TBA,” Quantum Transport in Light-Harvesting Bio-nanostructures, Florence (Italy), March 2013. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

石崎章仁, 「植物・細菌の光捕獲戦略」若手研究者による分野間連携研究プロジェクトワークショップ「太陽系外惑星のハビタビリティと光合成」修善寺, 2013年3月.

石崎章仁, 「分子システムが見せる自律性の理解に向けて」第1回NINS Colloquium「自然科学の将来像」箱根, 2013年2月.

A. **ISHIZAKI**, “What do we learn about light harvesting systems from long-lived electronic coherence?” International Workshop on Quantum Biology: Facts and Future Prospects, Indian Institute of Technology Rajasthan, Jodhpur (India), January 2013.

A. **ISHIZAKI**, “What do we learn about light harvesting systems from long-lived electronic coherence?” The 72nd Okazaki Conference on Ultimate Control of Coherence, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January 2013.

A. **ISHIZAKI**, “TBA,” 7th Winter School on Quantum Information Science in Taiwan, Kaohsiung (Taiwan), January 2013. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

A. **ISHIZAKI**, “Photosynthetic Light Harvesting: Recent Advances in Theoretical and Experimental Studies,” SOKENDAI Asian Winter School, Frontiers in Photo-Molecular Science, Okazaki (Japan), January 2013.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

ベルギー王国 the 22nd Solvay Conference on Chemistry, Scientific Secretary (2010).

その他

The Netherlands Foundation for Fundamental Research on Matter, external reviewer (2013).

Research Grant Council of Hong Kong, external reviewer (2012).

B-8) 大学での講義，客員

Wissenschaftskolleg zu Berlin, Fellow 2012–2013, 2013年 2月–3月，5月–6月.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A), 「光合成光捕獲系における電子エネルギー移動ダイナミクスとその環境適応性の分子理論」石崎章仁 (2013年–2017年).

科研費研究活動スタート支援, 「光合成エネルギー移動ダイナミクスを制御するタンパク質構造の揺らぎと変化について」石崎章仁 (2012年–2013年).

ドイツ連邦共和国 Short-term Fellowship at Wissenschaftskolleg zu Berlin, “Bridging Quanta, Molecules, and Life: Theoretical investigation of responsive and autonomous behaviors of molecular systems,” Akihito Ishizaki (2012年–2013年).

日本学術振興会海外特別研究員事業, 「光合成複合体における超高速エネルギー移動の量子力学的機構の解明」石崎章仁 (2008年–2010年).

科研費特別研究員奨励費, 「超高速非線形分光による凝縮相中分子および分子集合体の量子力学の理論的解析」石崎章仁 (2006年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

米国における助教授人事を途中で辞退し、帰国・着任してから2年が経過しようとしている。当面の科学的課題は、これまで取り組んできた光合成光捕獲系の色素電子状態・電子励起エネルギー移動の卓越した効率の物理化学的理解に加えて、環境応答性というダイナミックで自律的な分子機構を理解することである。この研究課題を通して、一般に、電子構造・分子力学という歴史的進展の先にある分子システムがその機能を自律的に発現させるための分子力学自由度の条件を探りたい。多重の階層を跨ぐかもしれない問題の複雑さと現在の研究グループの規模を鑑みて、この数年は将来の詳細な大規模研究への展開に備えた理論の枠組み構築に重心を置くことになる。しかし、更なる研究の広がりや深まり・国際競争力増強のためにはグループの拡充が重要課題の一つであることは言うまでもない。ヒューマンリソースは真剣に議論すべきクレーショナルな問題である。

鹿野 豊 (若手独立フェロー (特任准教授))(2012年2月16日着任)

A-1) 専門領域: 光物性物理学, 量子光学

A-2) 研究課題:

- a) 非平衡凝縮体の生成および検出
- b) ハイブリッド量子系における制御理論
- c) 光信号増幅の技術開発
- d) 操作的観点による物理学理論の再構築および情報理論の発展

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 半導体中のマイクロ共振器系における共振器ポラリトンはそのフォトルミネッセンスを検出することから凝縮体を形成することが知られている。これが平衡状態に近い系で知られているボーズ・アインシュタイン凝縮体として捉えられるかどうか問題であった。低密度励起領域では、近似的にボーズ・アインシュタイン凝縮体として解釈しても問題でないということを明らかにし、高密度励起領域では、従来のレーザー発振とは違う領域が存在することを理論的に予言し、実験でもその理論予言がサポートされる結果を得た。これを契機に新しいレーザー発振の原理や新しい準粒子の凝縮体生成メカニズムへの研究に着手した。
- b) 近年、量子情報処理を中心に注目されている異なる物理系に実現された有限次元の量子力学系をハイブリッド量子系と呼ぶ。近年、実験に成功されたダイヤモンド中の窒素・格子欠陥中心と超伝導量子ビットとの結合系において、そのマグノン制御のための条件を明らかにした。
- c) 1分子光検出などで必須の技術である微弱信号の増幅技術を量子力学の干渉効果をうまく用いることにより明らかにすることが出来た。具体的には、ビームプロファイルをガウスモードではなく非ガウスモードを用いることにより、より大きな効果の信号増幅が出来ることを示した。また、非ガウスモードの典型例であるラゲールガウスモードを用いて光の偏光状態を推定する方法を提案し、実装した。
- d) 熱力学と統計力学はどちらもマクロな物理を取り扱う理論であるがその対応関係は明確になっていなかった。そこで、平衡状態において情報科学的見地を用いて操作論的に統計力学を定義し直し、もともと操作論的に定義されてきた熱力学との対応関係を情報理論的エントロピーを用いて明らかにした。そして、少数サンプルに対する情報量に関する研究に着手した。

B-1) 学術論文

Y. SUSA, Y. SHIKANO and A. HOSOYA, "Reply to "Comment on 'Optimal Probe Wavefunction of Weak-Value Amplification'"", *Phy. Rev. A* **87**, 046102 (2 pages) (2013).

T. HORIKIRI, Y. MATSUO, Y. SHIKANO, A. LOGGLER, S. HOFLING, A. FORCHEL and Y. YAMAMOTO, "Temperature Dependence of Highly Excited Exciton Polaritons in Semiconductor Microcavities," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 084709 (10 pages) (2013).

A. U. HARDAL, P. XUE, Y. SHIKANO, O. E. MUSTEAPLIOGLU and B. C. SANDERS, “Discrete-Time Quantum Walk with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Coupled to a Superconducting Flux Qubit,” *Phys. Rev. A* **88**, 022303 (11 pages) (2013).

