

## 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

**R. KOJIMA, M. OKUMURA, S. MASUI, S. KANEMURA, M. INOUE, M. SAIKI, H. YAMAGUCHI, T. HIKIMA, M. SUZUKI, S. AKIYAMA and K. INABA**, “Radically Different Thioredoxin Domain Arrangement of ERp46, an Efficient Disulfidebond Introducer of the Mammalian PDI Family,” *Structure* **22**, 431–443 (2014).

B-4) 招待講演

**S. AKIYAMA**, “KaiC as Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock,” Society for Research on Biological Rhythms, Montana (U.S.A.), June 2014.

**S. AKIYAMA**, “Small-Angle X-Ray Scattering Study on Cyanobacterial Clock Protein KaiC,” The 6<sup>th</sup> Taiwan-Japan Joint Meeting on X-Ray and Neutron Scattering, Taipei (Taiwan), March 2014.

**S. AKIYAMA**, “KaiC as A Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock,” Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences, Taipei (Taiwan), February 2014.

#### 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 (2011–2014).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2010, 2012, 2015).

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」誌編集委員 (2009–2011, 2013–2014).

日本放射光学会「放射光」誌編集委員 (2013–).

日本結晶学会「日本結晶学会」誌編集委員 (2010–2012).

#### 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).

科研費挑戦的萌芽研究, 「時限機能付き薬剤輸送システムの開発」秋山修志 (2014年–2016年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「X線小角散乱と液中高速AFMの相補利用による分子時計の離合集散計測」秋山修志 (2014年–2016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3年目を迎え，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の成果を論文として出版・発表しつつある。

## 古賀 信 康 (准教授) (2014年4月1日着任)

A-1) 専門領域：生物物理学，タンパク質分子デザイン

A-2) 研究課題：

a) 計算および生化学的アプローチによるタンパク質分子デザイン

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 「アミノ酸配列はどのような原理により天然構造を決定しているのか？」という折りたたみ問題が解明されれば、アミノ酸配列に基づいて折りたたむ立体構造を予測することも、またその逆に、望みの立体構造に折りたたむアミノ酸配列を自在にデザインすることも可能になる。タンパク質の立体構造を主鎖構造を含めて完全にゼロからデザインすることにより折りたたみ問題の解明を行った。これまでに、2次構造パターンやループの長さといった局所主鎖構造が3次構造トポロジーの決定に重要であることを発見し、それらの関係性を3つのルールとして体系化している。今年度は、タンパク質構造を主鎖二面角パターンとして捉えることにより、これらルールの拡張を行った。その結果、タンパク質構造のサイズや形をより詳細にデザインすることが可能になった。拡張ルールを用いて計算機上でタンパク質構造を実際にデザインし、それらが大腸菌に組み込み発現・精製し、生化学実験によって折り畳み能を調べたところ、デザイン配列は安定な構造を形成していた。さらに、これらの構造をNMRによって解いたところ、計算機上で構築したデザインモデルと主鎖二面角レベルで正確に一致していた。

B-3) 総説，著書

古賀信康，古賀(巽)理恵，「蛋白質分子デザイン」化学フロンティア 23 1分子ナノバイオ計測：分子から生命システムを探る革新的技術，化学同人，120–130 (2014).

古賀信康，古賀(巽)理恵，「タンパク質を創って理解する」生体の科学，医学書院，65(5)，512–513 (2014).

B-4) 招待講演 (\* 基調講演)

古賀信康，「創って分かるタンパク質分子の仕組み」産業科学研究所講演会，大阪大学，2014年7月.

**N. KOGA**, “Toward design of molecular motors,” Symposium on Rise of Molecular Machines, The 52<sup>nd</sup> Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Sapporo Convention Center, Sapporo (Japan), September 2014.\*

**N. KOGA**, “Designing protein molecules from scratch,” Symposium on Synthetic Study to Uncover Hierarchical Ordering of Biological Systems, The 37<sup>th</sup> Annual Meeting of the Molecular Biology Society of Japan, PACIFICO Yokohama, Yokohama (Japan), November 2014.\*

B-6) 受賞，表彰

古賀信康，第13回日本蛋白質科学会年会若手奨励賞 (2013).

古賀信康，第51回日本生物物理学会年会若手奨励賞 (2013).

#### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究,「細胞機能の制御・設計に向けたアロステリックタンパク質の人工設計」古賀信康 (2014年-2016年).

日本学術振興会海外特別研究員,「タンパク質分子構造の理論研究:構造変化する機能性タンパク質のデザイン」古賀信康 (2007年-2009年).

日本学術振興会特別研究員DC1,「タンパク質機能調節の分子機構の理論研究:構造の柔らかさとアロステリック効果」古賀信康 (2003年-2005年).

