

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) X線溶液散乱による生体分子システムの動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) KaiC はシアノバクテリア概日時計システムの中核をなす時計タンパク質である。これまでの研究 (*Science* 2015, *BIOPHYSICS* 2015, *Biophys. Physicobiol.* 2016) を通して、

- ① KaiC の ATP 加水分解活性 (ATPase) がシステムの発振周期 (約 24 時間) を規定する重要な因子であること、
- ② KaiC の ATPase が 3 種類の抑制的制御を受けて著しく低活性化 (12 ATP d^{-1}) されていること、
- ③ ATPase の遅い時間スケールをシステム全体に波及させることで 24 時間周期を実現していること、

等を明らかにしてきた。しかしながら、KaiC 内部で生み出された遅い時間スケールの運動が、分子間相互作用の階層を介してどのようにシステム全体へと伝搬されるのかは不明であった。そこで 2018 年度は、KaiC が KaiB と相互作用して KaiBC 複合体を形成する過程の速度論的な解析を行った。

蛍光標識した KaiC を用いて KaiBC 複合体の蓄積を実時間解析したところ、Conformational Selection と呼ばれる分子認識機構 (CS 機構) に従うことが明らかとなった。これは KaiC の構造変化が KaiB 結合に先行する反応モデルであり、KaiB の立場に立てば、相互作用に適した状態の KaiC だけを探し出して選択的に結合していることになる。詳細は省略するが、KaiB が加水分解産物である ADP を結合したリン酸化型 KaiC を選択して結合することにより、KaiBC 複合体の形成が KaiC の遅い ATPase によりゲーティング (律速) される。KaiC には反応を積極的に遅くするための制御だけでなく、その時刻情報を損なうことなく他の分子種に伝搬し、最終的にシステム全体へ波及させていく仕組みが備わっている (*Sci. Rep.* 2018, *Biol. Clock* 2018, *時間生物学* 2018)。

- b) 生体分子システム (時計タンパク質、抗酸化酵素、受容体など) の X 線溶液散乱を記録し、散乱データと結晶構造の比較や低分解能モデルの構築を通して、分子システムの動的構造解析を行った。

B-1) 学術論文

A. MUKAIYAMA, Y. FURUIKE, J. ABE, E. YAMASHITA, T. KONDO and S. AKIYAMA, “Conformational Rearrangements of the C1 Ring in KaiC Measure the Timing of Assembly with KaiB,” *Sci. Rep.* **8**, 8803 (10 pages) (2018). doi:10.1038/s41598-018-27131-8

Y. FURUKAWA, C. LIM, T. TOSHA, K. YOSHIDA, T. HAGAI, S. AKIYAMA, S. WATANABE, K. NAKAGOME and Y. SHIRO, “Identification of a Novel Zinc-Binding Protein, C1orf123, as an Interactor with a Heavy Metal-Associated Domain,” *PLoS One* **13**, e0204355 (2018). doi: 10.1371/journal.pone.0204355

B-3) 総説, 著書

秋山修志, 古池美彦, 向山厚, 「変化し続ける概日時計研究のかたち」, *時間生物学* **24**, 92–99 (2018).

秋山修志, 「芸は身を助く?」, *生物物理* **58**, 181 (2018).

B-4) 招待講演

S. AKIYAMA, “*trans*-Hierarchical Nature of Cyanobacterial Circadian Clock System,” SSBR 2018, Sapporo (Japan), July 2018.

S. AKIYAMA, “*trans*-Hierarchical Nature of Cyanobacterial Circadian Clock System,” Frontier Bioorganization Forum 2018, Okazaki (Japan), July 2018.

S. AKIYAMA, “Slow and Temperature-Compensated ATP Hydrolysis Reaction Catalyzed by Circadian Clock Protein KaiC,” The 3rd Solar Fuel Material Workshop, Osaka (Japan), March 2018.

S. AKIYAMA, “Slowness and temperature compensation both transferred from intra- to inter-molecular scales in cyanobacterial circadian clock,” The 91st Annual Meeting of the Japanese Biochemical Society, Kyoto (Japan), September 2018.