Y. SHIKANO, E. SEGAWA, A. PEREZ and J. WANG, “A Special Issue on Theoretical and Mathematical Aspects of Discrete Time Quantum Walks,” *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10**, 1555–1556 (2013).

Y. SHIKANO, “From Discrete Time Quantum Walk to Continuous Time Quantum Walk in Limit Distribution,” *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10**, 1558–1570 (2013).

M. GONULOL, E. AYDINER, Y. SHIKANO and O. E. MUSTEAPLIOGLU, “Survival Probability in a Quantum Walk on a One-Dimensional Lattice with Partially Absorbing Traps,” *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10**, 1596–1600 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SHIKANO, “Counter-factual Phenomenon in Quantum Mechanics,” in *Quantum Bio-Informatics V*, Springer, pp. 463–472 (2013).

B-4) 招待講演

鹿野 豊, 「データ駆動型科学研究の将来像」第2回 NINS Colloquium セッション2 : ピックデータと仮説形成 : 複雑系の理解に向けて, ヤマハリゾート「つま恋」掛川, December 2013.

Y. SHIKANO, “光渦を使った量子トモグラフィ,” Symposium on New Frontiers of Quantum Photonic Network, 電気通信大学, 調布, November 2013.

Y. SHIKANO, “On Fluctuation-Dissipation Theorem in Non-equilibrium Steady State,” ELiTES thermal noise workshop 2, Jena University, Jena (Germany), August 2013.

鹿野 豊, 「反転分布のないレーザー発振に向けて」NAIST グリーンフォトンクス研究会「有機レーザーを目指して」奈良先端科学技術大学院大学, 生駒, August 2013.

Y. SHIKANO, “On the Signal Amplification—From Weak-Value Amplification—,” Summer Workshop on “Physics, Mathematics, And All That Quantum Jazz,” Kinki University, Higashiosaka, August 2013.

Y. SHIKANO, “How to implement the discrete time quantum walk in the hybrid quantum system?”九州大学 Math-for-Industry 研究所共同利用研究会「量子ウォーク数理の新展開 : 物質制御への応用」九州大学, 福岡, June 2013.

Y. SHIKANO, “Quasi-Magnon Dynamics on Hybrid Superconducting Qubit and Nitrogen Vacancy Centers in Diamond,” 1st Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications,” Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji (Japan), June 2013.

鹿野 豊, 「弱値を巡る量子測定理論と量子論の解釈」第2回つくば量子情報サロン, 産業技術総合研究所, つくば, 2013年5月.

Y. SHIKANO, “Nonlinear (Discrete Time) Quantum Walk and Porous Medium Equation,” RCPAM-CMRU勉強会 “Quantum Walks and Dynamics on Metric Graphs,” Tohoku University, Sendai, March 2013.

Y. SHIKANO, “Introduction to Quantum Optics—Toward well understanding the nano-scale science (chemistry)—,” 2013 Asian Core Winter School “Advances in Nanomaterials Chemistry—Theory and Experiment,” Hanwha Resort Haeundae, Busan (Korea), January 2013.

Y. SHIKANO, "On Inhomogeneous Quantum Walks," Joint Mathematics Meeting 2013, San Diego Convention Center, San Diego (U.S.A.), January 2013.

Y. SHIKANO, "Exciton-polariton condensation in high excitation density regime," The 72nd Okazaki Conference on "Ultimate Control of Coherence," Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January 2013.

B-6) 受賞, 表彰

Y. SHIKANO, FQXi Essay Contest "It from Bit or Bit from It" Fourth Prize (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

世界物理年共同主催事業「物理チャレンジ2005」組織委員 (2005).

世界物理年記念春のイベント「物理・ひと・未来」部会員 (2005).

世界物理年春休みイベント「めざせ! 未来のアインシュタイン」運営補助員 (2005).

British Council 主催 Global Innovation Lab. Workshop, パネリスト (2010).

STeLA (Science and Technology Leadership Association) JAPAN Kick off Meeting 総括責任者 (2009).

その他

World Physics Year Launch Conference "Physics for Tomorrow" 日本代表派遣学生 (2005).

早稲田大学本庄高校出前授業「どうやって小さい現象を観るのか?——光で観える限界がある!?——」(2013).

小布施 x Summer School by H-LAB 「小布施WEEKEND カフェ」登壇者 (2013).

岡崎市立城北中学校出前授業「観自然 ~ 「もの」を観る様々な方法 ~ 」(2013).

B-8) 大学での講義, 客員

チャップマン大学, 客員助教授, 2011年 11月-.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「微小共振器ポラリトン凝縮体生成過程の量子ダイナミクスの解析」鹿野 豊 (2013年-2014年).

日本学術振興会優秀若手研究者海外派遣事業, 「時間とエネルギーに対する量子測定モデルの確立」鹿野 豊 (2009年-2011年).

科研費特別研究員奨励費, 「時間とエネルギーに対する量子測定モデルの確立」鹿野 豊 (2009年-2012年).

C) 研究活動の課題と展望

新しく始めた小さな研究の種を大きくするためには, ビジネス三原則でもある「ヒト・モノ・カネ」の三拍子が揃わなければならない。これまで共同研究を増やすという形でヒューマンリソースの確保を行ってきたが, それでは限界があるということに気付いた。今後, この小さな研究の種を成長させるためには, グループとして多様な人材を確保することに加え, 人材を適切に受け入れるだけの土壌を整備しなければならない。

小林 玄 器 (若手独立フェロー (特任准教授))(2013年9月1日着任)

A-1) 専門領域: 無機固体化学, 固体イオニクス, 電気化学, リチウム二次電池

A-2) 研究課題:

- a) 酸水素化物を基本とした新規機能性材料の探索
- b) 電極 / 電解質界面制御によるリチウム二次電池の高性能化
- c) 薄膜全固体 Li 二次電池の作製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヒドリドが規則配列した新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+x+y}\text{O}_{3-y}$ ($-1 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2$) を合成し, ヒドリドの含有量と原子配列の制御に初めて成功した。これらの物質はヒドリドイオン導電性を持ち, ヒドリドのイオン導電現象を利用した固体電池の電解質に用いることができた。
- b) リチウム二次電池の高容量正極材料として期待されている $\text{Li}_{1.2}\text{MO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) の粒子表面を Al_2O_3 で修飾することで電池特性の向上に成功した。また, Al_2O_3 修飾を施した $\text{Li}_{1.2}\text{MO}_2$ の粒子の最表面からバルク内部にかけての電子状態を硬 X 線光電子分光測定により明らかにした。
- c) マグネトロンスパッタを用いた正極材料 (LiCoO_2), 電解質材料 (Li_3BO_3) の薄膜作製条件を見出した。Au/LiCoO₂/Li₃BO₃/Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂/Li₃BO₃/In/Au で構成される全固体二次電池を作製し, 電池特性を得ることに成功した。

B-1) 学術論文

M. IQBAL, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA and R. KANNO, "Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Layered $\text{La}_2\text{Li}_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}\text{O}_{2+2x}$," *J. Solid State Chem.* **206**, 14–19 (2013).