#### C) 研究活動の課題と展望

2014年4月に着任し, 計算機および生化学実験両方を用いてタンパク質分子をデザインする研究グループをスタートさせた。協奏して機能するタンパク質分子の動作原理の解明と創製を目指して, タンパク質分子の基本物性: 折りたたみ, 複合体形成, 基質結合, 酵素活性, 構造変化, それぞれに着目して研究を進め, これら基本物性を生み出す原理の解明と, これらを自在にデザインするための基盤技術の開発を行う。今年度は, 折りたたみに特に着目して研究を行ったが, 来年度はそれ以外の物性についても研究を行う。そのためにも, グループの拡大が急務である。

石 崎 章 仁 (特任准教授 (若手独立フェロー))(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) 光合成光捕集系におけるエネルギー移動・電荷分離ダイナミクスを解析する有用な実験手法の一つとして二次元電子分光法が挙げられる。光合成光捕集系二次元電子分光データに見られる量子ビートの物理的起源に関して、2009年の Ishizaki と Fleming による理論予測と Engel らによる実験データの解析に基づき、色素分子の 0-0 振電遷移と別の色素分子の 0-1 振電遷移の量子力学的混合と複数のレーザーパルス照射により誘起される電子基底状態と電子基底状態の両方の振動コヒーレンスが提案されている。本プロジェクトでは、色素分子の振電遷移間の量子混合がタンパク質環境が誘起する揺らぎによってどのように破壊されるのかを解析し、分光データの温度依存性について整合性のある描像を与えることができた。また、タンパク質環境における揺らぎや再配置過程の中で振電遷移間の量子混合が電子励起エネルギー移動のダイナミクスに与える影響について解析した。さらに、光化学系 II 反応中心における初期電荷分離過程についても同様の解析を進めている。
- b) 光合成光捕集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・環境応答性を説明できない。本プロジェクトでは、光合成エネルギー移動過程の環境応答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を検討している。

B-3) 総説，著書

**A. SHABANI, M. MOHSENI, S. JANG, A. ISHIZAKI, M. B. PLENIO, P. REBENTROST, A. ASPURU-GUZIŁ, J. CAO, S. LLOYD and R. J. SILBEY**, "Open quantum system approaches to biological systems," in *Quantum Effects in Biology*, Cambridge University Press, Cambridge (2014).

B-4) 招待講演

**A. ISHIZAKI**, "Impacts of protein-induced fluctuations upon quantum mechanically mixed electronic and vibrational states in photosynthetic energy transfer," Indo-Japan joint Workshop on "Frontiers in Molecular Spectroscopy: Fundamentals and Applications to Material and Biology," Nara (Japan), November 2014.

A. ISHIZAKI, “Non-Markovian quantum dynamical aspects in photosynthetic energy transfer,” The XIX<sup>th</sup> International Workshop on Quantum Systems, in Chemistry, Physics and Biology (QSCP XIX), Taipei (Taiwan), November 2014.

A. ISHIZAKI, “Quantum Dynamic Aspects in Photosynthetic Light Harvesting—Old Roots, New Shoots,” International Symposium on Optobiotechnology, OptBioTechnology Research Center, Nagoya Institutes of Technology, Nagoya (Japan), October 2014.

A. ISHIZAKI, “Impact of environment-induced fluctuations on quantum mechanically mixed electronic and vibrational states of pigments in photosynthetic energy transfer,” Technische Universität Dresden, Dresden (Germany), June 2014.

A. ISHIZAKI, “Energy transfer dynamics in photosynthetic light harvesting systems and their two-dimensional electronic spectra,” 2<sup>nd</sup> Sweden-Korea Joint Symposium on Advanced Spectroscopy: Light Capture and Conversion Processes in Biological and Artificial Systems, Lund University, Lund (Sweden), May 2014.

A. ISHIZAKI, “Electronic and Vibrational Coherences in Photosynthetic Energy Transfer and 2D Electronic Spectra,” CECAM workshop “investigating fine quantum effects in biological systems: Toward a synergy between experimental and theoretical approaches?” Paris (France), May 2014.

石崎章仁, 「レーザー分光と理論で探る光合成光捕集系における量子力学」第6回超高速時間分解光計測研究会「ソフトマターの先端光計測」浜松, 2014年3月.

A. ISHIZAKI, “What do we learn about photosynthetic light harvesting systems from long-lived electronic quantum coherence?” German-Japanese Colloquium on Frontiers of Laser Science, Heidelberg (Germany), January 2014.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員等

45<sup>th</sup> World Chemistry Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC-2015), Physical Chemistry “Natural and Artificial Photosynthesis,” セッションオーガナイザー (2014).

第3回NINS Colloquium 「自然科学の将来像」運営組織委員 (2014).

NTU-IMS Faculty Exchange Meeting 世話人 (2014).

第22回化学ソルベール会議, 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

京都大学大学院理学研究科, 「光合成光捕集系の物理化学」2014年1月.

Wissenschaftskolleg zu Berlin (ベルリン高等研究所) Fellow, 2012年–2013年.