秋山修志, 「なぜ? どうして? いまだ説明できない生物時計の残された謎」, 第58回生物物理若手の会夏の学校, ホテルパーク, 岐阜, August 2018.

秋山修志, 「藍藻における概日周期と温度補償性の分子科学」, 蛋白研セミナー／SPRING-8先端利用技術ワークショップ, 大阪大学, August 2018.

秋山修志, 「分子科学研究所・協奏分子システム研究センターにおける概日時計研究と支援体制の構築」, CyanoClock 1.0, 名古屋大学, 名古屋, June 2018.

秋山修志, 「地球の自転周期がエンコードされたタンパク質, KaiC」, 講演会, 京都大学, 京都, February 2018.

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).

阿部 淳, 日本生物物理学会中部支部優秀発表賞 (2014).

向山 厚, 日本時間生物学会学術大会優秀ポスター賞 (2015).

秋山修志, 日本学術振興会賞 (2016).

秋山修志, 向山 厚, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム平成28年度利用6大成果賞 (2017).

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).

日本生物物理学会代議員 (2017–2018).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2010, 2012, 2015, 2016, 2017).

日本生物物理学会中部支部長 (2013–2015).

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).

The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program (Jan. 13–16, 2015), Organizer (2015).

X線溶液散乱講習会主催 (2015–).

Okazaki Conference 2017 on Grand Challenges in Small-angle Scattering, Organizer (2017).

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, 2013–2014, 2016–).

日本生物物理学会「生物物理」会誌副編集委員長 (2016–2017).

日本放射光学会「放射光」会誌編集委員 (2013–2015).

日本結晶学会「日本結晶学会」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).

科研費基盤研究(A), 「生物時計システムの周期と温度補償制御ロジックの構造化学的解明」, 秋山修志 (2017年–2019年).

科研費基盤研究(S), 「統合的多階層アプローチによるシアノバクテリア生物時計システムの新展開」, 秋山修志 (2017年–2021年).

C) 研究活動の課題と展望

概日時計システムの第1の性質にあたる遅さの起源については研究の見通しが立った。第2の性質に相当する温度補償性は概日時計に共通して観察される特徴であり、概日リズムが一般的な化学振動子と区別して扱われる理由の一つでもある。化学の世界では、「遅さ」と「温度補償性」は通常相容れない現象であるが、KaiCのATP加水分解反応は極端に遅く (12 d^{-1}) かつ温度補償制御されている ($Q_{10} = 1.0$)。基盤研究(S)の計画に沿って温度依存変異体の網羅的スクリーニングや構造ベースでの設計を行い、原子スケールの情報をもとに第1と第2の性質を互いに矛盾なく説明できるモデルを構築したい。

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) 計算機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

望みの機能を持ったタンパク質分子を自在にデザインすることが可能になれば，細胞の制御・設計や医療への貢献，加えて新規酵素やマテリアル開発による産業への応用が期待される。我々は，タンパク質分子を主鎖構造から完全にゼロからデザインすること，更には自然界のタンパク質分子を改造することで，望みのタンパク質分子を創製する理論と技術の開発を行う。

