

6-7 生命・錯体分子科学研究領域

生体分子機能研究部門

青野重利（教授）（2002年5月1日着任）

A-1) 専門領域：生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) コリネバクテリアのヘム取込みに関与するヘム結合・輸送タンパク質の構造機能相関解明
- b) ヒドロゲナーゼ生成に関与するタンパク質の構造機能相関解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コリネバクテリア属細菌 *Corynebacterium glutamicum* のヘム取り込み系は、宿主からのヘム獲得、およびヘムトランスポーターへのヘム輸送に関与するタンパク質 HtaA, HtaB と細胞内にヘムを取り込むトランスポーターシステムである HmuT-HmuUV から構成されている。本研究では、本システムによるヘム取込み反応の詳細な分子機構を明らかにするため、HtaA, HtaB の結晶構造解析を行った。HtaA はリンカーでつながれた N 末端ドメイン (HtaA-N) と C 末端ドメイン (HtaA-C) から、HtaB は 1 つのドメインから構成されている。HtaA-N, HtaA-C, HtaB は、いずれもホロ型 (ヘム結合型) として単離精製された。本研究で決定した HtaA-C および HtaB の全体構造は、以前に構造決定した HtaA-N と高い相同性を示した。いずれの構造においても、Tyr が第 5 配位子としてヘム鉄に配位しており、Tyr は近傍の His と水素結合を形成していた。また、HtaA-N で観測されていた、ヘムプロピオン酸と Ser 間での水素結合、Phe とヘムピロール環の間の π - π スタッキングも、HtaA-N, HtaA-C, HtaB すべてで保存されており、これらの相互作用が、ヘム認識に重要な役割を果たしていることを示唆している。全体構造が高い相同性を示す一方、結合するヘムの配向やヘム結合部位周辺のループの長さには、違いが見られた。ヘム獲得・輸送反応において、ヘム軸配位子である Tyr と近傍の His 間での水素結合が果たす役割を明らかにするため、His を Ala に置換した HtaA-N, HtaA-C, HtaB の変異型タンパク質を調製した。いずれの変異体も、アポ型として単離精製されたことから、これら変異体ではヘムへの結合親和性が低下していることが分かった。これら変異体の結晶化条件のスクリーニングを行った結果、HtaA-C の H434A 変異体の結晶が得られ、その結晶構造を決定した。HtaA-C の H434A 変異体の結晶構造では、非対称単位中の 2 分子が N 末端の β -strand のドメインスワップによって二量体を形成していた。この二量体構造では、ヘムの軸配位子となる Tyr が隣り合う分子のヘム結合領域に入り込んでいることが分かった。これらの結果を基に、HtaA/HtaB 間でのヘム輸送反応において、タンパク質がダイナミックに構造変化 (ドメインスワッピングが起こる) することにより、ホロ型 HtaA とアポ型 HtaB 間で同様な二量体構造を過渡的に形成し、ヘム輸送反応が進行するという反応モデルを提唱した。
- b) 水素ガスの酸化反応・プロトンの還元反応を触媒する酵素であるヒドロゲナーゼは、バクテリアなどによる水素代謝において中心的な役割を果たしている他、最近では燃料電池用触媒としての利用も期待されている金属酵素である。活性中心の構造の違いにより、[NiFe] 型、[FeFe] 型、[Fe] 型の 3 種のヒドロゲナーゼが存在するが、いずれの場合も活性中心の Fe には、CO が配位している。この CO は、酵素反応により生合成されることが分かっているが、CO 生成反応の分子機構は不明な状況であった。本研究では、[NiFe] 型ヒドロゲナーゼが利用している CO の生合成に関

わる酵素 (HypX) の結晶構造を決定し, HypX がこれまでに全く例の無い反応により CO を合成していることを明らかにした。HypX は二つのドメイン (N 末ドメインと C 末ドメイン) から構成されており, 分子内部にはこれら二つのドメインにまたがる形でキャビティーが存在している。また, C 末ドメイン側のキャビティーには, 補酵素 A (coenzyme A: CoA) が結合していることが分かった。得られた結晶構造を基に, 下記のような CO 合成反応機構を提唱した。HypX の N 末ドメインと C 末ドメインでは, それぞれ異なる二つの化学反応が進行する。N 末ドメインでは, 反応基質として N 末ドメイン中のキャビティーに結合したホルミルテトラヒドロ葉酸から CoA へのホルミル基転移反応が進行する。この時, キャビティー中の CoA は直鎖状に伸びたコンフォメーションを取り, CoA の末端にある -SH 基は N 末ドメインに結合したホルミルテトラヒドロ葉酸中のホルミル基の側に位置し, CoA へのホルミル基転移反応によりホルミル-CoA が反応中間体として生成する。生成したホルミル-CoA は, CoA 分子の末端部分に存在するホルミル基が, HypX の C 末ドメイン中の酵素活性サイトに位置するよう, キャビティー中で大きくそのコンフォメーションが変化する。C 末ドメインでは, ホルミル-CoA からの CO 脱離反応が進行し, CO と CoA が生成する。

B-1) 学術論文

N. MURAKI, C. KITATSUJI, Y. OKAMOTO, T. UCHIDA, K. ISHIMORI and S. AONO, “Structural Basis for Heme Transfer Reaction in Heme Uptake Machinery from Corynebacteria,” *Chem. Commun.* **55**, 13864–13867 (2019).

N. MURAKI, K. ISHII, S. UCHIYAMA, S. G. ITOH, H. OKUMURA and S. AONO, “Structural Characterization of HypX Responsible for CO Biosynthesis in the Maturation of NiFe-Hydrogenase,” *Commun. Biol.* **2**, 385 (12 pages) (2019).

B-4) 招待講演

青野重利, 「ヘムが関与する生体内シグナルセンシングおよびシグナル伝達」, 同志社大学ナノ・バイオサイエンス研究センター私大戦略「細胞自在操作のための分子化学技術の開発拠点形成」2018年度成果報告会, 同志社大学, 京田辺市, 2019年4月.

S. AONO, “Structural Characterization of HypX Responsible for CO Biosynthesis in the Maturation of [NiFe]-Hydrogenases,” Frontier Bioorganization Forum 2019, Seoul (Korea), July 2019.

S. AONO, “Structural Characterization of HypX Responsible for CO Biosynthesis to assemble the active site of [NiFe]-Hydrogenase,” 2019 Korea-Taiwan-Japan Biological Inorganic Chemistry Symposium, Taichung (Taiwan), November 2019.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

触媒学会生体関連触媒研究会世話人 (2002–).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事 (2007–2014).

日本化学会東海支部常任幹事 (2009–2010).

日本化学会生体機能関連化学・バイオテクノロジーディビジョン幹事 (2014–2015).

日本化学会生体機能関連化学・バイオテクノロジーディビジョン主査 (2016–2017).

学会の組織委員等

14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry 組織委員会総務委員長 (2009).

The first International Symposium on Biofunctional Chemistry 組織委員 (2012).
Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations 組織委員 (2008–2010, 2012–2016).
文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2005–2007).
日本学術振興会国際事業委員会書面審査員 (2005–2007).
日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2010–2012, 2014–2015, 2019–2020).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員及び国際事業委員会書面審査委員・書面評価員 (2016–2017).
大阪大学蛋白質研究所専門委員会委員 (2016).
大阪大学蛋白質研究所専門委員会委員長 (2017).
学会誌編集委員
J. Biol. Inorg. Chem., Editorial Advisory Board (2002–2004).
Biosensors, Editorial Board (2010–2018).
Chemistry Letters, Section Editor (2013–).
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長 (2016–).
豊田理化学研究所審査委員会委員 (2019–).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究),「ガス分子により駆動される新規なセンサータンパク質の機能発現機構」, 青野重利 (2007年–2010年).
ノバルティス科学振興財団研究奨励金,「ガス分子により駆動される生体内シグナル伝達の分子機構解明」, 青野重利 (2010年).
野田産業科学研究研究所研究助成,「ヘムをシグナル分子とする *Lactococcus lactis* における遺伝子発現制御」, 青野重利 (2011年).
科研費挑戦的萌芽研究,「環境汚染物質検出用の高感度蛍光プローブを装備したホーミングセルの創製」, 青野重利 (2011年–2012年).
科研費基盤研究(B),「ガス分子による生体機能制御に関与するセンサータンパク質の構造と機能」, 青野重利 (2011年–2013年).
科研費挑戦的萌芽研究,「生物の環境センシング機能を基盤とした高感度な環境汚染物質検出システムの構築」, 青野重利 (2013年–2014年).
科研費若手研究(B),「ビタミン B12 を感光色素とする新規光センサーの構造機能研究」, 村木則文 (2014年–2016年).
科研費挑戦的萌芽研究,「環境汚染物質に対する自発集積能を有する高感度汚染検出システムの構築」, 青野重利 (2015年–2016年).
科研費若手研究(B),「過渡的複合体に着目したヘムリレー輸送の分子機構の解明」, 村木則文 (2017年–2018年).
科研費基盤研究(B),「新規な遷移金属含有型センサータンパク質の構造機能相関解明」, 青野重利 (2017年–2020年).
科研費新学術領域研究「生命金属科学」(計画研究),「生命金属動態を鍵反応とするセンサー分子システムの構築と生理機能制御」, 青野重利 (2019年–2023年).