## 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).

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

2008年より開始した光合成エネルギー移動の量子ダイナミクス理論のプロジェクトも収束しつつある。当面の科学的課題は、光合成光捕獲系の電子励起エネルギー移動・電荷分離過程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、分子システムがその機能を自律的に発現させるための動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小ささを鑑みて、この数年は将来の詳細かつ大規模な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。

鹿野 豊 (特任准教授 (若手独立フェロー)) (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) 振動基底状態を用いた量子基礎論
- 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きた線形パウルトラップ中の3個のカルシウムイオンを用いて、マイクロモーションである回転振動状態制御に成功し、空間的に離れたフォノンの干渉についてアハラノフ・ボーム効果を量子トンネル効果中にも実現させることにより世界で初めて成功した。
- 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. SHIKANO, T. WADA and J. HORIKAWA**, "Nonlinear Discrete-Time Quantum Walk and Anomalous Diffusion," *Sci. Rep.* **4**, 4427 (2014).

**A. NOGUCHI, Y. SHIKANO, K. TOYODA and S. URABE**, "Aharonov-Bohm Effect with Quantum Tunneling in Linear Paul Trap," *Nat. Commun.* **5**, 3868 (6 pages) (2014).

**H. KOBAYASHI, K. NONAKA and Y. SHIKANO**, "Stereographical Tomography of Polarization State Using Weak Measurement with Optical Vortex Beam," *Phys. Rev. A* **89**, 053816 (5 pages) (2014).

杉尾 一, 「時空に依存する物理量概念」, *時間学研究* **7**, 9-21 (2014).

杉尾 一, 「自然哲学における数量概念の歴史」, *比較文化研究* **111**, 281-288 (2014).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. SHIKANO**, “On Signal Amplification from Weak-Value Amplification,” in *Kinki University Series on Quantum Computing Volume 9 “Physics, Mathematics, and All that Quantum Jazz,”* World Scientific, pp. 91–100 (2014).

**Y. SHIKANO**, “On signal amplification via weak measurement,” *AIP Conf. Proc.* **1633**, 84–86 (2014).

**H. SUGHIO**, “Reconstruction of the Concept of Physical Quantity,” *Proceedings of the 4<sup>th</sup> East Asia & Southeast Asia Conference on The Philosophy of Science*, 21 (2014).

B-3) 総説, 著書

鹿野 豊, 「Foundational Questions Institute 主催エッセイコンテスト(ラ・トッカータ)」, *日本物理学会学会誌* **69**, 326 (2014).

B-4) 招待講演

**Y. SHIKANO**, “Observation of Aharonov-Bohm effect with quantum tunneling,” Fifth Nagoya Winter Workshop on Quantum Information, Measurement, and Foundations, Nagoya University, Nagoya (Japan), March 2014.

**Y. SHIKANO**, “Stereographical Visualization of Polarization State using Weak Measurement with Optical Vortex Beam,” Interdisciplinary Workshop on Quantum Device—towards operation of the quantum information and the quantum computer—2014, National Institute of Informatics, Tokyo (Japan), March 2014.

**Y. SHIKANO**, “Toward the Polariton Lasing,” BIT’s 3<sup>rd</sup> Annual World Congress and EXPO of Advanced Materials 2014, Chongqing Yuelai International Conference and EXPO Center, Chongqing (China), June 2014.

**Y. SHIKANO**, “Discrete Time Quantum Walk Is Quantum Dynamical Simulator,” 2014 edition of the International Conference in Statistical Physics (Sigma Phi 2014), Sheraton Rhodes Hotel, Rhodes (Greece), July 2014.

鹿野 豊, 「波動関数を可視化する方法～光を用いた実験を例として～」, *プラズマ科学のフロンティア2014*, 核融合科学研究所, 土岐, 2014年8月.

鹿野 豊, 「量子ウォークによる量子シミュレーション」, *量子系の数理と物質制御への展開: 量子ウォークを架け橋に*, 東北大学情報科学研究科, 仙台, 2014年9月.

**Y. SHIKANO**, “Optomechanics of Quantum Rotor,” Quantum Technologies Based On Hybrid Emitter—Solid State Systems, University of Strasbourg, Strasbourg (France), September 2014.

鹿野 豊, 「Massless Dirac Equation from Fibonacci Quantum Walk」, *RIMS 研究集会「量子場数理とその周辺」*, 京都大学数理解析研究所, 京都, 2014年10月.

後藤振一郎, 「緩和過程の接触多様体上での幾何学的記述——幾何学的非平衡統計力学構築の試み——」, *分子科学研究所*, 岡崎, 2014年10月.

鹿野 豊, 「情報理論的アプローチの理論再構築の限界」, *Nagahama Workshop “From Quantum to Life,”* 長浜バイオ大学, 長浜, 2014年11月.

鹿野 豊, 「量子ウォークの数理と応用」, 第31回量子情報技術研究会(QIT31) 東北大学片平キャンパス, 仙台, 2014年11月.