- a) $\alpha\beta$ 型タンパク質構造のデザイン；これまでに2次構造パターンと3次構造モチーフの整合性に関するルールを発見し，これらのルールを用いることで100残基以下の様々な形状の $\alpha\beta$ 型タンパク質構造のデザインに成功してきた。これらのルールがより大きなサイズのタンパク質デザインにも適用可能かどうか検証するため，100残基以上のサイズのタンパク質構造のデザインに取り組んだ。その結果，これらルールに加えて，ルールを用いて描いた主鎖構造設計図と，実際に主鎖構造を組み立てたときの全体構造との整合性，すなわち，2次構造パターン－3次構造モチーフ－全体構造の間の整合性が重要であることを明らかにした。これらを考慮して5本ストランドの $\alpha\beta$ 型タンパク質を新たにデザインし，大腸菌に組み込み発現・精製し，生化学実験により折り畳み能を調べたところ，デザインは安定な構造を形成し，NMRにより決定された構造は，計算機モデルとよく一致していた。現在は，6本ストランドの $\alpha\beta$ 型タンパク質をデザインすることで，発見したデザイン原理の有効性を検証中である。
- b) α ヘリカルタンパク質構造のゼロからのデザイン；複数の α ヘリックスが集まった α ヘリカル構造は，極めて多様な構造を生み出すことができ，加えてそれらの構造は柔軟であるため，機能発現に重要な役割を果たす。そこで様々な α ヘリカル構造を自在にデザインするための手法の開発を行った。まず自然界のタンパク質構造を解析することで，ヘリックス同士をつなぐループに典型的なループパターンが存在することを明らかにした。次に，これらのループパターンを組み合わせることで，計算機上で多様な形状の α ヘリカル構造の構築に成功した。計算機でデザインした3つの異なる形状の α ヘリカルタンパク質について，折り畳み能を生化学実験により調べたところ，これらデザインしたタンパク質は安定な構造を形成していた。さらに，NMR構造解析を行ったところ，計算機モデルはNMR構造とよく一致していた。今後は，多様な α ヘリカル構造を用いることで，機能性タンパク質のデザインを行う。
- c) 折り畳みに必須なアミノ酸の種類の探索；自然界のタンパク質は20種類のアミノ酸からなる。タンパク質が自発的に特定の構造に折り畳むためには，これら20種類のアミノ酸全てが必要なのかどうか明らかにすることを目的として，タンパク質の疎水性コアパッキングに重要とされる ILE および LEU を全く含まない，疎水性コア残基が VAL のみからなるタンパク質分子のデザインを行った。デザインしたタンパク質の折り畳み能を生化学実験により調べ，NMRにより立体構造を解析したところ，デザインは変性温度が100℃以上の安定な立体構造を形成していた。本研究成果は，タンパク質の折り畳みには20種類のアミノ酸が必ずしも必要でないことを示すものである。
- d) ATP 結合タンパク質のゼロからのデザイン；自然界には ATP を加水分解して動的機能を発現するタンパク質が存在する。タンパク質が ATP を加水分解するためのミニマムな装置を明らかにすることを目的とし，まず ATP を結合す

るタンパク質のゼロからのデザインを行った。これまでに発見した3つのルールとヌクレオチド結合に重要とされる P-loop モチーフを用いることで、計算機上で ATP 結合タンパク質のデザインを行った。続いて、生化学実験によりデザインタンパク質の ATP 結合親和性の測定を行ったが、ATP に対して高い結合親和性を示さなかった。現在は、高い ATP 結合親和性を示すタンパク質のデザインに向けて、b) でデザインした α ヘリカル構造を用いるなど様々な方面から研究を行っている。

- e) 自然界のタンパク質構造を改造して創るヘム結合タンパク質；ヘムを例としてこれに結合するタンパク質をデザインすることで、望みの小分子に結合するタンパク質分子をデザインする手法の開発を行った。自然界のタンパク質をベースとして、その構造に大きなポケットを持つように計算機デザインで改造し、生化学実験によりデザインタンパク質のヘム結合能を調べた。その結果、デザインはヘムに結合していることが明らかになった。現在は、結合の親和性を向上させるべく再設計を行っている。
- f) 動的機能を発現する自然界のタンパク質 F-ATPase および V-ATPase の改造；自然界には、ATP 加水分解のエネルギーを利用して構造変化することで機能を発現するタンパク質が存在する。このようなタンパク質がどのようにして動的機能を発現しているのか、回転モータータンパク質である F-ATPase および V-ATPase を改造することで、そのメカニズムに迫った。分子動力学シミュレーション、1分子観測、結晶構造解析等あらゆる手法を駆使して、構造変化のメカニズムに迫ったところ、F-ATPase の構造変化に重要な部位を特定し、V-ATPase の動的機能発現における非触媒部位のアロステリックな役割を明らかにした。
- g) 自然界に存在しないトポロジーのデザイン；簡単な理論計算では考えることができるが、自然界には現存しないトポロジーが多数あることが示唆されている。本研究では、自然界に現存しない新規トポロジーを持つタンパク質分子を創ることで、新規トポロジーは物理化学的に立体構造形成することが困難なために存在していないのか、それとも偶然生物が見つけ出していないだけなのか、これらの謎に迫る。これまでに、網羅的なタンパク質立体構造データベース検索を行い、いくつかの新規トポロジーの同定に成功した。現在は、これら新規トポロジーの計算機デザイン及び生化学実験による折りたたみ能の検証を行っている。
- h) タンパク質構造の合理安定化法の開発；タンパク質の耐熱性を向上させることは、タンパク質を産業利用する上で重要である。タンパク質をゼロからデザインする技術を応用して、自然界のタンパク質を合理的に安定化する手法の開発を行った。開発した手法を用いて、バイオマス糖化に重要な β グルコシダーゼおよび創薬ターゲットの一つである GPCR の耐熱化を行っている。