G. SARAVANAN, K. NANBA, G. KOBAYASHI and F. MATSUMOTO, "Leaching Tolerance of Anodic Pt-Based Intermetallic Catalysts for Formic Acid Oxidation," *Electrochem. Acta* **99**, 15–21 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

F. MATSUMOTO, G. SARAVANAN and G. KOBAYASHI, "Application of Ordered Intermetallic Phases to Electrocatalysis," *Electrochemical society transactions*, **50**, 3–8 (2013).

M. IQBAL, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA and R. KANNO, "Structural and Electrochemical Properties of Layered Structure $\text{La}_2\text{Li}_{2x}(\text{CO})_{1-x}\text{O}_4$," *Solid State Ionics: Ionics for Sustainable World, Proceedings of the Asian Conference 13th*, 350–358 (2013).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の開発」第一回TMS研究会講演会, 横浜, 2013年1月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

2013年電気化学秋季大会実行委員 (2013).

B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援,「逆ペロブスカイト型新規リチウムイオン導電体の創成」小林玄器 (2011年-2012年).

科研費若手研究(B),「ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の探索」小林玄器 (2012年-2014年).

科学技術振興機構さきがけ研究「新物質科学と元素戦略」,「ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索」小林玄器 (2012年-2016年).

C) 研究活動の課題と展望

酸水素化物を基軸とした物質探索(研究課題a)

これまでの研究を基に,より優れたヒドリド導電特性を持つ物質の探索を行う。さらに,将来的にはヒドリド導電現象を利用したエネルギーデバイスの創成を目指した研究に展開していきたいと考えている。また,物質探索を遷移金属系に拡大し,これまでない電子物性を持つ新規物質の発見を目指す。結晶構造中のヒドリド含有量と元素配列が電子物性に与える影響は未だ明らかにされておらず,本研究を通じて酸水素化物の物質設計指針を示したいと考えている。

電極 / 電解質界面の制御(研究課題b), c)

リチウム二次電池電極の表面を異種酸化物やリン酸塩などで修飾し,電池特性の飛躍的向上に繋がる界面制御技術の確立を目指す。さらに,表面修飾が電極 / 電解質界面における電荷移動やイオン拡散に与える影響を明らかにする。表面修飾が電池反応に与える影響を明らかにするためには,電池反応前後の電極や電解質の電子状態や結晶構造の変化を調べる必要があり,UVSOR, SPring-8などの放射光施設やJ-Parcなどの中性子施設を利用する予定である。

電極 / 電解質界面でのイオン拡散現象に関する研究によって得られた知見は,全固体二次電池の開発に活かす。

機能分子システム創成研究部門

山本浩史(教授)(2012年4月1日着任)

A-1) 専門領域：分子物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機モットFET (FET = 電界効果トランジスタ)
- b) 有機超伝導FET
- c) 超分子ナノワイヤー

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Cl, Br) の薄膜単結晶を用いたFETを作製し、その電気的特性を測定した。モット絶縁体中では電子間に働くクーロン反発と格子整合のために本来金属的であるべきキャリアの伝導性が極端に低い状態が実現しているが、トランジスタのゲート電界により静電キャリアドーピングが行われると実効的なクーロン反発が遮蔽されて金属的な伝導性が復活する。こうした原理による伝導性スイッチングはこれまでの半導体デバイスではほとんど使われてこなかったが、我々のグループが世界に先駆けて原理検証したものである。本年は動作温度の上昇を目指してモット絶縁層の単分子膜化を行い、実際に室温でのFET動作を確認することが出来た。
- b) 上記モット絶縁体のモットハバードギャップを低温において小さくしていくと、超伝導状態が実現することが予想されている。そこで基板からの歪みを制御することによって極限まで電荷ギャップを小さくしたFETを作製し、これに対してゲート電圧をかけることによって電界誘起超伝導の可能性を検討した。具体的には、基板としてひっぱり歪み効果の小さいSrTiO₃を選択し、この基板にNbをドーブして伝導性を持たせることによりゲート電極としての役割も果たせるようにした後、その表面にAl₂O₃をALD(Atomic Layer Deposition)成長させることによってボトムゲート用の基板を作製した。この基板に κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの薄膜単結晶を載せて低温まで温度を下げると、ちょうど電子相が超伝導とモット絶縁体の境界付近に誘導され、非常に小さな摂動で超伝導転移を制御できる状態を実現することに成功した。この状態でゲート電圧をかけると、絶縁体だったデバイス抵抗がほんの数ボルトの電圧で超伝導状態に転移し、有機物として世界で初めての超伝導FETが実現出来たことが明らかとなった。さらに、光によってダイポールのスイッチングが出来る単分子誘電膜を組み合わせると、紫外光と可視光で超伝導状態をON/OFFすることが出来るようになった。
- c) 我々は以前の研究において、分子性導体の結晶中にハロゲン結合を利用した超分子ネットワーク構造を構築し、絶縁性の被覆構造とその中を貫通する伝導性ナノワイヤーとからなる複合構造を形成した。こうしたナノワイヤーは結晶構造の中で三次元的に周期配列しているため、結晶の並進対称性を使った配線材料として利用できる可能性がある。そのため、現在このようなナノワイヤーの物性と配列様式を改良するための研究を行っている。

B-1) 学術論文

T. KUSAMOTO, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, "Utilization of σ -Holes on Sulfur and Halogen Atoms for Supramolecular Cation...Anion Interactions in Bilayer Ni(dmit)₂ Anion Radical Salts," *Cryst. Growth Des.* **13**, 4533-4541 (2013).