鹿野 豊, 「Seeking the SIC POVM」, 3<sup>rd</sup> Yokohama Quantum Walk Workshop, 横浜国立大学, 横浜, 2014年11月.

鹿野 豊, 「Introduction to Weak Value and Weak Measurement from Historical Viewpoint」, *学融合研究 Kick Off Meeting “新たな量子物理量の基礎の探求と精密測定への応用”*, 東北大学東京分室, 東京, 2014年11月.

杉尾 一, 「物理学と認識論」, 第1回科学哲学若手の会, 京都大学, 京都, 2014年11月.

Y. SHIKANO, “Discrete-time quantum walk and Quantum dynamical simulation,” Tensor Network States: Algorithms and Applications at Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), December 2014.

Y. SHIKANO, “Weak measurement with higher-order Gaussian modes,” Deep dive into the Aharonov-Albert-Vaidman amplification effect, Chapman University, Orange (U.S.A.), December 2014.

鹿野 豊, 「イオントラップを用いたフォノン干渉と量子基礎実験——量子基礎論から見たマイクロイオントラップへの期待——」マイクロイオントラップ講演会, 大阪大学基礎工学部国際棟, 大阪, 2014年12月.

鹿野 豊, 「量子計算機の基礎と実状」第6回暗号及び情報セキュリティと数学の関連ワークショップ(CRISMATH 2014) 産業技術総合研究所臨海副都心センター, 東京, 2014年12月.

杉尾 一, 「物理学にとって実在とは何か: 量子的な実在についての哲学的考察」総研大学際合同研究「新たな量子物理量の基礎の探究と精密測定への応用」第1班研究会(第2回) 総合研究大学院大学葉山キャンパス, 葉山, 2014年12月.

#### B-6) 受賞, 表彰

鹿野 豊, 平成25年度公益財団法人光科学技術研究振興財団研究表彰(2014).

Y. SHIKANO, 2013 Quantum Information Processing Top Reviewers 受賞(2014).

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

##### 学協会役員等

電子情報通信学会量子情報技術時限研究専門委員会委員(2014-).

日本物理学会男女共同参画推進委員会委員(2014-).

##### 学会の組織委員等

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).

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).

##### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術政策研究所科学技術動向研究センター専門調査員(2014-).

##### その他

橘学苑高等学校進路懇談会(2014).

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 × 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).

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

#### 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

大幸財団,「量子動力学シミュレータの原理の理論的探究」鹿野 豊 (2014年-2015年).

科研費特別研究員奨励費,「時間対称化された量子力学における弱値と文脈解釈による真値についての認識論的研究」杉尾 一 (2013年-2015年).

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-2015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

研究活動に関しては、これまでに研究を行ってきた量子情報科学の一分野である量子測定理論や量子基礎論では順調に結果を残してきている。しかし、分子科学研究所着任以後に始めた研究テーマに関しては結果が残せるタイミングであるにも関わらず、いまだに新しい研究の方向性を見いだせていない。この理由は、グループリーダーである鹿野が分子科学研究所に着任以後、自分自身の研究環境およびグループメンバーや共同研究者に対する研究環境を向上するためにグループメンバーを増やすことに努めてきたが、結果として定常的にグループにいる人数がそもそも少なくヒューマンリソースが未だに乏しい。様々な制度や構造的問題があることは別にしても、グループメンバー個々人の研究活動が本格化していないということにも理由があると思えるので、今後グループの研究活動レベルを海外の研究グループと比肩できるように一定水準まで引き上げなければならない。そのようなモチベーションを維持できるような研究環境の雰囲気作りがより一層重要であると考えている。

小林 玄 器 (特任准教授 (若手独立フェロー))(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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で修飾することで電池特性の向上に成功した。また， $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 ( $\text{LiCoO}_2$ )，電解質材料 ( $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ) の薄膜作製条件を見出した。Au/LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>(Ti, Ge)<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/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

**J. SUGIYAMA, H. NOZAKI, M. HARADA, Y. HIGUCHI, J. BREWER, A. H. JESS, J. EDUARDO, G. KOBAYASHI and R. KANNO**, "Variation of Local Magnetic Environments in Olivine-Type Compounds: Na<sub>0.78</sub>FePO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub> Synthesis," *Phys. Rev. B* **90**, 014426 (10 pages) (2014).

**T. GUNJI, G. SARAVANAN, T. TANABE, T. TSUDA, M. MIYAUCHI, G. KOBAYASHI, H. ABE and F. MATSUMOTO**, "Application of Ordered Intermetallic Phases to Electrocatalysis, Long-Term, Stable, and Improved Oxygen-Reduction Performance of Titania-Supported PtPb Nanoparticles," *Catal. Sci. Tech.* **4**, 1436–1445 (2014).