B-4) 招待講演

古賀信康,「De novo protein design & Application to design thermostable proteins, International Symposium on “Artificial Cell Reactor Science & Technology”」, 東京大学伊藤謝恩ホール, 東京, 2018年 4月.

古賀信康,「生命現象を生み出す分子「タンパク質」をゼロから創る」, 生命創成探究センター開所記念講演会, 岡崎, 2018年 5月.

古賀信康,「整合性原理のまわりをぐるぐると, 理論生物物理研究会～理論生物物理の今後を考える～」, 京都大学大学院理学研究科, 京都, 2018年 6月.

古賀信康,「設計図通りに折りたたまないデザインタンパク質」, 第18回蛋白質科学会年会ワークショップ「拡大する蛋白質の世界: Anfinsen のドグマを超えて」, 新潟朱鷺メッセ, 新潟, 2018年 6月.

古賀信康,「Toward generation of de novo designed protein structure library」, 生命創成探究センター Frontier Bio-Organization Forum, 岡崎, 2018年7月.

古賀信康,「Explore vast sequence space by de novo design」, ImPACT 野地プログラムセミナー, 東京大学工学部, 東京, 2018年9月.

古賀信康,「タンパク質の合理設計:ゼロからの創成と天然物の改造」, 生命創成探究センター第1回シンポジウム, 岡崎, 2018年10月.

古賀信康,「合理デザインで拓く新規タンパク質配列空間」, 169委員会第57研究会, 東京大学大学院農学生命科学研究科フードサイエンス棟中島薫一郎記念ホール, 東京, 2018年10月.

古賀信康,「DBTL in protein design, Trends in Computational Molecular Biology」, 石川四高記念文化交流館, 金沢, 2018年11月.

古賀信康,「超安定な理想タンパク質の合理設計と天然タンパク質の累積的耐熱化」, Biothermology Workshop, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2018年12月.

T. KOSUGI, “Rational Design of ATP Binding Site to Understand Rotary Molecular Motor,” Okazaki Conference, Okazaki (Japan), 2018年9月.

T. KOSUGI, “Rational Design of ATP Binding Site; An Attempt to Understand Molecular Motor,” 第56回日本生物物理学会「創って知る生物物理:生命現象の再構成と理解」, 岡山, 2018年9月.

小杉貴洋,「V₁-ATPaseの非触媒界面にATP結合部位を作ることによってその役割を明らかにする」, 第8回分子モーター討論会, 東京, 2018年11月.

B-5) 特許出願

特願 2018-172810 (2018/10/18),「耐熱性 β グルコシダーゼ」, 古賀信康(自然科学研究機構), 2018年.

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).

古賀信康, 分子科学研究奨励森野基金 (2018).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会平成 27-29 年度分野別専門委員: タンパク質設計・ドッキングデザイン (2015-2018).

その他

第 48 回若手ペプチド夏の勉強会 (大学セミナーハウス (八王子)) 講師 (2016.7.31-8.2).

第 56 回生物物理若手の会夏の学校 (支笏湖ユースホステル (千歳市)) 講師 (2016.9.4).

第 111 回分子科学フォーラム特別編「分子をデザインする」講師 (2017.2.3).

創価大学大学院工学研究科勉強会 (創価大学大学院 (東京八王子市)) 講師 (2017.6.30).

B-8) 大学での講義, 客員

京都大学理学部,「化学特別講義2」, 2018年12月10日-12日.

B-10) 競争的資金

自然科学研究機構アストロバイオロジーセンタープロジェクト研究,「地球上に存在しないトポロジーを持つタンパク質分子の合理設計」, 古賀信康 (2017年-2019年).