C) 研究活動の課題と展望

生物は、様々な外部環境変化にさらされながら生育するため、外部環境変化に応答して細胞内の恒常性を維持する精緻なシステムを有している。このような外部環境変化に応答した恒常性維持システムには、外部環境の変化を感知するためのセンサータンパク質が必要不可欠である。我々の研究グループでは、遷移金属が関与するセンサータンパク質の構造機能相関解明、および遷移金属の細胞内恒常性維持機構の解明を目指して研究を進めている。今後は、構造生物学的、ならびに生化学・分子生物学的な実験手法を活用し、遷移金属含有型センサータンパク質の構造機能相関解明のみならず、これら新規金属タンパク質の生合成反応機構解明に関する研究も進めて行きたいと考えている。

加藤 晃 一（教授）（2008年4月1日着任）

A-1) 専門領域：構造生物学，タンパク質科学，糖鎖生物学，NMR 分光学

A-2) 研究課題：

- a) NMR 分光法をはじめとする物理化学的手法による複合糖質およびタンパク質の構造・ダイナミクス・相互作用の解析
- b) 統合的アプローチによる生命分子の構造機能解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 代表的な抗体である免疫グロブリン G (IgG) の Fc 領域に結合している糖鎖は、免疫細胞上に発現している Fc γ 受容体 (Fc γ R) との相互作用を通じて発揮されるエフェクター機能の発動に大きな影響を与えている。これまで、IgG と Fc γ R の相互作用は、IgG から切り出した Fc 断片を対象にした結晶構造解析がもたらす静的情報に基づいて議論されてきた。これに対して我々は、両者の相互作用の実態解明に向けて、糖鎖を含めた Fc の 3 次元構造ダイナミクスを精査した。そのために、水溶液中の Fc の分子動力学計算を実施し、その結果を核磁気共鳴法 (NMR) と X 線小角散乱により実験的に評価した。これにより、Fc を構成する糖鎖とアミノ酸残基の相互作用のネットワークの動態を可視化することが可能となり、糖鎖が規定する Fc 局所の構造ダイナミクスが Fc γ R との会合を制御する仕組みが明らかとなった。また、細胞膜上での IgG の分子挙動を理解するために、高速原子間力顕微鏡を用いて細胞膜模倣環境における Fc γ R と IgG の相互作用をリアルタイムで観測するとともに、水素重水素交換質量分析法により IgG と Fc γ R との相互作用部位を探索した。その結果、IgG と Fc γ R の相互作用には、Fc 領域のみならず Fab 領域も直接関わっていることを初めて明らかにした。本研究の成果は、タンパク質工学的な分子デザインを通じて抗体医薬の高機能化をはかる上で重要な知見を与えるものである。一方、NMR がバイオ医薬品としての抗体の構造評価をする上で実用的なツールとなることを、大規模な国際共同研究を通じて実証することができた。
- b) 巨大プロテアーゼ複合体であるプロテアソームの構造形成がサブユニット集合を介助する一連のシャペロンの関与のもとで進行するプロセスであることに注目し、複合体の中核をなす α リングを標的として、その形成過程を追跡した。 α リングは 7 種類の異なるサブユニット ($\alpha 1$ - $\alpha 7$) から成るヘテロ 7 量体である。溶液中における集合状態を解析したところ、 $\alpha 7$ のみが 7 量体のリングが 2 つ重なったホモ 14 量体を形成することが明らかとなった。さらに、結晶構造情報に基づいて部位特異的変異を施すことで、 $\alpha 7$ のホモ 14 量体を 7 量体化することや、単量体として安定に存在させるなど、その集合状態を制御することに成功した。こうして単量体化した $\alpha 7$ と特定のサブユニット同士を組み合わせることにより、ヘテロ 14 量体構造を構築することにも成功した。また、X 線結晶構造解析によりアッセンブリーシャペロンである PAC3 および PAC4 の 3 次元構造を決定するとともに、NMR 解析を通じて、PAC3 上の $\alpha 6$ サブユニットの結合部位と予想されるループが柔軟な構造をとることを明らかにした。一方、シアノバクテリアの概日リズムを担う時計タンパク質の相互作用に関しても、NMR と質量分析を組み合わせた構造解析を実施した。その結果、KaiC のリング内に埋もれている C 末端が、ATP の加水分解に伴って溶液中に露出することによって KaiA と相互作用することを見出した。さらに、ATP の加水分解に伴う KaiC 6 量体と KaiB との協同的な結合を捉えるとともに、KaiB 間の協同的な相互作用に重要なアミノ酸残基を同定した。以上の研究を通じて、タンパク質の離合集散の分子機構の構造基盤を与える知見を得ることができた。

B-1) 学術論文

S. G. ITOH, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO and H. OKUMURA, “Effects of a Hydrophilic/Hydrophobic Interface on Amyloid- β Peptides Studied by Molecular Dynamics Simulations and NMR Experiments,” *J. Phys. Chem. B* **123**, 160–169 (2019).

R. G. BRINSON, J. P. MARINO, F. DELAGLIO, L. W. ARBOGAST, R. M. EVANS, A. KEARSLEY, G. GINGRAS, H. GHASRIANI, Y. AUBIN, G. K. PIERENS, X. JIA, M. MOBILI, H. G. GRANT, D. W. KEIZER, K. SCHWEIMER, J. STÄHLE, G. WIDMALM, E. R. ZARTLER, C. W. LAWRENCE, P. N. REARDON, J. R. CORT, P. XU, F. NI, S. YANAKA, K. KATO, S. R. PARNHAM, D. TSAO, A. BLOMGREN, T. RUNDLÖF, N. TRIELOFF, P. SCHMIEDER, A. ROSS, K. SKIDMORE, K. CHEN, D. KEIRE, D. I. FREEDBERG, T. SUTER-STAHLE, G. WIDER, G. ILC, J. PLAVEC, S. A. BRADLEY, D. M. BALDISSERI, M. I. SFORÇA, A. C. M. ZERI, J. Y. WEI, C. M. SZABO, C. A. AMEZCUA, J. B. JORDAN and M. WIKSTRÖM, “Enabling Adoption of 2D-NMR for the Higher Order Structure Assessment of Monoclonal Antibody Therapeutics,” *mAbs* **11**, 94–105 (2019).

Y. HARADA, T. SUZUKI, T. FUKUSHIGE, Y. KIZUKA, H. YAGI, M. YAMAMOTO, K. KONDO, H. INOUE, K. KATO, N. TANIGUCHI, T. KANEKURA, N. DOHMAE and I. MARUYAMA, “Generation of the Heterogeneity of Extracellular Vesicles by Membrane Organization and Sorting Machineries,” *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **1863**, 681–691 (2019).

T. MATSUI, S. KAMATA, K. ISHII, T. MARUNO, N. GHANEM, S. UCHIYAMA, K. KATO, A. SUZUKI, N. ODAUEDA, T. OGAWA and Y. TANAKA, “SDS-Induced Oligomerization of Lys49-Phospholipase A₂ from Snake Venom,” *Sci. Rep.* **9**, 2330 (8 pages) (2019).

NARENTUYA, Y. TAKEDA-UCHIMURA, T. FOYEZ, Z. ZHANG, T. O. AKAMA, H. YAGI, K. KATO, Y. KOMATSU, K. KADOMATSU and K. UCHIMURA, “GlcNAc6ST3 Is a Keratan Sulfate Sulfotransferase for the Protein-Tyrosine Phosphatase PTPRZ in the Adult Brain,” *Sci. Rep.* **9**, 4387 (11 pages) (2019).

Y. HARADA, Y. KIZUKA, Y. TOKORO, K. KONDO, H. YAGI, K. KATO, H. INOUE, N. TANIGUCHI and I. MARUYAMA, “N-Glycome Inheritance from Cells to Extracellular Vesicles in B16 Melanomas,” *FEBS Lett.* **593**, 942–951 (2019).

T. SATOH, M. YAGI-UTSUMI, K. OKAMOTO, E. KURIMOTO, K. TANAKA and K. KATO, “Molecular and Structural Basis of the Proteasome α Subunit Assembly Mechanism Mediated by the Proteasome-Assembling Chaperone PAC3-PAC4 Heterodimer,” *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 2231 (10 pages) (2019).

T. SEKIGUCHI, T. SATOH, E. KURIMOTO, C. SONG, T. KOZAI, H. WATANABE, K. ISHII, H. YAGI, S. YANAKA, S. UCHIYAMA, T. UCHIHASHI, K. MURATA and K. KATO, “Mutational and Combinatorial Control of Self-Assembling and Disassembling of Human Proteasome α Subunits,” *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 2308 (14 pages) (2019).

Y. YUNOKI, K. ISHII, M. YAGI-UTSUMI, R. MURAKAMI, S. UCHIYAMA, H. YAGI and K. KATO, “ATP Hydrolysis by KaiC Promotes Its KaiA Binding in the Cyanobacterial Circadian Clock System,” *Life Sci. Alliance* **2**, e201900368 (7 pages) (2019).

S. YANAKA, R. YOGO, R. INOUE, M. SUGIYAMA, S. G. ITOH, H. OKUMURA, Y. MIYANOIRI, H. YAGI, T. SATOH, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Dynamic Views of the Fc Region of Immunoglobulin G Provided by Experimental and Computational Observations,” *Antibodies* **8**, 39 (13 pages) (2019).

R. YOGO, Y. YAMAGUCHI, H. WATANABE, H. YAGI, T. SATOH, M. NAKANISHI, M. ONITSUKA, T. OMASA, M. SHIMADA, T. MARUNO, T. TORISU, S. WATANABE, D. HIGO, T. UCHIHASHI, S. YANAKA, S. UCHIYAMA and K. KATO, “The Fab Portion of Immunoglobulin G Contributes to Its Binding to Fcγ Receptor III,” *Sci. Rep.* **9**, 11957 (10 pages) (2019).

R. INOUE, T. NAKAGAWA, K. MORISHIMA, N. SATO, A. OKUDA, R. URADE, R. YOGO, S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO, K. OMOTO, K. ITO and M. SUGIYAMA, “Newly Developed Laboratory-Based Size Exclusion Chromatography Small-Angle X-Ray Scattering System (La-SSS),” *Sci. Rep.* **9**, 12610 (12 pages) (2019).

R. MURAKAMI, Y. YUNOKI, K. ISHII, K. TERAUCHI, S. UCHIYAMA, H. YAGI and K. KATO, “Cooperative Binding of KaiB to the KaiC Hexamer Ensures Accurate Circadian Clock Oscillation in Cyanobacteria,” *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 4550 (10 pages) (2019).

C. CHO, J. JANG, Y. KANG, H. WATANABE, T. UCHIHASHI, S. J. KIM, K. KATO, J. Y. LEE and J.-J. SONG, “Structural Basis of Nucleosome Assembly by the Abo1 AAA+ATPase Histone Chaperone,” *Nat. Commun.* **10**, 5764 (13 pages) (2019).