**H. HASHIMOTO, G. KOBAYASHI, R. SAKUMA, T. FUJII, N. HAYASHI, T. SUZUKI, R. KANNO, M. TAKANO and J. TAKADA**, "Bacterial Nanometric Amorphous Fe-Based Oxide: A Potential Lithium-Ion Battery Anode Material," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 5374–5378 (2014).

**C. HANSEN, K. KUBOTA, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA and R. KANNO**, "High-Pressure Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Transition Metal Oxides with Layered Rock-Salt Structure," *J. Power Sources* **252**, 1–7 (2014).

B-3) 総説，著書

**G. KOBAYASHI and Y. SATO**, "Solid electrolytes, basic evaluation method of whole solid secondary battery," *Electrochemistry* **82**, 1108–1113 (2014).

#### B-4) 招待講演

小林玄器,「酸水素化物の合成とヒドリド導電特性」第12回水素量子アトムクス研究会, 仙台, 2014年10月.

G. KOBAYASHI, “Hydrode Conduction in Oxyhydrides,” Solid State Protonic Conductor-17, Seoul (Korea), September 2014.

小林玄器,「ヒドリド導電性酸水素化物の合成と新規エネルギー貯蔵・変換デバイスへの展開」化学電池材料研究会, 第34回講演会, 三重, 2014年8月.

小林玄器,「リチウム過剰系正極材料への異種酸化物表面修飾が電池特性に与える影響」大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンター「若手セミナー」大阪, 2014年2月.

G. KOBAYASHI, “Solid State Ionics for Next-Generation Electrochemical Devices,” Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences, Taipei (Taiwan), February 2014.

#### B-6) 受賞, 表彰

橋本英樹, 小林玄器, 鈴木智子, 第三回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞 (2014).

#### 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  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]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。本年はより高密度のキャリア注入を実現するため、イオン液体を用いた電気化学的ドーピングを試みることにより、EDL ( Electric Double Layer Transistor ) としての両極性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歪みや静電キャリアドーピングで小さくしていくと、低温において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、これにゲート電圧を印加することによって、有機トランジスタにおける世界初の電界誘起超伝導を実現した。具体的には、基板としてひっぱり歪み効果の小さいNb-doped SrTiO<sub>3</sub>を選択し、その表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの薄膜単結晶を載せて低温まで温度を下げると、電子相がちょうど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。実際このデバイスにほんの数ボルトのゲート電圧をかけると、絶縁体だったデバイス抵抗が超伝導状態に転移した。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することが可能となった。本年はこうした光制御型超伝導トランジスタの詳細な動作特性を検討した。
- 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

**C. LEMOUCHI, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, S. SIMONOV, L. ZORINA, A. RODRÍGUEZ-FORTEA, E. CANADELL, P. WZIETEK, K. ILIOPOULOS, D. GINDRE, M. CHRYSOS and P. BATAIL**, “Reversible Control of Crystalline Rotors by Squeezing Their Hydrogen Bond Cloud Across a Halogen Bond-Mediated Phase Transition,” *Crys. Growth Des.* **14**, 3375–3383 (2014).

**H. M. YAMAMOTO, Y. KAWASUGI, H. CUI, M. NAKANO, Y. IWASA and R. KATO**, “Asymmetric Phase Transitions Observed at the Interface of a Field-Effect Transistor Based on an Organic Mott Insulator,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3841–3844 (2014).

**M. SUDA, Y. KAWASUGI, T. MINARI, K. TSUKAGOSHI, R. KATO and H. M. YAMAMOTO**, “Strain-Tunable Superconducting Field-Effect Transistor with an Organic Strongly-Correlated Electron System,” *Adv. Mater.* **26**, 3490–3495 (2014).

**H. M. YAMAMOTO**, “Sheathed Nanowires Aligned by Crystallographic Periodicity: A Possibility of Cross-Bar Wiring in Three-Dimensional Space,” *CrystEngComm* **16**, 2857–2868 (2014).

B-3) 総説, 著書

山本浩史, 「世界初の有機超伝導トランジスター」*パリティ* **29**, 46–50 (2014).

山本浩史, 田嶋尚也, 「電気的手法による有機薄膜物性評価(ホール効果)」*薄膜の評価技術ハンドブック, テクノシステム* (2013).

B-4) 招待講演

**H. M. YAMAMOTO**, “Sheathed Nanowires Aligned by Crystallographic Periodicity,” 3CG, Phuket (Thailand), November 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic Field-Effect-Transistors with Light-Tunable Superconducting Channel,” Malaysian Chemical Congress, Kuala Lumpur (Malaysia), November 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “A Possibility of Cross-Bar Wiring in Three-Dimensional Crystallographic Space,” SSDM2014, Tsukuba (Japan), September 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic Field-Effect-Transistors with Light-Tunable Superconducting Channel,” IMRC2014, Cancun (Mexico), August 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic Field-Effect-Transistor with Flexible Superconducting Channel,” NIMS Conference, Tsukuba (Japan), July 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic field-effect-transistor with light-tunable superconducting channel,” Nanyang Technological University, Singapore, July 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic Electronics with ‘Nano’ Crystals,” Mahidol University, Bangkok (Thailand), July 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic Electronics with ‘Nano’ Crystals,” Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), July 2014.