H. M. YAMAMOTO, N. NAKANO, M. SUDA, Y. IWASA, M. KAWASUGI and R. KATO, “A Strained Organic Field-Effect Transistor with a Gate-Tunable Superconducting Channel,” *Nat. Commun.* **4**, 2379 (7 pages) (2013).

N. TAJIMA, T. YAMAUCHI, T. YAMAGUCHI, M. SUDA, Y. KAWASUGI, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, Y. NISHINO and K. KAJITA, “Quantum Hall Effect in Multilayered Massless Dirac Fermion Systems with Tilted Cones,” *Phys. Rev. B* **88**, 075315 (6 pages) (2013).

H. M. YAMAMOTO, J. UENO and R. KATO, “Critical Behavior of a Filling-Controlled Mott-Transition Observed at an Organic Field-Effect-Transistor Interface,” *Eur. Phys. J. Special Topics* **222**, 1057–1063 (2013).

N. TAKUBO, N. TAJIMA, H. M. YAMAMOTO, H. CUI and R. KATO, “Lattice Distortion Stabilizes the Photoinduced Metallic Phase in the Charge-Ordered Organic Salts (BEDT-TTF)₃X₂ (X = ReO₄, ClO₄),” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 227401 (5 pages) (2013).

T. KUSAMOTO, H. M. YAMAMOTO, N. TAJIMA, Y. OSHIMA, S. YAMASHITA and R. KATO, “Bilayer Mott System with Cation–Anion Supramolecular Interactions Based on a Nickel Dithiolene Anion Radical: Coexistence of Ferro- and Antiferromagnetic Anion Layers and Large Negative Magnetoresistance,” *Inorg. Chem.* **52**(9), 4759–4761 (2013).

Y. KOSAKA, H. M. YAMAMOTO, A. TAJIMA, A. NAKAO, H. CUI and R. KATO, “Supramolecular Ni(dmit)₂ Salts with Halopyridinium Cations—Development of Multifunctional Molecular Conductors with the Use of Competing Supramolecular Interactions,” *CrystEngComm* **15**(16), 3200–3211 (2013).

N. TAKUBO, N. TAJIMA, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Observation of Photo-Induced Insulator-to-Metal Transition in Charge-Ordered α -(BEDT-TTF)₂I₃ Thin Crystal by Simultaneous Transport and Optical Measurement,” *J. Lumin.* **137**, 237–240 (2013).

B-4) 招待講演

H. M. YAMAMOTO, “Electric field induced superconductivity in strongly correlated organic materials,” ISCOM2013, Montreal (Canada), July 2013.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Mott FET and field induced superconductivity,” ICTP LEMSUPER Conference, Trieste (Italy), September 2013.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Mott-FET and Field-Induced Superconductivity,” 5th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π -Space and Its Function, Okazaki, October 2013.

H. M. YAMAMOTO, “A Strained Organic Field-Effect-Transistor with a Gate-Tunable Superconducting Channel,” ISSMM2013, Tokyo, November 2013.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Mott-FET and its phase transitions,” International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics, Okayama, December 2013.

山本浩史, 「有機モット転移トランジスタと電界誘起超伝導」物性研短期研究会, 物性研, 柏, 2013年11月.

山本浩史, 「光による界面分極変化と有機強相関トランジスタ」電子誘電体の新展開——光と分極がおりなす新物質相——研究会, 仙台, 2013年12月.

山本浩史, 「有機伝導体界面における電場誘起相転移現象」表面・界面スペクトロスコープ2013, 三島, 2013年12月.

B-6) 受賞, 表彰

山本浩史, CrystEngComm Prize (2009).
山本浩史, 分子科学会奨励賞 (2009).
山本浩史, 理研研究奨励賞 (2010).
須田理行, 分子科学討論会優秀講演賞 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会企画委員 (2012-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会運営委員 (2007-).

学会の組織委員等

日本化学会プログラム編集委員幹事 (2013).

学会誌編集委員

Molecular Science 編集委員 (2010-2011).

その他

理化学研究所研究員会議代表幹事 (2009-2010).

B-8) 大学での講義, 客員

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 「半導体電子物性」2013年 11月-2014年 2月.

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 連携教授, 2012年 6月-.

総研大アジア冬の学校, “Organic Field-Effect-Transistors: Its mechanism, application and recent advances,” 2013年 12月 10日-13日.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発」山本浩史 (2009年-2013年).

科研費若手研究(A), 「超分子ナノワイヤーの冗長性拡張による金属化」山本浩史 (2008年-2011年).

科研費特定領域研究(公募研究), 「電極との直接反応によるDCNQI ナノ単結晶作成とその機能探索」山本浩史 (2006年-2008年).

理研理事長ファンド戦略型, 「シリコン基板上での分子性導体ナノ結晶作成とその物性測定」山本浩史 (2005年-2007年).

理研研究奨励ファンド, 「Crystal Engineering を用いた導電性ナノワイヤーの多芯化・直交化」山本浩史 (2003年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

分子系ならではの格子の柔らかさと電子間の相互作用をうまく生かして創発的物性探索を展開する。具体的には、これまで開発してきた低温での超伝導転移や室温付近でのモット転移を用いたデバイスに対して、単分子薄膜技術や光応答性双極子を組み合わせることによって、新しい電子素子・分子素子の作製と関連するサイエンスの創出を試みる。

村 橋 哲 郎 (教 授) (2012 年 4 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：錯体化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体の創成と性状解明
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成と性状解明
- c) 高反応性パラジウム錯体およびパラジウムクラスターの反応性解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 複素芳香環がパラジウムに架橋 - 配位することを初めて実証。
- b) パラジウム3核クラスターがアレーンや環状オレフィン類に3核付加を起こすことを初めて実証。

B-1) 学術論文

T. MURAHASHI, S. KIMURA, K. TAKASE, S. OGOSHI and K. YAMAMOTO, “Bridging π -Coordination of Pyrrole and Indole over a Pd^I-Pd^I Bond,” *Chem. Commun.* **49**, 4310–4312 (2013).

T. MURAHASHI, K. TAKASE, K. USUI, S. KIMURA, M. FUJIMOTO, T. UEMURA, S. OGOSHI and K. YAMAMOTO, “Trinuclear Palladium Addition to Unsaturated Carobcycles,” *Dalton Trans.* **42**, 10626–10632 (2013).

B-3) 総説，著書

村橋哲郎, 「局在化近似の枠内で3中心2電子結合をどう表現するか」 *Organomet. News* 44 (2013).