B-3) 総説, 著書

M. YAGI-UTSUMI, “NMR Characterization of Conformational Dynamics and Molecular Assemblies of Proteins,” *Biol. Pharm. Bull.* **42**, 867–872 (2019).

加藤晃一, 矢木真穂, 山口拓実, 「糖鎖解析技術：核磁気共鳴 (NMR) 法」, 「糖鎖分析」, 日本分析化学会編, 丸善出版, pp. 209–214 (2019).

植草義徳, 加藤晃一, 矢木真穂, 「NMR による糖鎖-タンパク質相互作用の解析」, 「糖鎖分析」, 日本分析化学会編, 丸善出版, pp. 246–252 (2019).

矢木宏和, 鈴木達哉, 谷中冴子, 山口拓実, 加藤晃一, 「核磁気共鳴分光法と分子動力学計算を通じて観る糖鎖の動的構造とレクチンの糖鎖認識の理解」, *医学のあゆみ* **69**, 761–767 (2019).

C. SATO, K. KATO, Y. YAMAGUCHI, D. KOHDA, R. KATO, K. G. N. SUZUKI, K. KIKUCHI, G. HIRAI, Y. KIZUKA, K. TANAKA, Y. NAKASHIMA and M. SETOU, “Structural Biology of Glycans,” in *Glycoscience: Basic Science to Applications*, N. Taniguchi, T. Endo, J. Hirabayashi, S. Nishihara, K. Kadomatsu, K. Akiyoshi and K. F. Aoki-Kinoshita, Eds., Springer, Singapore, 35–63 (2019).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

K. KATO and T. SATO, “Mechanistic insights on the dynamics of proteasome formation,” 2019 EWU-NCU joint symposium (第3回名古屋市立大学-梨花女子大学ジョイントシンポジウム), 名古屋, 2019年2月.

矢木真穂, 「神経変性疾患の解明を目指した構造生物学研究」, サントリー生命科学財団セミナー, 京都, 2019年3月.

加藤晃一, 「極限環境生命探査: ExCELLS の挑戦」, 宇宙科学談話会, 相模原, 2019年3月.

加藤晃一, 「生命分子システムの動秩序形成機構の探究」, 第3回名古屋リズム研究会, 名古屋, 2019年3月.

K. KATO, “Determinants for Glycoprotein Fates in Cells,” International Symposium on Bio-CHAINS from Single Molecules to Highly Organized Systems, 岐阜, 2019年6月.

K. KATO, “What is ExCELLS?” ExCELLS visit talks, Taipei (Taiwan), 2019年6月.

M. YAGI-UTSUMI, “Biophysical characterization of environment-dependent biomolecular assemblies,” ExCELLS visit talks, Taipei (Taiwan), 2019年6月.

加藤晃一, 白瀧千夏子, 「生命創成探究センター (ExCELLS) の共同利用研究」, 第19回日本蛋白質科学会年会・第71回日本細胞生物学会大会合同年次大会, 神戸, 2019年6月.

K. KATO, “Experimental and Computational Approaches for Elucidating Glycofunctional Mechanisms,” The 23rd International Annual Symposium on Computational Science and Engineering: Expanding Your Mind, Chiang Mai (Thailand), 2019年6月.*

K. KATO, “NMR characterization of dynamic conformations and interactions of functional oligosaccharides and antibody glycoproteins,” 8th Asia-Pacific NMR Symposium, Singapore, 2019年7月.

S. YANAKA, R. YOGO, R. INOUE, M. SUGIYAMA, S. G. ITOH, H. OKUMURA, Y. MIYANOIRI, H. YAGI, T. SATOH, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Dynamic Views of the Fc Portion of Immunoglobulin G Provided by Experimental and Computational Observations,” Frontier Bioorganization Forum 2019, Seoul (Korea), 2019年7月.

M. YAGI-UTSUMI, S. G. ITOH, H. OKUMURA, K. NISHIMURA and K. KATO, “NMR characterization of conformational transition of amyloid- β on ganglioside membrane,” Frontier Bioorganization Forum 2019, Seoul (Korea), 2019年7月.

K. KATO, T. SUZUKI, T. WATANABE, T. SAITO, G. YAN, T. SATOH, S. YANAKA, H. YAGI and T. YAMAGUCHI, “Biomolecular engineering of Lewis X-containing oligosaccharides,” Frontier Bioorganization Forum 2019, Seoul (Korea), 2019年7月.

加藤晃一, 「令和初めての夏に想う, 抗体のNMR から学んだこと」, 第20回若手NMR研究会, 蒲郡, 2019年8月.

谷中冴子, 「抗体の構造研究から学ぶ, 研究者ってどんな職業?」, 中高生のための未来教室——ホンネで語るライフサイエンスの道! , 東京, 2019年9月.

K. KATO, R. YOGO, H. YAGI and S. YANAKA, “Dynamic Views of Structures and Interactions of Antibodies,” The 10th Toyota RIKEN International Workshop on Science of Life Phenomena Woven by Water and Biomolecules, 長久手, 2019年9月.

S. YANAKA, “Experimental and computational observations of the dynamics of the Fc region of immunoglobulin G,” Satellite meeting for PF Workshop “Marriage of Computational and Experimental Techniques for Solution Small-Angle Scattering,” Kumatori, 2019年9月.

加藤晃一, 「物質と生命をつなぐ分子のオーケストレーション」, 第3回J-PARC 国際シンポジウム「宇宙・物質・生命の起源を求めて」市民公開講座, つくば, 2019年9月.

M. YAGI-UTSUMI and K. KATO, “Biophysical characterization of environment-dependent protein assemblies of physiological and pathological interest,” 第57回日本生物物理学会年会, 宮崎, 2019年9月.

K. KATO, “Lessons Learned from Antibody NMR,” Prof. Yoji Arata memorial session, The 58th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan, Kawasaki, 2019年11月.

矢木真穂, 「アルツハイマー病の解明を目指したNMR 構造研究」, 東京大学社会連携講座: 革新分子構造解析講座公開シンポジウム——低分子からタンパク質まで, 統合分子構造解析——, 東京, 2019年11月.

矢木真穂, 「古細菌タンパク質の高次構造多型の解析」, 2019年度第1回中性子構造生物学研究会, 東京, 2019年11月.

K. KATO, T. SUZUKI, T. WATANABE, T. SAITO, G. YAN, T. SATOH, S. YANAKA, H. YAGI and T. YAMAGUCHI, “Glycoengineering based on biomolecular science,” 2nd International Conference on Materials Research and Innovation (ICMARI), Bangkok (Thailand), 2019年12月.

K. KATO, “Biophysical insights into dynamical protein assembly systems,” IMS-PCOSS Bilateral Symposium, Xiamen (China), 2019年12月.

B-6) 受賞, 表彰

加藤晃一, 日本薬学会奨励賞 (2000).

神谷由紀子, 特定領域研究「タンパク質の社会」全体班会議ポスター優秀賞 (2008).

西尾美穂, 第 73 回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2009).

神谷由紀子, 糖鎖科学名古屋拠点若手研究者奨励賞 (2009).

矢木真穂, 第 74 回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2010).

西尾美穂, 糖鎖科学名古屋拠点第 8 回「若手の力フォーラム」奨励賞 (2010).

加藤晃一, 日本薬学会学術振興賞 (2011).

矢木真穂, 第 11 回蛋白質科学会年会若手奨励賞 (2011).

山本さよこ, The International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance 2011 (ISNMR 2011) 若手ポスター賞 (2011).

加藤晃一, 第 48 回ヘルツ賞 1 等賞 (2011).

山口拓実, 日本化学会第 92 春季年会優秀講演賞 (学術) (2012).

Y. ZHANG, 平成 24 年度総合研究大学院大学学長賞 (2012).

雲井健太郎, 第 12 回日本蛋白質科学会年会ポスター賞 (2012).

山口拓実, 第 15 回日本糖質学会ポスター賞 (2013).

Y. HANG, 糖鎖科学中部拠点奨励賞 (2013).

山口拓実, 第 7 回バイオ関連化学シンポジウム講演賞 (2013).

山口拓実, 第 3 回自然科学研究機構若手研究者賞 (2014).

T. ZHU, 第 87 回日本生化学会大会若手優秀発表者賞 (鈴木紘一メモリアル賞) (2014).

矢木真穂, The 3rd International Symposium of “Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions” Poster Presentation Award (2015).

A. SIKDAR, The Winter School of Sokendai/ Asian CORE Program, Poster Presentation Award (2015).

T. ZHU, 第 12 回「若手の力」フォーラム平成 27 年度糖鎖科学中部拠点奨励賞 (2015).

T. ZHU, The 4th International Symposium of “Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions” Poster Presentation Award (2015).

谷中冴子, 第 32 回井上研究奨励賞 (2016).

谷中冴子, 第 80 回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2016).

與語理那, OIIB retreat 2016 Best Poster Award (2016).

柚木康弘, 第 4 回将来を見据えた生体分子の構造・機能解析から分子設計に関する研究会優秀発表賞 (2016).

谷中冴子, The 5th International Symposium of “Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions” Poster Presentation Award (2017).

柚木康弘, 第 81 回日本生化学会中部支部会奨励賞 (2017).

與語理那, 第 81 回日本生化学会中部支部会奨励賞 (2017).

與語理那, The 6th International Symposium of “Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions” Poster Presentation Award (2018).