**H. M. YAMAMOTO**, “Organic Electronics with ‘Nano’ Crystals,” Kasetsart University, Bangkok (Thailand), July 2014.

山本浩史, 「有機電荷移動錯体のデバイス化と相転移トランジスタ」*理工談話会, 名城大, 名古屋*, 2014年12月.

山本浩史,「強相関パイ電子系を用いた有機転移トランジスタ」応用物理学学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会, 産業技術総合研究所, 東京, 2014年 11月.

山本浩史,「有機 Mott-FET における相転移現象」高分子学会有機エレクトロニクス研究会, 東京, 2014年 7月.

山本浩史,「有機 Mott FET における相転移挙動」金研研究会, 東北大学, 仙台, 2014年 7月.

山本浩史,「有機強相関トランジスタと電界誘起超伝導」応用物理学科談話会, 東京理科大学, 東京, 2014年 5月.

山本浩史,「有機強相関物質を用いたパイ電子エレクトロニクス」物性談話会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年 5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-).

日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 B 部会主査 (2014-).

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).

日本化学会物理化学ディビジョン幹事 (2014-).

アジア科学セミナー組織委員 (2014-2015).

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」2014年 11月-2015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-.

総合研究大学院大学物理科学研究科,「基礎物性科学」2014年 10月-11月.

#### B-10) 競争的資金

科研費若手研究 (B),「有機単分子膜 Mott FET の開発」須田理行 (2013年-2015年).

科学技術振興機構さきかけ研究,「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) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体のオリゴマーサイズへの展開。
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成展開：8員環シクロオクタテトラエンを配位子とする多核サンドイッチ錯体を初めて実験的に実証。
- c) パラジウムクラスターの不飽和基質バインド様式と原理を解明。

B-1) 学術論文

**T. MURAHASHI, S. KIMURA, K. TAKASE, T. UEMURA, S. OGOSHI and K. YAMAMOTO**, “Bis-Cyclooctatetraene Tripalladium Sandwich Complexes,” *Chem. Commun.* **50**, 820–822 (2014).

B-4) 招待講演

**T. MURAHASHI**, “Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks,” The 97<sup>th</sup> Canadian Chemistry Conference, Vancouver (Canada), June 2014.

**T. MURAHASHI**, “Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Complexes,” The 41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), JOM Symposium, Singapore (Singapore), July 2014.

**T. MURAHASHI**, “Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks,” The 2<sup>nd</sup> Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, Tokyo (Japan), September 2014.

**T. MURAHASHI**, “Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Complexes,” JSPS Japan/South Europe Forum “Inorganic Chemistry and Its Interfaces,” Strasbourg (France), October 2014.

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).

村橋哲郎, JST - さきがけ The Chemical Conversion of Light Energy Prize (2014).

## 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 (2012-2014).

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 (2009-2010, 2012-2013).

## B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「 $\pi$ -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  $\pi$ -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-2014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、新有機金属化合物群の実証・創成研究、および反応活性遷移金属錯体の反応機構の解明を主体とする研究を進めている。については、独自の分子設計指針に基づいて研究を展開しており、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  $\pi$ -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、いくつかの化学的性質を明らかにしており、興味深い動的構造変化、光応答性、レドックス応答性等を明らかにしている( *Nat. Chem.* 2012 など ) 引き続きその全貌を明らかにしていくことを目指していく。また、 $\text{Pd-Pd}$  については、均一系で取り扱うことのできる反応活性  $\text{Pd-Pd}$  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。特に、ここ数年は、アレーン類とパラジウムクラスターとの配位結合様式および変換パターン of 解明を進めている。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、これを初めて詳細に解明できる可能性がある。アレーン類の二核付加反応等を明らかにしている( *J. Am. Chem. Soc.* 2011 など )