自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンターオリオン公募研究,「創って理解するモータータンパク質の動作原理」, 古賀信康 (2016年-2019年).

内閣府革新的研究開発推進プログラム (ImPACT),「タンパク質構造の合理的安定化手法の開発: β グルコシダーゼの耐熱化」, 古賀信康 (2018年-2019年).

科研費若手研究(A),「改造して理解するモータータンパク質 F_1 -ATPase の動作原理」, 古賀信康 (2015年-2019年).

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-2017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).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト,「世界最小蛍光タンパク質の創生——計算機科学と生体イメージングを繋ぐ——」, 小杉貴洋 (2018年-2019年).

C) 研究活動の課題と展望

今年度は総勢10名で活動を行なった。いくつかのテーマについては, 成果をまとめる時期に来ている。課題は前年度と同様, ①タンパク質デザイン手法を洗練させることで計算機デザインをより高速化すること, ②デザインしたタンパク質の折りたたみ能および機能発現能を, 大量かつ高速に検証する生化学実験手法を構築すること, である。

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) カイラル伝導体によるスピン偏極デバイス

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]₂X (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。本年はモットFETの室温動作を目的として液晶性ドナー分子による単分子膜デバイスを作製し、さらにそのドーピング条件探索を行った。その結果、膜質の改良や安定化を実現し、今後の性能向上に向けた知見を得た。
- 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これまでの研究で明らかとなっている。基板からの歪みや冷却速度を制御することによって電荷ギャップを小さくしたFETあるいは電気二重層トランジスタを作製し、これにゲート電圧を印加することによって、電界誘起超伝導相とその周辺相に関する計測を行った。その結果、バンド幅とバンドフィリングをパラメーターとした時の基底状態相図において、バンドフィリングがちょうど 0.5 の時だけに現れる超伝導相など、これまで予想されていたものとは異なる点が多数見出された。また超伝導相近傍の異常金属相についても様々な知見を得ることができた。
- c) 有機モット絶縁体の中には、分子構造あるいは結晶構造に起因するカイラルな伝導体が存在する。また分子モーターは芳香族系の伝導性分子であるが、モーターの回転に伴って分子のカイラリティが交互に反転することが知られている。これらの伝導性とカイラリティが共存する系においては、伝導電子の運動方向に依存したスピン選択性（Chirality-Induced Spin Selectivity）が表れることが期待されるため、磁性電極を用いたスピン流検出に取り組んだ。その結果、分子モーターにおいてヘリシティが M から P に反転すると、流れる電流のスピン偏極が反転することが明らかとなった。この分子モーターは光照射によって駆動されているため、この成果は光によるスピン偏極の反転に成功したことを意味している。

B-1) 学術論文

H. OIKE, M. SUDA, M. KAMITANI, A. UEDA, H. MORI, Y. TOKURA, H. M. YAMAMOTO and F. KAGAWA,
“Size Effects on Supercooling Phenomena in Strongly Correlated Electron Systems: IrTe₂ and θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,”
Phys. Rev. B **97**, 085102 (7 pages) (2018).

Y. KAWAKAMI, T. AMANO, Y. YONEYAMA, Y. AKAMINE, H. ITOH, G. KAWAGUCHI, H. M. YAMAMOTO, H. KISHIDA, K. ITOH, T. SASAKI, S. ISHIHARA, Y. TANAKA, K. YONEMITSU and S. IWAI, “Non-Linear Charge Oscillation Driven by Single-Cycle Light-Field in an Organic Superconductor,” *Nat. Photonics* **12**, 474–478 (2018).

B-3) 総説, 著書

H. M. YAMAMOTO, M. SUDA and Y. KAWASUGI, “Organic Phase-Transition Transistor with Strongly Correlated Electrons,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 03EA02 (7 pages) (2018).

M. SUDA and H. M. YAMAMOTO, “Field-, Strain- and Light-Induced Superconductivity in Organic Strongly Correlated Electron Systems,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1321–1331 (2018).