矢木真穂, 平成 30 年度日本薬学会奨励賞 (2018).
齋藤泰輝, ExCELLS Young Scientists Forum 2018, Poster Presentation Award (2018).
本田怜奈, 平成 30 年度糖鎖科学中部拠点奨励賞 (2018).
小藤加奈, 日本病院薬剤師会東海ブロック・日本薬学会東海支部合同学術大会 2018 ベストプレゼン賞 (2018).
齋藤泰輝, 第 6 回将来を見据えた生体分子の構造・機能解析から分子設計に関する研究会優秀発表賞 (2018).
本田怜奈, 日本化学会東海支部長賞 (2018).
與語理那, 日本薬学会第 139 年会学生優秀発表賞 (2018).
齋藤泰輝, 第 1 回日本糖質学会優秀講演賞 (2019).
本田怜奈, 第 21 回日本糖質学会ポスター賞 (2019).
柚木康弘, 第 26 回学術大会日本時間生物学会優秀ポスター賞 (2019).
梅澤芙美子, 第 3 回 Glycolleague 優秀発表賞 (2019).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本バイオイメージング学会評議員 (1995–), 理事 (2012–2016).
日本生化学会評議員 (2002–), 代議員 (2005–).
日本糖質学会評議員 (2003–), 理事 (2013–).
日本核磁気共鳴学会評議員 (2006–2012, 2016–), 理事 (2008–2012, 2014–), 副会長 (2016–2017), 会長 (2018–).
NPO バイオものづくり中部理事 (2008–2017).
日本蛋白質科学会理事 (2010–2014, 2015–), 副会長 (2016–2018).
日本糖鎖科学コンソーシアム幹事 (2012–), 常任幹事 (2016–).
日本生物物理学会委員 (2013), 代議員 (2014–2015).
日本生化学会中部支部幹事 (2014–2016), 副支部長 (2015–2016).

学会の組織委員等

The 71st Okazaki Conference “New perspectives on molecular science of glycoconjugates” 組織委員 (2011).
第 51 回 NMR 討論会運営委員 (2012).
第 27 回生体系磁気共鳴国際会議 (ICMRBS) 実行委員 (2013–2016).
第 13 回糖鎖科学コンソーシアムシンポジウム世話人代表 (2015).
第 25 回バイオイメージング学会組織委員・大会長 (2016).
第 81 回日本生化学会中部支部例会・シンポジウム世話人代表 (2017).
国際磁気共鳴学会 2021 (ISMAR2021) 実行委員 (2018–).
ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 合同会議実行委員会委員, 募金委員会委員長 (2019–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2009–).
日本学術振興会先端科学シンポジウム事業委員会プランニング・グループ・メンバー (2009–2011).
生物系特定産業技術研究支援センターイノベーション創出基礎的研究推進事業書類審査専門委員 (2009).
大阪大学蛋白質研究所専門委員会委員 (2014–), 同委員長 (2015).

大阪大学蛋白質研究所「共同利用・共同研究」委員会超高磁場NMR 共同利用・共同研究専門部会委員 (2012-).
独立行政法人科学技術振興機構戦略研究推進部外部評価委員 (2012-2014).
経済産業省第3者委員会委員 (2013).
文部科学省研究振興局委員会評価者 (2013-2017).
独立行政法人大学評価・学位授与機構教育研究評価委員会専門委員 (2015-2016).
公益財団法人水谷糖質科学振興財団選考委員 (2016-).
理化学研究所NMR 施設NMR 利用研究ワーキンググループ委員 (2016).
公益財団法人薬学研究奨励財団選考委員 (2016-2018), 選考委員会幹事 (2017).
公益財団法人農林水産・食品産業技術振興協会一次書面審査専門評価委員 (2016-2017).
日本学術会議連携会員 (2017-).
先端科学 (FoS) シンポジウム事業委員会委員 (2018-).

学会誌編集委員

Open Glycoscience, Editorial board member (2008-).
Glycoconjugate Journal, Editorial board member (2009-).
World Journal of Biological Chemistry, Editorial board member (2010-).
Journal of Glycomics & Lipidomics, Editorial board member (2010-2015).
Glycobiology, Editorial board member (2011-).
The Journal of Biochemistry, Associate Editor (2014-2017).
Scientific Reports, Editorial board member (2015-).
International Journal of Molecular Sciences, Editorial board member (2017-).

競争的資金等の領域長等

新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」領域代表者 (2013-2017).

その他

(株) グライエンス科学技術顧問 (2004-2014), 取締役 (2005-2013).
(株) 医学生物学研究所科学技術顧問 (2014-2016).
総合研究大学院大学統合生命科学特別委員会委員長 (2013-2015).
出前授業「身近な化学反応で学ぶ! タンパク質のかたちとはたらき」矢作北中学校 (2016). (矢木真穂)
広報誌OKAZAKI 第53号「出前授業:身近な化学反応から学ぼう! タンパク質のかたちとはたらき」, 矢木真穂, 2017年3月.
一般財団法人バイオインダストリー協会「未来へのバイオ技術」講演 (2018).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋市立大学薬学部, 大学院薬学研究科, 特任教授, 2008年4月- .
名古屋市立大学薬学部, 「構造生物学」「薬学物理化学II」「生命薬科学研究入門」「薬学概論」「一般教養科目 創薬と生命」「免疫学」「バイオインフォマティクス」「創薬科学・知的財産活用論」, 2015年- .
名古屋市立大学大学院薬学研究科, 「創薬生命科学基礎II」「生命分子構造学特論」, 2015年- .
国立長寿医療研究センター認知症先進医療開発センター, 客員研究員, 2011年4月- .

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究「揺らぎが機能を決める生命分子の科学」(計画研究),「NMR を利用したタンパク質および複合糖質の揺らぎの検出とその機能連関の探査」,加藤晃一(2008年–2013年).

科研費基盤研究(B),「ポスト小胞体品質管理における細胞内レクチンの分子認識と超分子形成の構造基盤の解明」,加藤晃一(2009年–2011年).

科研費研究活動スタート支援,「アミロイド線維末端の特異構造の解明に基づく線維伸長メカニズムの理解」,矢木真穂(2011年–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究,「分子シャペロン機能を有するシャトル型プロテアソーム活性化因子の同定と構造機能解析」,加藤晃一(2012年–2014年).

科研費基盤研究(A),「糖鎖認識系を標的とする創薬を目指した複合糖質機能の構造基盤の解明と分子設計」,加藤晃一(2012年–2016年).

科研費新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」(総括班),「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現の研究に関する総括」,加藤晃一(2013年–2018年).

科研費新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」(計画研究),「生命分子の動的秩序形成におけるマイクロ–マクロ相関の探査と設計原理の探求」,加藤晃一(2013年–2018年).

科研費挑戦的萌芽研究,「機能性ネオ糖脂質クラスターを利用した神経幹細胞の幹細胞性制御」,加藤晃一(2014年–2016年).

科研費若手研究(B),「ガングリオシド糖脂質クラスター上におけるアミロイド β の構造転換の精密解析」,矢木真穂(2015年–2017年).

科研費基盤研究(A),「多元的構造生物学アプローチによるプロテアソーム形成機構の解明と創薬への展開」,加藤晃一(2015年–2019年).

科研費新学術領域研究,「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現の研究推進のための国際活動支援」,加藤晃一(2015年–2019年).

宇宙航空研究開発機構「さほう」利用フィジビリティスタディ,「神経変性疾患の発症機構解明に向けた微小重力環境下でのアミロイド線維形成と性状評価」,加藤晃一(2016年).

科研費若手研究(B),「アミロイド線維の伸長末端の3次元構造情報に基づく重合機構の理解および創薬展開」,矢木真穂(2017年–2019年).

科研費新学術領域研究「動的構造生命科学を拓く新発想測定技術——タンパク質が動作する姿を活写する——」(公募研究),「抗体の分子認識を契機とする補体系の活性化を活写する」,谷中冴子(2017年–2019年).

科研費若手研究,「抗体とFc受容体の新規相互作用様式の解明と抗体工学への展開」,谷中冴子(2018年–2020年).

科研費基盤研究(A),「先端計測アプローチの統合による抗体の構造動態と機能発現の連関機構の解明」,加藤晃一(2019年–2023年).

科研費基盤研究(C),「タンパク質分子を取り巻く環境を考慮した構造解析によるアミロイド形成機構の解明」,矢木真穂(2019年–2022年).

B-11) 産学連携

産業技術総合研究所,「酵母発現系での糖タンパク質の生産法」,加藤晃一 (2019年).

大陽日酸(株),「タンパク質の安定同位体標識技術の開発」,加藤晃一 (2019年).

東ソー(株),「単一糖鎖結合抗体のFcR への結合性解析」,加藤晃一 (2019年).

C) 研究活動の課題と展望

複雑な生命分子システムの中における各構成要素のダイナミックな振る舞いを探査するアプローチ法を開拓するとともに、多角的な機能解析を併せて実施し、外部環境の変動の中で秩序創発していくロバストな生命の本質を統合的に理解することを目指す。生命体を構成する多様な分子素子がダイナミックに秩序形成する仕組みを真に理解するためには、生体分子を取り巻く不均一かつ複雑な環境因子の影響を考慮することが必要不可欠である。微小重力環境下において形成したアミロイド線維の構造解析を遂行するとともに、極限環境において生命活動を司る分子集団の構造・動態・機能の解析を通じて生命の環境適応の機構を理解することを目指す。こうした目的に向けて、緩歩動物の乾眠現象の分子機構、深海における生命体共生の分子基盤、動物細胞における分泌タンパク質の細胞内輸送と糖鎖修飾の連関の仕組みを探究する。