## 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) 最近、ナノフープと呼ばれる  $[n]$  シクロパラフェニレン ( $n$ CPP) やその誘導体が新たな高歪み芳香族化合物として注目され、活発に研究されている。カルバゾール誘導体は、有機半導体としてのホール輸送性および光導電性の点で興味深い。このため、今回カルバゾールの CPP 構造への導入を行い、テトラシクロ (2,7-カルバゾール) の 9-メチル体 (4CMeCz) およびフェニル体 (4CPhCz) の合成を完了した。まず、2,7-ジプロモカルバゾールのリチオ化と、それに続く塩化トリメチルスズとのトランスメタル化によってカルバゾール・スズ体を得た。Pt(nbd)Cl<sub>2</sub> との反応により白金錯体を与え、dppf を加えて配位子交換を行った。臭素を用いた還元的脱離反応によって、4CMeCz を 10%、4CPhCz を 10% の収率で単離した。カルバゾールナノフープの <sup>1</sup>H NMR では、環内に位置する水素が直鎖状のオリゴマーと比べ、1 ppm 以上遮蔽されていることが分かった。この原因を探るため、GIAO 法による NMR 計算を行った。30×30×30 Å の空間を 0.5 Å 間隔のグリッドに分け、すべての点における nucleus-independent chemical shift (NICS) 値を求めた。これを NICS grid 法 (2D) および iso-chemical-shielding surface 法 (3D) により、等高線図または isosurface で可視化した。ナノフープの環内はジアトロピック、環外はパラトロピックときれいに別れており、このために水素原子の遮蔽が起こることがわかった。これは CPP の各ベンゼン環がナノフープの中心に向かっており、ベンゼンの環電流によるパラトロピックの成分はナノフープの接線方向に伸びる。このため、環内に入ることができるのは、環の中心方向に伸びるジアトロピックの成分だけとなる。次に、各ベンゼン環のローカル環電流とナノフープ全体を巡るグローバル環電流の分離を試みた。NICS<sub>xx</sub>+NICS<sub>yy</sub> は主にローカル環電流、NICS<sub>zz</sub> は主にグローバル環電流とローカル成分に由来する。CPP のベンゼン環の一つの 1,4 位に水素原子 2 個を加えることにより、グローバル環電流の流れを遮断する。CPP と CPPH<sub>2</sub> の NICS<sub>zz</sub> の差を取ることで、グローバル環電流に由来する NMR 遮蔽の様子を描き出すことができた。その結果、4CPP から 7CPP ではパラトロピックのグローバル環電流が生じ、8CPP 以上ではグローバル環電流は発生しないことが分かった。これにより、8CPP 以上の CPP では環が小さいほど <sup>1</sup>H NMR の遮蔽が大きくなり、7CPP 以下の CPP では逆の傾向になる理由が明らかになった。

B-1) 学術論文

**T. IWAMOTO, E. KAYAHARA, N. YASUDA, T. SUZUKI and S. YAMAGO**, "Synthesis, Characterization, and Properties of [4]Cyclo-2,7-pyrenylene: Effects of Cyclic Structure on the Electronic Properties of Pyrene Oligomers," *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 6430–6434 (2014).

#### B-10) 競争的資金

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。我々はここ数年、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。

櫻井英博(准教授)(2004年4月1日~2014年3月31日)\*)

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。ヒドロキシスマネンは、その構造上フェノール類縁体と考えられるが、通常フェノール化合物と異なり、本来不安定であるはずのケト体が著しく安定であることを見出した。この異常な現象と湾曲系との関係について、現在実験・理論の両面で検討を行っている。TTFを導入したスマネン誘導体が、圧力や熱などの外的刺激によって容易に電子移動反応を引き起こすことを見出した。
- 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。これまでパラジウムナノクラスターの触媒反応機構として、クラスター表面上の反応、リーチングによる原子上パラジウムによる反応、の2つが提唱されていたが、クロスカップリング反応と呼ばれる形式の反応の場合、そのほとんどが後者のリーチングプロセスによるものであること、およびAu/Pd合金クラスターの場合には、金による安定化によってPdが金属表面上に留まるため、全く異なる反応活性を示すことを実験的に明らかにした。金属表面における反応に対する不斉誘起はこれまで困難とされてきたが、キラルなポリビニルピロリドン誘導体をマトリクスとして用いることにより、アルコールの空気酸化反応において速度論的光学分割が進行することを明らかにした。

B-1) 学術論文

**S. HAESUWANNAKIJ, W. KARUEHANON, V. L. MISHRA, H. KITAHARA, H. SAKURAI, S. KANAOKA and S. AOSHIMA**, "Size-Controlled Preparation of Gold Nanoclusters Stabilized by Hydrophilic Polymers with High Viscosity Using Micro-Flow Reactor," *Monatsch. Chem.* **145**, 23–28 (2014).

**J-I. FUJITA, M. TACHI, K. MURAKAMI, H. SAKURAI, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI and M. TAKEGUCHI**, "Beam-Induced Graphitic Carbon Cage Transformation from Sumanene Aggregates," *Appl. Phys. Lett.* **104**, 043107 (5 pages) (2014).

**B. B. SHRESTHA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, "Columnar/Herringbone Dual Crystal Packing of Pyrenylsumanene and its Photophysical Properties," *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 841–847 (2014).

**K. MAEYAMA, M. SUZUKI, T. TSUKAMOTO, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Thermally Stable Wholly Aromatic Polyketones Bearing 2,2’-Dimethoxy-1,1’-binaphthyl-6,6’-diyl Units through Nanosized Palladium Clusters-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization,” *React. Funct. Polym.* **79**, 24–28 (2014).

**B. B. SHRESTHA, S. KARANJIT, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Correlation Between Bowl-Inversion Energy and Bowl Depth in Substituted Sumanenes,” *Pure Appl. Chem.* **86**, 747–753 (2014).