M. SUDA, “A New Photo-Control Method for Organic–Inorganic Interface Dipoles and Its Application to Photo-Controllable Molecular Devices,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 19–28 (2018). (Award Accounts)

M. SUDA, “Development of Novel Phase Transition Devices Utilizing Strongly Correlated Molecular Conductors,” *Molecular Science*, **11**(1), A0092 (8 pages) (2017). (Award Accounts)

山本浩史, 須田理行, 「光で制御する超伝導～光応答性電気二重層トランジスタ～」, *物理学会誌* **73**(3), 143–147 (2018).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

H. M. YAMAMOTO, “Organic Field-Effect-Transistor with Strongly Correlated Electrons,” NanoThailand2018, Bangkok (Thailand), December 2018.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Field-Effect-Transistors based on Charge-Transfer Salts,” Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, Nagakute, Aichi (Japan), October 2018.

H. M. YAMAMOTO, “Electronic Phase Transition at an Organic Field-Effect-Transistor Interface,” 2018 Int’l Roundtable of NanoScience and NanoTechnology Symposium, Shanghai (China), September 2018.*

H. M. YAMAMOTO, “Molecular conductors for electronics,” ICC2018, Sendai (Japan), August 2018.

H. M. YAMAMOTO, “Field-effect-transistors with phase-transitions,” PACCON2018, Hat Yai (Thailand), February 2018.

M. SUDA, “Field-, strain- and light-induced superconductivity in quasi-two-dimensional molecular conductors,” Keio International Symposium on 2D Materials 2018, Yokohama (Japan), February 2018.

M. SUDA, “Superconducting FETs based on organic strongly correlated materials,” Gordon Research Conference—Conductivity and Magnetism in Molecular Materials—, Smithfield, RI (U.S.A.), August 2018.

B-6) 受賞, 表彰

H. M. YAMAMOTO, 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).

山本浩史, 科学研究費審査委員表彰 (2016).

須田理行, 分子科学討論会優秀講演賞 (2013).

須田理行, PCCP Prize (2016).

須田理行, 分子科学会奨励賞 (2016).

須田理行, 名古屋大学石田賞 (2016).
須田理行, 日本化学会進歩賞 (2017).
須田理行, 自然科学研究機構若手研究者賞 (2017).
須田理行, 分子科学研究奨励森野基金 (2017).
須田理行, 凝縮系科学賞 (2017).
須田理行, 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2018).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域7副代表 (2018-).
日本化学会東海支部常任幹事 (2015-2016).
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 (2014-2017).
分子科学会企画委員 (2012-2016), 運営委員 (2018-).

学会の組織委員等

The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017) 事務局長 (2017).
アジア科学セミナー組織委員 (2014-2015).
第13回分子科学討論会組織委員 (渉外) (2018-).
MRM2019組織委員 (2018-).

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 (2014-2017).

学会誌編集委員

Molecular Science 編集委員 (2010-2011).

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科構造分子科学専攻副専攻長 (2017).
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物質理工学院, 特任教授, 2016年4月- .
東北大学大学院理学系研究科, 「強相関電子物理学特論」, 2018年7月.
東北大学大学院理学系研究科, 委嘱教授, 2015年4月- .

B-9) 学位授与

Tianchai Choopawa, 「Development of n-type organic semiconductors toward Mott-type Field-effect-transistor investigation」, 2018年9月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

研究活動スタート支援,「カイラル化合物による電流-スピン流相互変換」, 廣部大地 (2018年-2020年).

科研費基盤研究(B),「溶液プロセスによる二次元単分子層接合デバイスの創成」, 山本浩史 (2016年-2018年).

科研費若手研究(A),「光誘起電気二重層を利用した新奇超伝導トランジスタの開発」, 須田理行 (2016年-2018年).

科研費新学術領域研究(公募研究),「 π 電子系強相関物質を用いた歪み制御型相転移デバイスの開発」, 須田理行 (2015年-2017年).

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

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).