飯野亮太（教授）（2014年6月1日着任）

A-1) 専門領域：生物物理学，分子モーター，分子機械，1分子計測，タンパク質工学

A-2) 研究課題：

- a) 回転分子モーター V_1 の化学力学エネルギー変換機構を解明
- b) 光学顕微鏡によるマルチカラー高速高精度1分子観察を実現

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高速高精度な1分子解析を用い，高分解能の構造情報が得られている腸球菌由来の V_1 モーターを対象とし，回転運動の詳細な1分子解析を行うことに成功した。具体的には， V_1 モーターの回転軸に直径 40 nm の金ナノ粒子を回転運動の可視化プローブとして取り付け，独自に開発した対物レンズ型全反射照明暗視野レーザー顕微鏡を用いて 100 マイクロ秒の時間分解能で回転運動を1分子解析することに成功した。1分子解析の結果，1個の ATP の加水分解に相当する 120° の回転がさらに，40° と 80° のより小さな角度の回転（サブステップ）に分離できることを初めて発見した。また，ATP 加水分解が遅い変異体を用い，さらに反応生成物の ADP を加えた実験では，本来の回転方向（ V_0 部分からみて反時計回り）とは逆向きに -80° もしくは -40° 回転する様子が観察された。回転運動中の停止時間の分布を解析することで，40° サブステップ前の停止では3つ，80° サブステップ前の停止では1つ，合計で4つの時定数が得られ，これらの時定数が ATP 加水分解反応の4つの素過程（ATP の結合，ATP のリン酸結合の開裂，反応生成物 ADP の解離，反応生成物リン酸の解離）に対応することを明らかにした。さらに，1分子解析で得られた結果を X 線結晶構造解析による構造情報と組み合わせることで， V_1 の化学力学共役機構のモデルを提案した。本研究で明らかにした V_1 の化学力学共役機構では，反応生成物のリン酸が先に V_1 から解離し，もう一つの反応生成物の ADP は後から解離する。類縁の F_1 モーターとの比較で興味深いのは， F_1 ではこの順番が逆（ADP が先，リン酸が後）な点である。細胞内には ATP と ADP の両方が存在し，しかも ATP の濃度は ADP の 10 倍程度高いことが知られている。 F_1 が細胞内で ATP 加水分解の逆反応である ATP 合成を行うためには，このような細胞内環境下で ATP ではなく ADP を選択的に結合する必要がある。 F_1 は逆反応の ATP 合成時，リン酸を先に結合することで ATP の結合を防いでいると考えられる。他方，細胞内での V_1 の役割は ATP 加水分解によるイオンの能動輸送（電気化学ポテンシャルの形成）であり，この場合はリン酸と ADP のどちらが先に解離しても問題ない。このように， F_1 と V_1 の化学力学共役機構の違いは，それぞれの生理的な役割と密に関係していることが示唆された。
- b) 光学顕微鏡によるマルチカラー高速1分子イメージングを実現した。銀ナノ粒子は紫色光に，金銀合金ナノ粒子（金と銀を 1：1 で混合）は青色光に共鳴し，それらの光を強く散乱する。光の波長によって散乱の効率が異なる特性を利用することで，金，銀，金銀合金ナノ粒子を見分けられると考えた。3種のナノ粒子の散乱光を選択的に捉えるため，マルチカラー全反射暗視野顕微鏡を開発した。照明光学系は共鳴波長に合致した複数のレーザー（404 nm，473 nm，561 nm）で構成され，3種のナノ粒子を同時に照明することができる。また，検出光学系にスリットを開いた分光器を用いることで，高速 CMOS カメラの受光面の異なる部分に，各波長の散乱像を同時に結像できる。プローブには，直径 30 nm の銀ナノ粒子，30 nm の金銀合金ナノ粒子，40 nm の金ナノ粒子を用いた。本装置では，銀ナノ粒子は 404 nm，金銀合金ナノ粒子は 473 nm，金ナノ粒子は 561 nm のチャンネルでそれぞれ，高いコントラストの散乱像が得られた。また得られた散乱像のシグナル／ノイズ比は高く，100 マイクロ秒の時間分解能で 2 nm，1 ミリ

秒の時間分解能で 0.6 nm の位置決定精度を達成できた。次に、開発した装置で生体分子の観察を行った。まず、ガラス基板上に形成した人工生体膜中を拡散運動するリン脂質の様子を観察した。金、銀、金銀合金ナノ粒子で標識されたリン脂質の挙動を、100 マイクロ秒の時間分解能で同時に追跡することに成功した。また、膜上の金ナノ粒子と金銀合金ナノ粒子が近接して粒子対を形成する様子を観察することができた。金属ナノ粒子は、お互いが非常に近接すると相互作用して、共鳴波長が長波長（赤色）側へシフトすることが知られている。開発装置に赤色（649 nm）のレーザー光をさらに追加して計測したところ、粒子対の近接に伴って赤色の散乱光が増大する様子も捉えられた。粒子対が近接する時間は数ミリ秒程度であり、開発装置はこのような一過的な現象を詳細に捉えることを可能にした。さらに、生体内で物質輸送を担うモータータンパク質キネシンの観察も行った。キネシンの片足に金、銀、金銀合金ナノ粒子を結合させ、100 マイクロ秒の時間分解能で動きを観察した。先行研究と一致する 16 nm の歩幅で、レールである微小管の上を直進する様子を捉えることができた。

B-1) 学術論文

J. ANDO, A. NAKAMURA, M. YAMAMOTO, C. SONG, K. MURATA and R. IINO, “Multicolor High-Speed Tracking of Single Biomolecules with Silver, Gold, Silver-Gold Alloy Nanoparticles,” *ACS Photonics* **6**, 2870–2883 (2019). DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00953

T. IIDA, Y. MINAGAWA, H. UENO, F. KAWAI, T. MURATA and R. IINO, “Single-Molecule Analysis Reveals Rotational Substeps and Chemo-Mechanical Coupling Scheme of *Enterococcus hirae* V₁-ATPase,” *J. Biol. Chem.* **294**, 17017–17030 (2019). DOI: 10.1074/jbc.ra119.008947

Y. ZHANG, Y. MINAGAWA, H. KIZOE, K. MIYAZAKI, R. IINO, H. UENO, K.V. TABATA, Y. SHIMANE and H. NOJI, “Accurate High-Throughput Screening Based on Digital Protein Synthesis in a Massively Parallel Femtoliter Droplet Array,” *Sci. Adv.* **5**, eaav8185 (11 pages) (2019). DOI: 10.1126/sciadv.aav8185

B-3) 総説、著書

中村彰彦, 岡崎圭一, 古田忠臣, 櫻井 実, 飯野亮太, 「キチン加水分解酵素は熱ゆらぎを利用して1方向に動きながら結晶性バイオマスを分解する」, *生物物理* **59**, 330–333 (2019).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

R. IINO, “Single-molecule dynamics of motor proteins visualized by plasmonic nanoprobe,” 2nd NIBB-Princeton Joint Symposium, Okazaki (Japan), October 2019.

R. IINO, “Watching dynamic motions of protein motors with plasmonic nanoprobe,” Seminar at School of Chemistry, University of Southampton, Southampton (U.K.), October 2019.

R. IINO, “Watching dynamic motions of protein motors with plasmonic nanoprobe,” Seminar at School of Chemistry,, University of Manchester, Manchester (U.K.), October 2019.

R. IINO, “Watching dynamic motions of protein motors with plasmonic nanoprobe,” PhysChem seminar, School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh (U.K.), October 2019.

R. IINO, “Watching dynamic motions of protein motors with plasmonic nanoprobe,” Seminar at School of Chemistry, University of Bristol, Bristol (U.K.), October 2019.

R. IINO, “Watching dynamic motions of hydrolysis-powered protein motors with plasmonic nanoprobe,” The 10th Toyota RIKEN international workshop, Nagakute (Japan), September 2019.

R. IINO, “Visualizing dynamic motions of protein molecular motors with plasmonic nanoprobe,” 2019 Japan-Korea Molecular Science Symposium, Nagoya (Japan), July 2019.

R. IINO, “Watching motor protein dynamics with plasmonic nanoprobe,” 2nd East Asian Symposium on Single-Molecule Biological Sciences, Seoul (Korea), July 2019.

R. IINO, “Single-molecule dynamics of protein molecular motors visualized by plasmonic nanoprobe,” The workshop in NCCR, University of Basel, Basel (Switzerland), February 2019.

R. IINO, “Dynamics of Protein Molecular Motors Visualized with Plasmonic Nanoprobe,” LaSIE Seminar, Osaka University, Osaka (Japan), January 2019.

飯野亮太, 「プラズモニクナノプローブでタンパク質分子モーターの動きを観る」, OCU 先端光科学シンポジウム, 大阪市立大学, 大阪, 2019年10月.*

飯野亮太, 「プラズモニクナノ粒子を用いた分子モーターの高速高精度1分子イメージング」, 第9回分子モーター討論会, 国立遺伝学研究所, 三島, 2019年6月.

飯野亮太, 「バイオマス多糖を効率的に分解する生体分子モーターの作動原理」, 高分子学会バイオミメティクス研究会, 産総研臨海副都心センター, 東京, 2019年6月.

飯野亮太, 「1分子計測, 構造解析, シミュレーションで探るタンパク質分子モーターの作動機構」, 第24回べん毛研究交流会, ホテル明山荘, 蒲郡, 2019年3月.

中村彰彦, 「ATPに頼らず動く新規リニアモーター酵素」, 生体エネルギー研究会第45回討論会, 九州工業大学, 福岡, 2019年12月.

B-6) 受賞, 表彰

中村彰彦, 日本生物物理学会若手奨励賞 (2019).

飯田龍也, 日本生物物理学会学生発表賞 (2019).

中村彰彦, ATI (公益財団法人新世代研究所) 研究奨励賞 (2019).

中村彰彦, 第32回セルラーゼ研究会ポスター賞 (2018).

飯田龍也, 日本生物物理学会中部支部講演会最優秀発表賞 (2018).

石渡大貴, 日本化学会東海支部長賞 (2017).

安藤 潤, 日本分光学会平成29年度年次講演会若手講演賞 (2017).

R. IINO, Emerging Investigator. Lab on a Chip., The Royal Society of Chemistry, U.K. (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会理事 (2019.6–2021.5).

日本生物物理学会中部支部長 (2019.5–2021.4).

日本化学会東海支部常任幹事 (2019.3–2020.2).

日本生物物理学会分野別専門委員 (E-04. タンパク質工学) (2018).

日本分光学会中部支部幹事 (2017.10-) . (安藤 潤)
日本生物物理学学会分野別専門委員 (E-04. タンパク質工学) (2016).
日本生物物理学学会分野別専門委員 (A-13. モータータンパク質) (2014).
日本生物物理学学会代議員 (2014–2016).
日本生物物理学学会中部支部会計 (2019.6–2020). (中村彰彦)

学会の組織委員等

第 25 回日本バイオイメーキング学会学術集会副大会長 (2016).