B-4) 招待講演

村橋哲郎, 「有機金属錯体の構造次元性拡張」分子研研究会, 岡崎, 2013年1月.

T. MURAHASHI, “Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks,” The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki (Japan), January 2013.

村橋哲郎, 「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製と性状解明」東北大学卓越大学院研究会, 仙台, 2013年2月.

村橋哲郎, 「炭素 - 共役系と金属クラスターの間形成される柔軟な連続多点配位結合」第93日本化学会春季年会, 大津, 2013年3月.

村橋哲郎, 「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製」新学術領域研究会, 東京, 2013年5月.

T. MURAHASHI, “Dynamic Structural Changes of Multinuclear Sandwich Complexes,” Japan-China Joint Symposium for Coordination Nanomaterials, Okazaki (Japan), June 2013.

T. MURAHASHI, “Chemistry of Metal Chain Sandwich Complexes,” Japan-Canada Joint Symposium for Coordination Chemistry, Naha (Japan), November 2013.

T. MURAHASHI, “Dynamic Structural Changes in Multinuclear Sandwich Complexes,” The 63rd Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Okinawa (Japan), November 2013.

B-6) 受賞, 表彰

村橋哲郎, 日本化学会進歩賞 (2007).

村橋哲郎, 錯体化学会研究奨励賞 (2007).

村橋哲郎, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

村橋哲郎, 有機合成化学協会研究企画賞 (2008).

村橋哲郎, Royal Society of Chemistry (RSC), Dalton Lectureship Award (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部常任幹事 (2012-).

錯体化学会副事務局長 (2012-).

錯体化学会理事 (2012-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2009-).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「電子空間における金属原子集合体の形成と構造制御」村橋哲郎 (2005年).

科研費若手研究(B)「シート状2次元パラジウム骨格を持つ有機パラジウム錯体の創製」村橋哲郎 (2005年-2006年).

大阪大学FRC 若手研究者育成プログラム「サンドイッチ型二次元単層金属シート化合物の創出」村橋哲郎 (2005年).

科学技術振興機構さきかけ研究「炭素鋳型法による低次元性ナノ金属集合体のビルドアップ型創製」村橋哲郎 (2005年-2009年).

科研費特定領域研究(計画研究)「遷移金属多核錯体の高精度金属核配列制御」村橋哲郎 (2006年-2009年).

科研費若手研究(B)「メタロセン型パラジウムクラスター分子の創製および反応性」村橋哲郎 (2007年-2008年).

住友財団基礎科学助成「拡張共役炭素間に固定された多核金属種の動的集合性及び反応性の解明」村橋哲郎 (2009年-2010年).

科学技術振興機構さきかけ研究「光化学的手法による天然有機色素の金属バインディング機能創出」村橋哲郎 (2010年-2013年).

科研費挑戦的萌芽研究「メタロセン型異種混合金属クラスターの創製」村橋哲郎 (2011年-2012年).

徳山科学技術振興財団研究助成「メタロセン型後周期遷移金属クラスター触媒の開発」村橋哲郎 (2012年-2013年).

科研費若手研究(A)「後周期遷移金属を用いたメタロセノイドクラスターの創製と反応解明」村橋哲郎 (2012年-2014年).

科研費新学術領域研究(計画研究)「柔らかな連続多点配位性を持つ有機多核金属複合体の創成」村橋哲郎 (2013年-2017年).

科研費挑戦的萌芽研究「酸化-増核シーケンスに基づく一次元金属鎖分子の構築」村橋哲郎 (2013年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは、独自の分子設計指針に基づく新有機金属化合物群の実証・創成研究を進めている。特に、新しいサンドイッチ化合物群の創出に力を入れている。2つの不飽和炭化水素類がその π -電子を用いて金属に配位することにより生じるサンドイッチ錯体は、代表的な有機金属化合物群の一種であるが、従来の概念では、安定サンドイッチ分子の構造内に固定できる金属原子の数は1つまたは2つに制限されると考えられてきた。これに対して、我々の研究グループでは、新しい錯体合成法を開発し、多数の金属原子からなる金属集合体がサンドイッチ分子内に形成・固定され、安定な分子を与えることを初めて発見している(*Science*, 2006 など)。この発見を契機として、様々なサイズ・形状を持つ多核サンドイッチ化合物が得られることを明らかにしてきており、多核サンドイッチ化合物は広く存在しうる一般性の高い新分子群であることが判明しつつある。今後も合成研究をさらに展開していくことにより、オリゴマーサイズやポリマーサイズのサンドイッチ化合物が存在することを実証できる可能性がある。また、適用できる金属元素の種類を増やす検討も必要である。一方、多様な種類の多核サンドイッチ化合物が入手できるようになってきたため、多核サンドイッチ化合物の基本的物性や反応性の解明にも着手できるようになってきた。既に、いくつかの興味深い内部構造変化挙動を明らかにしており(*Nat. Chem.* 2012)、その全貌を明らかにしていくことを目指していく。また、我々のグループでは均一系で取り扱うことのできる反応活性Pd-Pd結合錯体を合成することに成功しており、その反応機構についての研究を進めている(*J. Am. Chem. Soc.* 2011 など)。パラジウムとアレーン類との結合相互作用は弱いため、これまでその配位結合様式は詳しく理解されていなかったが、この解明を進めている。

鈴木 敏 泰 (准教授) (1998年1月1日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) 曲面グラフェン分子の開発 (芳香族ベルト・サドル)
- b) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) グラフェンや曲面グラフェンは、そのユニークな構造と物性のため、化学と物理の両分野で重点的に研究されてきた。C₆₀に代表されるフラレン類は、球状で正のガウス曲率をもつ。カーボンナノチューブは円柱状であるが、ガウス曲率はグラフェンと同じゼロのままである。グラフェンに曲面を導入することは、その次元性や電子的性質に大きな影響を与える。グラフェン自身は2次元のゼロギャップ半導体であり、p型とn型の ambipolar な性質をもつ。C₆₀は0次元のn型半導体であり、カーボンナノチューブは1次元のp型半導体あるいは金属である。それでは、グラフェンに負のガウス曲率を導入した場合、その構造や物性がどのように変化するのが興味深い。