**M. YAMANAKA, M. MORISHIMA, Y. SHIBATA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “DFT Studies on the Mechanism and the Origin of the Stereoselectivity of Pd-Catalyzed Cyclotrimerization Reaction Affording *syn*-Tris(norborneno) benzenes,” *Organometallics* **33**, 3060–3068 (2014).

**B. B. SHRESHTA, Y. MORITA, T. KOJIMA, M. KAWANO, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Eclipsed Columnar Packing in Crystal Structure of Sumanenetrione,” *Chem. Lett.* **43**, 1294–1296 (2014).

**S. HIGASHIBAYASHI, B. B. SHRESTHA, Y. MORITA, M. EHARA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI and H. SAKURAI**, “Sumanenetrione Anions Generated by Electrochemical and Chemical Reduction,” *Chem. Lett.* **43**, 1297–1299 (2014).

**B. BOEKFA, E. PAHL, N. GASTON, H. SAKURAI, J. LIMTRAKUL and M. EHARA**, “C–Cl Bond Activation on Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 22188–22196 (2014).

#### B-3) 総説, 著書

東林修平, 「キラルバッキーボウル, キラルアザバッキーボウルの不斉合成」 *有機合成化学協会誌* **72**, 26–38 (2014).

**R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Oxidative Coupling of Organoboron Compounds,” *Asian J. Org. Chem.* **3**, 668–684 (2014).

#### B-4) 招待講演

**H. SAKURAI**, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON2014), Khon Kaen (Thailand), January 2014.

**H. SAKURAI**, “Nanoscience from Organic Synthesis: Chemistry of Nano(Bucky)bowls and Nanoclusters,” Department Seminar, Mahasarakham University, Mahasarakham (Thailand), January 2014.

櫻井英博, 「バッキーボウル化学におけるキラリティ」 第5回キラルサイエンス&テクノロジーシンポジウム, 早稲田大学, 東京, 2014年2月.

櫻井英博, 「精密合成法を基盤とした非平面 共役化合物「バッキーボウル」に関する研究」 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年3月.

櫻井英博, 「バッキーボウルの特徴を生かした機能開発へ向けて」 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学, 名古屋, 2014年3月.

櫻井英博, 「Au/Pd合金クラスター: 新たな金属触媒デザインの可能性」 学術講演会, 京都大学大学院理学研究科, 京都大学, 京都, 2014年6月.

**H. SAKURAI**, “Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters,” Department Seminar, Nanyang Technological University, Singapore, July 2014.

H. SAKURAI, "Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst," Department Seminar, Shanghai Jiaotong University, Shanghai (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst," Department Seminar, Shanghai University, Shanghai (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Chemistry of Sumanene and Related  $C_3$  Symmetric Buckybowls," Department Seminar, East China Normal University, Shanghai (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters," 10<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhengzhou (China), October 2014.

H. SAKURAI, "Asymmetric Synthesis of  $C_3$  Symmetric Buckybowls," International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic  $\pi$ -Molecules and Materials (CURO- $\pi$ ), Uji, October 2014.

櫻井英博,「有機合成における金属クラスター触媒」学術講演会, 東京理科大学理学部, 東京理科大学, 東京, 2014年10月.

H. SAKURAI, "Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research," The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Kathmandu (Nepal), November 2014.

櫻井英博,「Au/Pd 合金クラスター: 新たな金属触媒デザインの可能性」学術講演会, 大阪市立大学理学部, 大阪市立大学, 大阪, 2014年11月.

櫻井英博,「Palladium Meets Gold: Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters」第57回分子システムデバイスセミナー, 九州大学, 福岡, 2014年12月.

櫻井英博,「合金クラスターが示す新触媒開発の可能性」有機合成化学協会東海支部総合講演会, 静岡大学, 静岡, 2014年12月.

#### B-6) 受賞, 表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

櫻井英博, IUPAC Distinguished Award for Novel Materials and their Synthesis (2013).

櫻井英博, 日本化学会第31回学術賞 (2014).

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

- 科研費特定領域研究(公募研究)「ボ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).
- 科研費基盤研究(B)「固体物性発現を指向したバッキーボウル分子の設計と合成」櫻井英博(2014年-2016年).
- 科研費基盤研究(C)「新規ヘテロバッキーボウルの合成」東林修平(2013年-2015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)「開核性スマノン誘導体の合成と性質」櫻井英博(2013年-2014年).
- 科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「バッキーボウルをモチーフとする湾曲造形」櫻井英博(2014年-2018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かけ研究「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ボ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

10年間、分子科学研究所で行ってきたバッキーボウルに関する研究に対して、日本化学会学術賞を受賞することができた。これまでの研究に対する評価として素直に喜ぶたい。同様に分子研に来てから始めた金属ナノクラスター触媒の化学も順調に伸展しており、今後大阪大学においても展開していきたい。

\* ) 2014年4月1日大阪大学大学院工学研究科教授