学会誌編集委員

日本生物物理学学会学会誌「生物物理」編集委員 (2014–2015).
Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, Associate Editor (2015.4.29-).

その他

公益財団法人新世代研究所バイオ単分子研究会委員 (2012.4.2–2020.3).
日本生物物理学学会小中高校への講師派遣サポート事業講師 (2016.11-).
出前授業「温度と分子の状態」岩津中学校 (2017). (中村彰彦)
公益財団法人新世代研究所水和ナノ構造研究会委員 (2019.4.2–2020.3).

B-10) 競争的資金

住友財団環境研究助成, 飯野亮太 (2019年).
自然科学研究機構 ExCELLS 特別共同研究, 飯野亮太 (2019年).
科研費新学術領域研究「発動分子科学」(計画研究),「生体・人工発動分子によるエネルギー変換過程の1分子計測法の開発」, 飯野亮太 (2018年–2022年).
科研費基盤研究(B),「生体1分子オンゲストローム計測法の開発」, 飯野亮太 (2018年–2020年).
科研費新学術領域研究「レゾナンスバイオ」(公募研究),「プラズモニクナノ粒子を用いたマルチカラー1分子観察法の開発」, 飯野亮太 (2018年).
科研費基盤研究(B),「金属ナノ粒子によるタンパク質ドメインの高速高精度イメージング技術の開発」, 安藤潤 (2018年–2020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,「独立に進化した動物・植物・微生物の糖質消化システムを分子機能構造から読み解く」, 中村彰彦 (2018年).
科研費挑戦的研究(萌芽),「結晶性多糖表面を動きながら連続的に分解する酸化還元型酵素を創る」, 飯野亮太 (2017年–2018年).
自然科学研究機構新分野創成センターイメージングサイエンス研究分野プロジェクト,「プラズモニクナノ粒子による生体分子のマルチカラー1分子イメージング法の開発」, 安藤 潤 (2017年).
自然科学研究機構新分野創成センターイメージングサイエンス研究分野プロジェクト,「金ナノプローブ表面の電場増強を利用した生体分子モーターの動きと化学反応の複合1分子計測法の開発」, 飯野亮太 (2016年).
科研費新学術領域研究「動的秩序と機能」(公募研究),「糖質加水分解サイボグリア分子モーターの創生」, 飯野亮太 (2016年–2017年).
科研費新学術領域研究「柔らかな分子系」(公募研究),「金属ナノプローブを用いた分子モーターの運動と構造変化の高速1分子計測」, 飯野亮太 (2016年–2017年).

科研費若手研究(B),「高速高精度一分子観察による結晶性糖質分解機構の解明」,中村彰彦(2016年–2017年).
 科研費新学術領域研究「動的構造生命」(公募研究),「高時空間分解能一分子観察と理論解析を組み合わせた分子モーター運動解析法の開発」,中村彰彦(2016年–2017年).
 自然科学研究機構新分野創成センターイメージングサイエンス研究分野プロジェクト,「金ナノロッドの高速高精度光学イメージングによる生体分子モーターの複合1分子計測」,飯野亮太(2015年).
 科研費基盤研究(B),「ナトリウムイオン輸送性V-ATPaseのエネルギー変換機構の解明」,飯野亮太(2015年–2017年).
 科研費研究活動スタート支援,「セルロース分解酵素のモーター運動に寄与する構造要素の解明」,中村彰彦(2015年–2016年).
 科研費新学術領域研究「動的秩序と機能」(公募研究),「ATP駆動サイボーグ回転分子モーターの創生」,飯野亮太(2014年–2015年).
 科研費新学術領域研究「柔らかな分子系」(公募研究),「金ナノロッドを用いた分子モーター構造ダイナミクスの高速1分子計測」,飯野亮太(2014年–2015年).
 科研費特別研究員奨励費,「ダブルドメインセルラーゼの吸着バランス制御による結晶性多糖構造分解反応の促進」,中村彰彦(2013年–2014年).
 科研費基盤研究(B),「リニアモータータンパク質糖質加水分解酵素の1ナノメートルステップの1分子計測」,飯野亮太(2012年–2014年).
 科研費挑戦的萌芽研究,「生体・人工ハイブリッドナノモーターの創製」,飯野亮太(2012年–2013年).
 科研費新学術領域研究「揺らぎと生体機能」(公募研究),「分子モーターの構造揺らぎを調べる超高速配向イメージング法の開発」,飯野亮太(2011年–2012年).
 科研費特定領域研究「高次系分子科学」(公募研究),「生細胞内1分子FRET法による回転モータータンパク質のダイナミクス計測」,飯野亮太(2010年–2011年).
 科研費新学術領域研究「揺らぎと生体機能」(公募研究),「モータータンパク質の揺らぎと性能の相関を調べる超高速光学顕微鏡の開発」,飯野亮太(2009年–2010年).
 科研費若手研究(B),「プロトン駆動力で回転するATP合成酵素を1分子技術とマイクロデバイスで可視化する」,飯野亮太(2009年–2010年).
 科研費若手研究(B),「プロトン駆動力で回転する生体分子モーターATP合成酵素の1分子計測」,飯野亮太(2006年–2008年).
 日本学術振興会二国間交流事業共同研究,「生細胞内で働くATP合成酵素の回転速度を1分子技術で計測する」,飯野亮太(2010年–2011年).

C) 研究活動の課題と展望

回転分子モーターについては、今後は V_1 部分だけでなく、V-ATPase (V_0 と V_1 の複合体全体)を対象とし、エネルギー変換機構、エネルギー変換効率および可逆性について理解したいと考えている。V-ATPaseは、ナノサイズのエネルギー変換装置であり、ナノサイズの発電装置とも言える。本研究を、V-ATPaseのエネルギー変換の仕組みの研究へとさらに発展させることで将来、生体に適合した発電装置の開発等に繋がる可能性が期待される。また、金属ナノ粒子を用いたマルチカラーイメージングでは、複数種の生体分子により発現される生命現象を、マイクロ秒の時間分解能とナノメートルの位置決定精度で詳細に捉えることを可能にする。また、モータータンパク質をはじめとする生体分子機械は、複数の部品が複合体を形成して機能する。今後は、モータータンパク質内部の複数の部品がいかにかに協調して直進運動や回転運動を実現するのか、その仕組みを解明する。

栗原 顕 輔 (特任准教授) (2014年5月1日着任)

A-1) 専門領域：界面化学, 超分子化学

A-2) 研究課題：

- a) 生命起源解明を志向した液-液相分離を示す液滴型原始細胞の構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 現在の生命の始祖である原始細胞は、自己触媒的に自己再生産する分子システムと捉えることができる。本研究課題では単純な分子を出発物質とする原始細胞モデルの創成を目指し、水中で再帰的にかつ自己触媒的に自己再生産を行う液滴の構築を試みた。我々は水中で自発的なペプチド生成反応を行うようなチオエステル化シスチンを設計・合成し、ペプチド生成を伴いながら水中で液滴を形成することを微分干渉顕微鏡にて確認した。さらに同じチオエステル化シスチンを液滴に再添加すると、液滴が繰り返し肥大・融合・分裂ダイナミクスを起こすことを見いだした。この液滴は液-液相分離を示しており、脂質や水溶性高分子である RNA や DNA などの核酸を外部より添加すると、脂質を液滴の内側領域に、核酸を液滴の外側領域に取込み濃縮した。

B-1) 学術論文

Y. NATSUME, E. NOGUCHI and K. KURIHARA, "Spontaneous Localization of Particles in Giant Vesicles Owing to Depletion Force," *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 033001 (5 pages) (2019).

M. MATSUO, Y. KAN, K. KURIHARA, T. JIMBO, M. IMAI, T. TOYOTA, Y. HIRATA, K. SUZUKI and T. SUGAWARA, "DNA Length-Dependent Division of a Giant Vesicle-Based Model Protocell," *Sci. Rep.* **9**, 6916 (11 pages) (2019).

M. MATSUO, S. OHYAMA, K. SAKURAI, T. TOYOTA, K. SUZUKI and T. SUGAWARA, "A Sustainable Self-Reproducing Liposome Consisting of a Synthetic Phospholipid," *Chem. Phys. Lipids* **222**, 1-7 (2019).

H. ITOGA, R. MORIKAWA, T. UETA, T. MIYAKA, Y. NATSUME and M. TAKASU, "Effect of Particles with Repulsive Interactions Enclosed in both Rigid Spherical Shells and Flexible Fluid Vesicles Studied by Monte Carlo Simulation," *Phys. Rev. E* **99**, 042418 (12 pages) (2019).

I. ISHII, Y. OMINATO, A. KARASAWA, T. TAKAHASHI, M. MATSUO, K. SUZUKI and T. SUGAWARA, "Morphological Changes of Kinetically Trapped Tubular Vesicles Driven by the Production of Synthetic Phospholipids in a Vesicular Membrane," *Chem. Lett.* **48**, 932-935 (2019).

B-3) 総説, 著書

夏目ゆうの, 村岡 梓, 「数物科学科における初学年の物理実験——数学, 情報, 物理の3コース制での取り組み」, *大学の物理教育* **25**, 91-95 (2019).

松尾宗征, 「人工細胞はシンギュラリティを越えられるか!? ——現代の錬金術で生命の創発に挑む」, *academist Journal*, <https://academist-cf.com/journal/?p=11629> (2019).

B-4) 招待講演

Y. NATSUME, “A study of crowding effect in a cell model using a statistical mechanics approach,” The 57th Annual Meeting of The Biophysical Society of Japan, Miyazaki (Japan), September 2019.

栗原顕輔, 「物理学および化学的原始細胞モデルの構築」, H30年度アストロバイオロジーセンター若手分野間連携ワークショップ, 三鷹, 2019年2月.

栗原顕輔, 「ペプチド合成系を内包する自己再生産分子集合体の構築」, 第19回優秀論文賞受賞講演会, 品川, 2019年9月.

K. KURIHARA, “Constructive biology approach to supramolecular artificial cell,” The 3rd UK-Japan Frontiers of Science Symposium (UK-Japan FoS 2019), Urayasu, Chiba (Japan), November 2019.