1991年、Mackay と Terrones は、負のガウス曲率をもつ仮想的な3次元グラフェンを提案した。これは、6員環と8員環の組み合わせにより構成され、periodic minimal surface のひとつである Schwarz's P-surface に似た構造をもつ。この繰り返し単位であるテトラベンゾ [8] サークュレン (TB8C) は、新規な曲面グラフェン分子として興味深い構造をもっている。これは、鞍型の極端に平面性を失った未知のベンゼノイド化合物であり、芳香族サドルと呼ぶべきものである。我々は、TB8C および8個のメチル基を導入した誘導体 (OM-TB8C) を、環状オクタフェニレンの分子内 Scholl 反応によって合成した。TB8C の単結晶 X線構造解析は、[7] サークュレンよりもさらに深い鞍状の構造を示した。結晶中でのコンフォメーションは S₄ 対称であり、DFT 計算による D_{2d} 対称からねじれた構造をしている。理論計算では、波状のねじれ運動 (擬回転) によって、非平面の遷移状態 (S₄ 対称) を経由した tub-to-tub 反転が、室温で容易に起こることを示唆している (7.3 kcal mol⁻¹)。溶液中での基底状態のコンフォメーション (D_{2d} 対称) は、結晶中のそれとは異なっているが、これは crystal-packing force と低エネルギーの擬回転によるものである。OM-TB8C は優れた電子供与体であり、有機トランジスタにおいて p 型半導体として機能する (ホール移動度: 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹)。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO and T. SUZUKI, "Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic Saddles from Negatively Curved Graphene," *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14074–14077 (2013).

E. KAYAHARA, T. IWAMOTO, H. TAKAYA, T. SUZUKI, M. FUJITSUKA, T. MAJIMA, N. YASUDA, N. MATSUYAMA, S. SEKI and S. YAMAGO, "Synthesis and Physical Properties of a Ball-Like Three-Dimensional π -Conjugated Molecule," *Nat. Commun.* **4**, 2694 (2013).

E. KAYAHARA, T. IWAMOTO, T. SUZUKI and S. YAMAGO, "Selective Synthesis of [6]-, [8]-, and [10] Cycloparaphenylenes," *Chem. Lett.* **42**, 621–623 (2013).

F. ANGER, R. SCHOLZ, E. ADAMSKI, K. BROCH, A. GERLACH, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and F. SCHREIBER, "Optical Properties of Fully and Partially Fluorinated Rubrene in Films and Solution," *Appl. Phys. Lett.* **102**, 013308 (5 pages) (2013).

S. KERA, S. HOSOUMI, K. SATO, H. FUKAGAWA, S. NAGAMATSU, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, H. HUANG, W. CHEN, A. T. S. WEE, V. COROPCEANU and N. UENO, "Experimental Reorganization Energies of Pentacene and Perfluoropentacene: Effects of Perfluorination," *J. Phys. Chem. C* **117**, 22428–22437 (2013).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(一般)「有機トランジスタのためのn型半導体の開発」鈴木敏泰(2002年–2003年).

科研費若手研究(B)「フッ素化ペンタセン類の合成と有機薄膜素子への応用」阪元洋一(2003年–2004年).

科研費若手研究(B)「チューブ状多環芳香族炭化水素の合成」阪元洋一(2006年–2007年).

C) 研究活動の課題と展望

京大化研・山子教授を代表者とするCREST「超分子化学的アプローチによる環状 共役分子の創製とその機能」に共同研究者として参加している(2016年3月まで)有機ELや有機トランジスタの材料開発における経験を生かしていきたい。これまで、有機デバイスに使われている 共役分子は直鎖型のものである。これが環化することによって、どのような固体構造を取るのか興味深い。アモルファスになるのか、結晶になるのか、それとも分子構造により自由に制御できるのか、その点を見極めていきたい。我々はこの数年、短いカーボンナノチューブである芳香族ベルトの有機合成に取り組んでいる。これは、今回のCRESTのテーマとも合致するので、今後ともその完成を目指していきたいと思う。

永田 央 (准教授) (1998年3月16日 ~ 2013年3月31日)*)

A-1) 専門領域：有機化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 多成分結合型配位子を用いた第一遷移金属錯体の構造と電気化学特性の制御
- b) 金属錯体と有機色素を用いた光励起電子移動系の開発と触媒反応への展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ターピリジン二単位とトリアゾールを結合した三成分結合型二核化配位子の合成・金属錯体形成について詳細に調べた。従来法で収率が極端に低かったトリアゾール閉環反応では，反応温度を調節することで単離精製後の収率を30%程度まで改善できた。この配位子を用いたコバルト(II)，ニッケル(II)錯体の電気化学について調べ，トリアゾール由来の還元波が -2.0 V (フェロセン基準)に現れることを確認した。
- b) ポルフィリンとサレン型配位子を結合した複合配位子を合成し，それぞれ異なる金属を結合させた異種金属複核錯体の合成を行った。サレン部位の前駆体として Boc 基で保護されたエチレンジアミンを持つポルフィリンを合成してニッケル錯体とし，その後 Boc を脱保護してサリチルアルデヒドと反応させ，第二の金属としてアルミニウム・バナジウムを挿入することに成功した。2つの金属中心の間の架橋構造が異なるものを合成し，電気化学挙動の違いについて検討した。

B-1) 学術論文

H. KON and T. NAGATA, "New Ternary Ligands Consisting of a N4 Bridging Ligand and Two Terpyridines, and Their Co(II) and Ni(II) Dinuclear Complexes. Structure, Redox Properties, and Reaction with Acid," *Dalton Trans.* **42**, 5697–5705 (2013).

H. YAMAZAKI, T. UENO, K. AISO, M. HIRAHARA, T. AOKI, T. NAGATA, S. IGARASHI and M. YAGI, "Synthesis, Characterization and Heterogeneous Catalysis for Water Oxidation of a Di-Manganese Complex with 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-Terpyridine," *Polyhedron* **52**, 455–460 (2013).

B-6) 受賞，表彰

永田 央, 平成25年度科学研究費審査委員表彰 (2013.10).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (1999–2000).

学会の組織委員等

International Meeting "Photosynthesis in the Post-Genomic Era: Structure and Function of Photosystems" 組織委員 (2006).

The 70th Okazaki Conference "Molecular Mechanism of Photosynthetic Energy Conversion: The Present Research and Future Prospects" 組織委員 (2010).

学会誌編集委員

Biochimica and Biophysica Acta, “Photosynthesis” Special Issue, Guest Editor (2006).

Photosynthesis Research, “Recent Perspectives of Photosystem II” Special Issue, Guest Editor (2008).

B-10) 競争的資金

科研費萌芽研究,「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」永田 央 (2003年–2004年).