C) 研究活動の課題と展望

有機モットFETの室温における動作効率を向上させるためには、構造が規則的かつ安定な単分子膜を作製し、これにドーピングを行う必要がある。これまでの検討で用いている液晶性分子は、高温でのアニーリングに対して不安定であるため、共有結合などを用いて膜構造を固定していく必要があると考えられる。そのため単分子膜の分子配列を周期的に保ったまま固定する手法について、現在検討中である。一方、基底状態の相図に関する研究では、超伝導相に近づくほどバルク伝導と界面伝導の切り分けが困難になってくることが課題となっている。バルク結晶が超伝導相に入らないよう、バルク部分のフィリング制御をすることも含めた系の設計をすることによって、今後はさらに詳細な基底状態相図が得られると考えられる。またカイラリティによるスピン流生成は、これまで薄膜でしか観測されていない現象であるため、これがバルクになった場合にも観測可能な現象なのかどうか、といった点を検証する必要がある。同時に、なぜ軽元素のみの化合物で巨大なスピン軌道相互作用が生じるのか、その詳細なメカニズムの解明にも、理論・計算化学との共同研究によって取り組みたい。

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) リレン化合物のフッ素化とオプトエレクトロニクスへの応用
- b) DFT 計算による反応メカニズムの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 芳香族化合物の完全フッ素化は、水素をフッ素に変換するシンプルな手法で、p 型半導体を n 型半導体に変換できる。これにより、分子量は大きく増加するが、融点、昇華温度、安定性などはあまり変化しない。また、ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) とフッ素化ペンタセン ($C_{22}F_{14}$) のように、分子のサイズや対称性もよく似ている。このため、比較研究が容易で、高精度な光電子分光などを通じて、固体物性の深い理解に寄与している。本研究では、新たなターゲットとして、リレン化合物の完全フッ素化を目指している。有機結晶中でのシングレットフィッション (SF, 一重項分裂) の有望な構造として、ターリレン、クォーターリレン、およびペンタリレンが理論研究者によって提案されている。また、2006 年に次世代の太陽電池として、この SF を利用すると効率が飛躍的に向上するという提案がなされた。最近では、ターリレン誘導体の微結晶薄膜で 200% 近いトリプレット量子収率が報告されている。本研究では、リレン化合物 (nR : $n = 2, 3, 4, \dots$) を完全にフッ素化した PF_nR ($n = 2, 3, 4, \dots$) を合成し、SF の研究に供したい。DFT 計算によると、平面の nR と異なり、 PF_nR はナフタレン環が 25 度ねじれている。このため、 PF_nR の溶解性は向上するものと考えられ、難溶性の nR より取り扱いやすいことが期待される。フッ素化ターリレン (PF_3R , $C_{30}F_{16}$) の LUMO の値は、 C_{60} のそれとほぼ同じであり、十分に電子注入が可能である。これらを n 型半導体として、有機太陽電池の検討を行う。今年度は、榎山グループとの共同研究で、ナフタレンモノマーの選択的フッ素化に成功した。現在、これらを原料にペリレンや DIP の完全フッ素化に取り組んでいる。
- b) 最近、榎山グループはアルジミンの特異な [1,3]- 転位反応を発見し、これが極めて高い不斉転写で進行することを見出した。この前例のない転位反応メカニズムを解明するために、SMD/M06-2X-D3/6-311+G(d,p) レベルでの DFT 計算を行った。本来、[1,3]- 転位反応は禁制であるので、二つの多段階ルートを提案した。求電子置換反応のルートは、最もシンプルな転位メカニズムであるが、立体選択性ははばならないことがわかった。一方、協奏的な [3,3] シグマトロピー転位を経るルートでは、不斉転写や反応性をよく説明できることが分かった (論文投稿中)。

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「構造物性科学」, 2018 年 12 月 4 日-7 日.

C) 研究活動の課題と展望

榎山准教授とのフッ素化リレン化合物の共同研究が順調に進んでいる。榎山グループのメンバーが積極的に取り組んでくれたおかげで、大変困難なナフタレンの選択的フッ素化に関する多くの知見が得られた。来年度の機器センターへの異動後は、これらの有機 n 型半導体を分子・物質合成プラットフォームを通じて、大学や企業の研究者に提供していきたい。また、榎山グループが発見した特異な転位反応のメカニズムを、DFT 計算によって解明することができ、論文投稿まで漕ぎ着けた。今後も、これまでの有機化学の知識と経験を生かして、所内外の分子科学研究者をサポートしていきたい。