B-6) 受賞, 表彰

栗原顕輔, クリタ水・環境科学研究優秀賞 (2018).

松尾宗征, 愛知県わかしやち奨励賞 (2019).

B-7) 学会および社会的活動

その他

あいち科学技術教育推進協議会発表会「科学三昧 in あいち 2014」英語発表指導 (2014).

愛知教育大学付属岡崎中学校取材 (2015).

第6回CSJ 化学フェスタ 2016 ポスター審査 (2016).

朝日新聞「先端人」取材 (2016).

国際芸術祭「虹のキャラヴァンサライ・あいちトリエンナーレ 2016」(2016).

職場体験学習受入岡崎市立竜海中学校 (2018).

出前授業「中学生のためのサイエンスセミナー 化学で生命を創る!？」岡崎市立福岡中学校 (2018).

自然科学研究機構広報誌OKAZAKI 第57号取材 (2018).

職場体験学習受入岡崎市立翔南中学校 (2019年). (栗原顕輔, 夏目ゆうの, 松尾宗征)

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学, 「統合生命科学教育プログラム」, 2019年11月.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A), 「表現型と遺伝子型が連携する人工細胞モデルの創成」, 栗原顕輔 (2017年–2021年).

科研費若手研究(B), 「交差触媒系を内包するベシクル型人工細胞の構築」, 栗原顕輔 (2015年–2017年).

クリタ水環境科学振興財団水を究める研究助成, 「分子システムから迫る細胞内の水の意義」, 栗原顕輔 (2018年–2019年).

油脂工業会館研究助成, 「ペプチド合成系を内包する自己再生産ベシクルの構築」, 栗原顕輔 (2018年–2019年).

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, 「原始的なタンパク質を内包する原始細胞モデルの創成とその挙動解析」, 栗原顕輔 (2017年–2018年).

中部科学技術センター学術奨励研究助成, 「ドラッグデリバリーシステムを指向したオリゴペプチド内包リポソームの開発」, 栗原顕輔 (2016年–2017年).

クリタ水環境科学振興財団萌芽研究助成,「原始海洋に誕生した細胞モデルの研究」,栗原顕輔 (2016年–2017年).

花王芸術・科学財団化学・物理学分野助成,「化学的リボソームシステムを内包するジャイアントベシクルの創成」,栗原顕輔 (2016年–2017年).

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,「リビッドワールド仮説に基づく原始細胞モデルの基礎研究」,栗原顕輔 (2016年–2017年)

クリタ水環境科学振興財団萌芽研究助成,「生命誕生における水の汚れの重要性」,栗原顕輔 (2015年–2016年).

自然科学研究機構新分野創成センター宇宙における生命研究分野プロジェクト,「生命材料物質の組み立て場としてみた原始細胞膜の基礎的研究」,栗原顕輔 (2015年–2016年).

日本科学協会笹川科学研究助成,「自己増殖するベシクル型人工細胞を用いた生命起源解明への挑戦」,栗原顕輔 (2015年–2016年).

豊秋奨学会海外渡航費助成,「内部で触媒システムを生成する人工細胞の構築」,栗原顕輔 (2015年).

野口研究所野口遵研究助成,「ドラッグデリバリーシステムを志向した自律構築型リボソームの開発」,栗原顕輔 (2014年–2016年).

積水化学自然に学ぶものづくり研究助成,「生物の細胞内液-液相分離に学ぶ自己組織化するソフトマテリアルの創製」,松尾宗征 (2019年–2020年).

中部科学技術センターみらい・学術助成,最優秀提案「新規ドラッグデリバリーシステムに応用可能な自己増殖するペプチド液滴の創製」,松尾宗征 (2019年–2020年).

C) 研究活動の課題と展望

本研究課題で用いた液滴型人工細胞は液-液相分離しており,その疎水性,親水性にかかわらず物質を取込む性質が認められた。このような液-液相分離を示す液滴は,原始細胞の進化過程において潜在的に各進化段階の物質も吸収,濃縮するため,数多く存在する生命起源仮説を否定することなく,各仮説の隔たりを埋めることができるミッシングリンクを提供できると期待される。

今後は触媒能を発現するRNAであるリボザイムを内包する液滴の形成と,その液滴の増殖を目標とし,より生命らしい機能を持つ液滴型人工細胞の構築を行う予定である。従来の生命起源に関する仮説では, RNA を生命起源とするRNAワールドが確立した後に, RNA とタンパク質様の物質との相互作用により生命の構築がなされて,情報と触媒作用機能を併せもつ生命システムが創発されると考えられているが,今後の研究課題ではRNAを含む液滴内部でペプチドの合成が起こるため,相互作用が大きい初期段階でのカップリングが可能となるだろう。

倉橋 拓也 (助教) (2002年6月15日着任)

A-1) 専門領域：錯体化学，触媒化学

A-2) 研究課題：

- a) 酸素酸化反応の開発を目的とする酸素分子活性化の錯体化学研究
- b) 超微細気泡を反応場とするメタン光酸化触媒の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 大気中の酸素分子は最も理想的な酸化剤であり，物質合成に加えて汚染物質の酸化分解等への応用が期待される。しかしながら酸素分子を酸化剤とする強力な酸化反応の例は極めて限られている。本年度は，酸素ガスを加圧して金属錯体触媒と反応させることで，酸素分子を末端酸化剤として活用することを検討した。気体を圧縮すると，断熱圧縮により加熱されて可燃物が存在するとそのまま燃焼する。そのため可燃物である有機基質や溶媒，金属錯体触媒を酸素ガス存在下で加圧するには大きな危険が伴う。そこで有機反応溶液を水溶液中に酸素ガスで分散させて，その結果生成するエマルジョン様溶液を加圧することを考案した。本年度は，この計画を実現するための装置開発に取り組んだ。
- b) メタンの酸化反応では，生成したメタノールがさらに酸化される過剰酸化が大きな問題となっている。本研究では，過剰酸化の問題に焦点を絞って検討する目的で，メタンとオゾンの等量反応を検討した。気相中ではメタンとオゾンガスは 100min 程度の時間軸で反応して，主として一酸化炭素と二酸化炭素を生成することが知られている。この反応を水溶液中のファインバブル中で行うことで，反応初期に生成するメタノール等を過剰酸化される前に抽出分離することを試みた。メタンとオゾンを等量混合可能な装置を新規に製作した。またメタンを定量することで，メタン酸化反応の進行を追跡する手法を確立した。

B-6) 受賞，表彰

T. KURAHASHI and H. FUJII, BCSJ Award Article (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

日本化学会第 93 春季年会総務小委員会委員 (2014).

B-8) 大学での講義，客員

長崎県立大学看護栄養学部，クロスアポイントメント，2018年－.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「高原子価マンガンオキソ錯体の精密反応制御」, 倉橋拓也 (2011年–2015年).

内藤記念科学奨励金・研究助成, 「コバルト錯体を助触媒とする酸素酸化反応の開発」, 倉橋拓也 (2015年–2017年).

科研費基盤研究(C), 「低原子価金属オキソ錯体を鍵活性種とする酸素分子の活性化」, 倉橋拓也 (2015年–2018年).

科学技術振興機構さきがけ研究, 「超微細気泡を反応場とするメタン光酸化触媒の開発」, 倉橋拓也 (2017年–2021年).

科研費基盤研究(C), 「食品科学応用を目指したファインバブル活性酸素の基礎化学研究」, 倉橋拓也 (2019年–2022年).

生体分子情報研究部門

塚本 寿夫 (助教) (2014年2月1日着任)

A-1) 専門領域：光生物学, 生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 動物のオプシンのシグナル伝達特性を活用した新規光操作ツールの開発
- b) 哺乳動物カリウムイオンチャネルの環境依存的構造変化の解析
- c) アゲハチョウ尾端光受容機能を担うタンパク質の解明
- d) サンゴ幼生ではたらく光受容タンパク質の分光特性と遊泳行動との関連

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 動物のオプシンは光受容に伴い三量体 G タンパク質を活性化する, 光感受性 GPCR である。また, 三量体 G タンパク質によって機能制御される様々なイオンチャネルが神経細胞などに存在している。そこで, 様々な色の光で活性化されるオプシンをイオンチャネルと融合させたタンパク質 (群) を作製し, それらが実際に光依存的にチャネル機能を操作できることを電気生理学的解析から明らかにした。これらの融合タンパク質は, 光によって細胞機能を操作するツールとして有用であると考えられる。
- b) 2018年に, 特異なイオン選択性を示すカリウムチャネル TWIK-1 について, イオン環境を変えた際に, イオン選択性を生み出す選択フィルタ部位にどのような構造変化が生じるのかを赤外分光法を用いて解析した結果を報告した (Tsukamoto *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2018)。これに引き続き2019年には, TWIK-1 が外部環境を感知すると考えられる細胞外ドメインに部位特異的蛍光標識を導入し, 結晶構造解析からは不明であった, 透過するイオンの「入り口」を構成するアミノ酸残基がどのような配置になっているのかについて知見を得ることができた。
- c) 前年度までに, 総合研究大学院大学蟻川教授らとの共同研究から, アゲハチョウの生殖行動を制御する尾端光受容細胞に発現する光受容タンパク質候補を同定し, その遺伝子配列を明らかにしていた。そして2018年度にその遺伝子についてゲノム編集技術 (CRISPR/Cas9) を用いて破壊するために, アゲハチョウ受精卵にガイド RNA と Cas9 タンパク質をインジェクションしていた。2019年度は得られたゲノム編集個体を交配させて, 候補タンパク質の遺伝子機能を欠損した純系の確立に取り組んだ。その結果, 交配を進めると受精卵の孵化率が落ちるため, F1 系統での解析が必要であることがわかった。
- d) 前年度までに, 基礎生物学研究所上野教授・酒井博士との共同研究から, サンゴの幼生の遊泳行動が環境光の波長 (色) 変化によって制御されることがわかっていた。また酒井博士が同定したサンゴのオプシンのうち, 一つが紫外光を受容することを見出し, このことはサンゴ幼生が紫外線の弱い環境を好んで着底することと関連すると考えられた。今年度はサンゴの紫外光受容オプシンがどのようなメカニズムで紫外光を感知しているのかを解析し, 2番目の膜貫通ヘリックスに存在する一つの残基のはたらきで, 紫外光を感知できるようになっていることを見出した。

B-1) 学術論文

T. NAGATA, M. KOYANAGI, H. TSUKAMOTO, E. MUTT, G. F. X. SCHERTLER, X. DEUPI X and A. TERAOKA, "The Counterion-Retinylidene Schiff Base Interaction of an Invertebrate Rhodopsin Rearranges upon Light Activation," *Commun. Biol.* **2**, 180 (9 pages) (2019).