科研費特定領域研究(公募研究)「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」永田 央 (2004年–2005年).

科研費基盤研究(C),「人工キノプールを用いた光合成物質変換系の構築」永田 央 (2007年–2009年).

科研費新学術領域研究(研究課題提案型)「ヘテロ複核金属錯体を触媒として用いる二酸化炭素の資源化」永田 央 (2009年–2011年).

科研費基盤研究(C),「電子伝達膜を用いた光合成型物質変換システムの構築」永田 央 (2013年–2015年).

C) 研究活動の課題と展望

三成分連結型配位子を用いた複核錯体では、架橋配位子の合成の改良を試みたが、全収率は未だ低く、根本的な改善が必要である。また、複核錯体の生成収率を改善するため、ピリジン・トリアゾール・ピリジンの部分構造は保ったまま、トリアゾールの 4-N 位置から架橋を伸ばして、錯体を安定化する補助配位子を結合させるなどの戦略を検討している。

異種複核金属錯体については、酸素を好む3族~5族の金属とソフトな後周期の金属を共存させる目処が立った。今後は、基質存在下での電気化学挙動について、より詳細に調べて行く予定である。

*) 2013年4月1日名城大学理工学部応用化学科教授

櫻井英博(准教授)(2004年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) お椀型共役化合物「バッキーボール」の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) お椀型共役化合物「バッキーボール」は、フラーレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいはそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々はバッキーボールの「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。スマネンはカラム状結晶構造を形成することに特徴があり、スマネンを導入することで有機化合物の結晶構造を制御することが可能かどうか、結晶工学の観点から興味を持たれてきた。今回、ピレン部位を導入したスマネンを合成したところ、予想した通りスマネンのカラム構造が優先し、ピレン部位はやや緩んだヘリングボーン構造を形成することで、例えば固体状態におけるエキシマー発光が抑制されることを見出した。このようにスマネン部位は結晶デザイン部位として利用可能であることが示された。スマネンのベンジル位を酸素化したスマネントリオンの結晶構造解析に成功し、これまでのスマネン誘導体では見られなかったエク립ススタッキング構造であることがわかった。またスマネントリオンは曲面電子受容体として期待されており、化学還元、電気還元実験により、1電子還元体、2電子還元体の構造解析を行った。スマネンを出発物質とし、 C_{70} の部分構造である新規バッキーボール骨格(ベンゾピレン誘導体)の簡便な合成法の開発に成功した。これまで C_{60} に比べ C_{70} 部分骨格構造のバッキーボールの化学は比較的研究例が少なく、光、電気物性等興味を持たれており、今後の研究の伸展が期待される。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示し、従来にない触媒の開発が期待される。特に金属表面と分子との相互作用が弱く、バルクにおける触媒活性がない金のクラスターに注目して研究を行っている。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。計算科学研究センターの江原Gとの共同研究で、金/パラジウム合金クラスターにおける効率的な炭素-塩素結合の活性化反応が、クラスター表面のAu, Pdの両原子の協同作用によって効率よく進行することが理論計算によって確かめられた。金これまで金ナノクラスターによる空気酸化触媒反応は、クラスターサイズが小さいほど活性が高いことがポリビニルピロリドン(PVP)保護クラスターの系で実験的にも確かめられてきた。ところが、今回、おなじPVPでも、保護高分子の分子量を変えただけでその傾向は著しく変化し、より高分子量のPVPを用いると、1 nm付近の小さなクラスターよりも7 nm程度の大きなクラスターの方が遥かに高い活性を有することを見出した。この事実よりクラスターサイズ効果よりも、保護高分子のモルフォロジー変化の方がより金クラスターの活性、すなわち電子状態に影響を与えることが明らかとなった。

B-1) 学術論文

- J. MACK, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and N. KOBAYASHI**, “Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy and Electronic Structures of C_3 Symmetry Buckybowls,” *Chem. Phys. Lett.* **556**, 188–194 (2013).
- S. KARANJIT, K. BOBUATONG, R. FUKUDA M. EHARA and H. SAKURAI**, “Mechanism of the Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_8^- : A DFT Study,” *Int. J. Quantum. Chem.* **113**, 428–436 (2013).
- R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, Y. SATO and H. SAKURAI**, “Aryl Iodides as Strong Inhibitor for Gold and Gold-Based Bimetallic *quasi*-Homogeneous Catalysis,” *Chem. Commun.* **49**, 2542–2544 (2013).
- B. M. SCHMIDT, B. TOPOLINSKI, S. HIGASHIBAYASHI, T. KOJIMA, M. KAWANO, D. LENTZ and H. SAKURAI**, “The Synthesis of Hexafluorosumanene and its Congeners,” *Chem. –Eur. J.* **19**, 3282–3286 (2013).
- B. B. SHRESTHA, S. KARANJIT, G. PANDA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Substituted Sumanenes by Aromatic Electrophilic Substitution Reactions,” *Chem. Lett.* **42**, 386–388 (2013).
- K. MAEYAMA, T. TSUKAMORO, M. SUZUKI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Nanosized Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis of Soluble Aromatic Poly(ether ketone)s,” *Polymer J.* **45**, 401–405 (2013).
- S. HIGASHIBAYASHI, S. ONOGI, H. K. SRIVASTAVA, G. N. SASTRY, Y.-T. WU and H. SAKURAI**, “Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structure Favouring the Unexpected *Endo* Conformation of Benzylic Substituted Sumanene,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 7314–7316 (2013).
- S. KUNISHIGE, M. KAWABATA, M. BABA, T. YAMANAKA, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Jet Spectroscopy of Buckybowl: Electronic and Vibrational Structures in the S_0 and S_1 States of Triphenylene and Sumanene,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044313 (8 pages) (2013).
- B. TOPOLINSKI, B. M. SCHMIDT, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and D. LENTZ**, “Sumanenylferrocenes and Their Solid State Self-Assembly,” *Dalton Trans.* **42**, 13809–13812 (2013).
- B. M. SCHMIDT, B. TOPOLINSKI, M. YAMADA, S. HIGASHIBAYASHI, M. SHIONOYA, H. SAKURAI and D. LENTZ**, “Fluorinated and Trifluoromethylated Corannulenes,” *Chem. –Eur. J.* **19**, 13872–13880 (2013).
- R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK and H. SAKURAI**, “Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Effective Catalyst for Ullmann Coupling of Chloropyridines under Ambient Conditions,” *Catal. Sci. Tech.* **3**, 3030–3035 (2013).

B-3) 総説，著書

- 櫻井英博, 「精密有機合成によるカーボン 空間の構築」, 「高次 空間の創発と機能開発」, 赤坂 健編, シーエムシー出版, p. 40–43 (2013).
- 櫻井英博, 東林修平, 「精密合成が拓く 電子科学」, 「CSJ カレントレビュー12 未来材料を創出する 電子系の科学——新しい合成・構造・機能化研究」, 赤坂 健, 岩澤伸治, 山口茂弘, 磯部寛之編, 化学同人, p. 46–53 (2013).
- 東林修平, 「カーボンナノチューブの三叉路」, *化学* **68(6)**, 59–60 (2013).
- 櫻井英博, 「未だに不可解な Golden Cross Coupling Reaction——金ナノクラスターを用いた炭素-炭素結合生成反応」, *化学* **68(10)**, 72–73 (2013).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Burapha University, Chonburi (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Prince of Songkla University, Hat Yai (Thailand), February 2013.

櫻井英博, 「擬均一系金ナノクラスターの触媒活性」 学術講演会, 名古屋工業大学大学院工学研究科, 名古屋, 2013年3月.
櫻井英博, 「お椀型共役化合物「バッキーボール」の化学 - 含窒素ヘテロボールを中心に - 」 ナノカーボンケミストリー研究会 2013, 東北大学多元物質科学研究所, 仙台, 2013年3月.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” PERCH-CIC Congress VIII, Pattaya (Thailand), May 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Shanghai University, Shanghai (China), May 2013.

H. SAKURAI, “Matrix Effect on Catalytic Activity of *quasi*-Homogeneous Gold/Hydrophilic Polymer Composites,” The 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang (China), May 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Nanyang Technological University, Singapore, June 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Kansas State University, Manhattan (U.S.A.), August 2013.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” 15th Asian Chemical Congress, Singapore, August 2013.
東林修平, 「お椀型 共役分子バッキーボールの合成」 第30回有機合成化学セミナー, 岡山, 2013年9月.

H. SAKURAI, “Chemistry of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Zhejiang University, Hangzhou (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, East China Normal University, Shanghai (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research,” 9th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Nanoscience from Organic Synthesis: Chemistry of Nano(Bucky)bowls and Nanoclusters,” Department Seminar, Naresuan University, Pitsanulok (Thailand), November 2013.

H. SAKURAI, “Matrix Effect on Catalytic Activity of Colloidal Nanogold,” 5th Asian Conference on Colloid and Interface Science, Darjeeling (India), November 2013.

B-6) 受賞, 表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

東林修平, 天然物化学談話会奨励賞 (2005).

東林修平, 第24回若い世代の特別講演会 (2010).

東林修平, 有機合成化学協会奨励賞 (2013).

東林修平, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2005-2007).

競争的資金の領域長等

JSPS-INSA 二国間交流事業共同研究 研究代表者 (2008-2009).

JSPS 若手研究者交流支援事業~東アジア首脳会議参加国からの招へい~ コーディネーター (2008-2011).

JASSO-21世紀東アジア青少年大交流計画(JENESYS)に基づくアセアン及び東アジア諸国等を対象とした学生交流支援事業 コーディネーター (2010).

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「金属カルベノイドの実用的発生法と精密有機合成への応用」 櫻井英博 (2003年-2004年).

科研費特定領域研究(公募研究) 「ポウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」 櫻井英博 (2004年-2005年).

科研費特定領域研究(公募研究) 「バッキーボウルの自在構築」 櫻井英博 (2006年-2008年).

科研費特定領域研究(公募研究) 「3次元リンク実現のためのお椀型化合物の合成」 櫻井英博 (2006年-2007年).

科研費特定領域研究(公募研究) 「金ナノクラスターの触媒活性を実現するためのマトリクス開発」 櫻井英博 (2006年-2007年).

科研費若手研究(B) 「キラル・ヘテロバッキーボウル類の合成」 東林修平 (2008年-2009年).

科研費基盤研究(B) 「ヘテロフラレン自在合成へのアプローチ」 櫻井英博 (2008年-2010年).

科研費基盤研究(B) 「官能化バッキーボウルの合成と機能発現」 櫻井英博 (2011年-2013年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型) 「精密有機合成によるカーボン 空間の構築」 櫻井英博 (2008年-2012年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型) 「開核性スマネン誘導体の合成と性質」 櫻井英博 (2013年-2014年).

科研費研究活動スタート支援, 「ナノクラスターの反応性を活かした環境調和型炭素-炭素結合形成反応の開発」 杉石露佳 (2012年-2013年).

科学技術振興機構さきがけ研究, 「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」 櫻井英博 (2007年-2010年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域, 「多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応」 櫻井英博 (2012年-2017年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域, 「遷移金属触媒反応による 電子系おわん分子合成法の開発」 東林修平 (2012年-2017年).

徳山科学技術振興財団研究助成, 「ヘテロフラレン合成を指向したポウル型共役化合物合成法の開発」 櫻井英博 (2004年).

石川カーボン研究助成金, 「バッキーボウル分子の一般的合成法の開発と物性評価」 櫻井英博 (2004年).

旭硝子財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したバッキーボウル分子の自在合成」櫻井英博(2005年-2006年).
住友財団基礎科学研究助成,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の自在合成」櫻井英博(2005年).
住友財団基礎科学研究助成,「 C_3 対称曲面 共役系拡張バッキーボウルの合成」東林修平(2009年).

C) 研究活動の課題と展望

バッキーボウルの化学に関しては、現在3名の大学院生がそれぞれの方向性で展開研究を見据えた研究に従事しており、この2-3年で面白い結果が出てくることを期待している。ここ数年はナノプラットフォームなどを活用して外部研究者によるバッキーボウルを対象とした研究が増えてきており、今後も異分野間共同研究を推進していきたい。昨年も述べたが、新奇な合成手法の開拓とそれを用いた新物質開発は、さらに最先端の難しい領域に突入しており、実際に、3次元分子にしかみられないような不思議な現象に直面している。本領域を担当している各研究者の今後の益々の奮闘を期待する。

金属ナノクラスター触媒の化学は、現在多元素系の合金クラスターおよびクラスター/高分子マトリクス界面の相互作用に興味をもって研究を進めている。ともにこれまで系統的な研究例が少なく、また研究手法も限られているため、まだまだ手探り状態であるが、分子研の研究環境を生かして、新たな研究分野を開拓していきたい。