B-4) 招待講演

塚本寿夫, 「チャンネル機能の操作ツールとしての無脊椎動物光受容体」, 生理研研究会「イオンチャンネルと生体膜のダイナミズム: 構造生物学の先にあるもの」, 吹田, 2019年10月.

塚本寿夫, 「“総力戦”としての光操作技術」, 第57回日本生物物理学会年会, 宮崎, 2019年9月.

塚本寿夫, 「無脊椎動物オプシンの物性を利用してイオンチャンネルを光操作する」, ISSP ワークショップ「レチナルタンパク質の光機能発現の物理と化学」, 柏, 2019年9月.

B-6) 受賞, 表彰

塚本寿夫, 平成24年度日本生物物理学会中部支部講演会優秀発表者 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会分野別専門委員 (2012).

学会誌編集委員

日本生物物理学会「生物物理」誌編集委員 (2017–2018).

その他

日本学術振興会サマープログラム 2015, グループディスカッション・ディスカッサー (2015).

出前授業「生き物の分子と進化」岡崎市立岩津中学校 (2015).

B-8) 大学での講義, 客員

奈良教育大学教育学部, 「生物科学特別講義」, 2019年8月16日–19日.

B-10) 競争的資金

ノバルティス科学振興財団研究奨励金, 「部位特異的蛍光標識を用いたGタンパク質共役受容体の動的構造変化の解析」, 塚本寿夫 (2012年).

科研費若手研究(B), 「哺乳動物が環境光を感知するためのメラノプシンの分子特性の解明」, 塚本寿夫 (2013年–2014年).

上原記念生命科学財団研究奨励金, 「メラノプシンを用いたカルシウムシグナリングの光制御」, 塚本寿夫 (2015年).

科研費若手研究(B), 「哺乳類カリウムチャンネルの環境依存的イオン透過制御メカニズムの解明」, 塚本寿夫 (2017年–2019年).

総合研究大学院大学学融合推進センター公募型研究事業「萌芽的共同研究」, 「アゲハチョウの眼外紫外光受容タンパク質と生殖行動との連関」, 塚本寿夫 (2017年).

科学技術振興機構さきかけ研究, 「内在受容体を利用した生命機能の新規光操作手法の開発」, 塚本寿夫 (2017年–2020年).

自然科学研究機構「ネットワーク型研究加速事業(国際)」生理研プロジェクト「機能タンパク質の構造と機能のダイナミクスと、それに基づく細胞・生体システム作動機構の研究拠点の形成」, 塚本寿夫(分子研からの参画メンバーとして) (2019年–2021年).

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授) (2000年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学, 有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 不均一反応メディア中での触媒反応システムの構築
- b) 自己集積型金属錯体触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体触媒・ナノ構造触媒の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム, ロジウム, 銅錯体触媒などを両親媒性高分子に固定化するとともに機能修飾することで, これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさきがけて成功した。
- b) 金属架橋高分子の自己集積触媒 (架橋構造と触媒機能のハイブリッド) を開発し, さらにマイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。前項で開発した高分子触媒をカラムカートリッジ化することで実用性に富む連続フロー反応システムを構築した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立し, それらピンサー錯体分子が自発的に集積することで形成する分子集合体の三次元高次構造に立脚した新しい触媒機能システムの開拓に注力しつつある。
- d) 水中での反応加速, 連続フローシステムに依る効率化, ピンサー錯体触媒化学における新しい反応形式などに立脚して各種反応の ppm-ppb 触媒化を進めつつある。
- e) 超高触媒活性を示す単原子触媒種の発生・発現を見出し, その構造評価および有機分子変換触媒としての適用一般性を確立しつつある

B-1) 学術論文

H. HU, A. OHNO, T. SATO, T. MASE, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, "Self-Assembled Polymeric Pyridine Copper Catalysts for Huisgen Cycloaddition with Alkynes and Acetylene Gas: Application in Synthesis of Tazobactam," *Org. Process. Res. Dev.* **23**, 493–498 (2019).

G. HAMASAKA, H. TSUJI, M. EHARA and Y. UOZUMI, "Mechanistic Insight into the Catalytic Hydrogenation of Nonactivated Aldehydes with a Hantzsch Ester in the Presence of a Series of Organoboranes: NMR and DFT Studies," *RSC Adv.* **9**, 10201–10210 (2019).

T. OSAKO, R. KAISER, K. TORII and Y. UOZUMI, "Aqueous Flow Hydroxycarbonylation of Aryl Halides Catalyzed by an Amphiphilic Polymer-Supported Palladium-Diphenylphosphine Catalyst," *Synlett* **30**, 961–966 (2019).

S. YAN, S. PAN, T. OSAKO and Y. UOZUMI, "Solvent-Free A(3) and KA(2) Coupling Reactions with mol ppm Level Loadings of a Polymer-Supported Copper(II)-Bipyridine Complex for Green Synthesis of Propargylamines," *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7**, 9097–9102 (2019).

H. OHTA, H. TOBAYASHI, A. KUROO, M. NAKATSUKA, H. KOBAYASHI, A. FUKUOKA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, H. MURAYAMA, M. TOKUNAGA and M. HAYASHI, “Surface Modification of a Supported Pt Catalyst Using Ionic Liquids for Selective Hydrodeoxygenation of Phenols into Arenes under Mild Conditions,” *Chem. –Eur. J.* **25**, 14762–14766 (2019).

A. OHTAKA, M. KAWASE, A. USAMI, S. FUKUI, M. YAMASHITA, K. YAMAGUCHI, A. SAKON, T. SHIRAKI, S. NAGATA, Y. KIMURA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, T. SHINAGAWA, O. SHIMOMURA and R. NOMURA, “Mechanistic Study on Allylic Arylation in Water with Linear Polystyrene-Stabilized Pd and PdO Nanoparticles,” *ACS Omega* **4**, 15764–15771 (2019).

S. ICHII, G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “The Hiyama Cross-Coupling Reaction at Parts Per Million Levels of Pd: In Situ Formation of Highly Active Spirosilicates in Glycol Solvents,” *Chem. –Asian J.* **14**, 3850–3854 (2019).

G. HAMASAKA, D. ROY, A. TAZAWA and Y. UOZUMI, “Arylation of Terminal Alkynes by Aryl Iodides Catalyzed by a Parts-per-Million Loading of Palladium Acetate,” *ACS Catal.* **9**, 11640–11646 (2019).

B-3) 総説, 著書

Y. UOZUMI and G. HAMASAKA, “Ligand-Introduction Synthesis of NCN-Pincer Complexes and their Chemical Properties,” in *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, D. Morales-Morales, Ed., Elsevier (2019). ISBN: 978-0-12-812931-9

B-4) 招待講演

魚住泰広, 「化学合成プロセスを変革する超活性固定化触媒」, JST 戦略的創造研究推進事業新技術説明会～製造技術・情報・材料～, 東京, 2019年3月.

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Amphiphilic Polymer-Supported Transition Metal Catalysts,” Ciclo de Conferencias del IQOG, Alicante (Spain), March, 2019.

Y. UOZUMI, “Organic molecular transformations in water with amphiphilic resin-supported platinum nanoparticles,” 4th Green Sustainable Conference 2019, Dresden (Germany), May 2019.

Y. UOZUMI, “Organic Reactions in Water with Amphiphilic Polymeric Transition Metal Catalysts,” Thieme Chemistry Workshop, Wuhan (China), June 2019.

Y. UOZUMI, “NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation and Reacting Properties,” ICHAC 2019, Prag (Czech), July 2019.

魚住泰広, 「水中での有機分子変換を実現する高分子固定化触媒の開発」, 第124回触媒討論会, 長崎市, 2019年9月.

Y. UOZUMI, “Development of Polymer Supported Catalysts and Their Flow Application,” International Conference on Super Functional Catalysts (ICSFC), Awaji, November 2019.

B-5) 特許出願

特願 2019-031807, 「銀ナノ粒子樹脂複合体及び水素化触媒」, 魚住泰広, 大迫隆男 (自然科学研究機構), 2019年.

B-6) 受賞, 表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).
山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).
魚住泰広, 第6回グリーン・サステイナブル・ケミストリー賞, 文部科学大臣賞 (2007).
魚住泰広, 平成 18 年度日本化学会学術賞 (2007).
山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).
山田陽一, Thieme Chemistry Journal Award (2008).
魚住泰広, 井上学術賞 (2010).
浜坂 剛, 第1回名古屋大学石田賞 (2012).
大迫隆男, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).
魚住泰広, 文部科学大臣表彰科学技術賞 (2014).
大迫隆男, 第4回自然科学研究機構若手研究者賞 (2015).
大迫隆男, 第30回若い世代の特別講演会特別講演証 (2016).
大迫隆男, Thieme Chemistry Journal Award (2017).
浜坂 剛, 有機合成化学協会三菱ガス科学研究企画賞 (2017).
浜坂 剛, 第32回若い世代の特別講演会特別講演証 (2018).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).
有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000–).
有機金属討論会組織委員 (2012–).
4th International Symposium on C–H Activation, International Committee (2018).
14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Organizing Committee (2018).
43rd International Conference on Coordination Chemistry, National Organizing Committee (2018).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第116委員会委員 (1998–).
科学技術振興機構CREST 研究「革新的触媒」領域アドバイザー (2015–).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001–2002).
SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (2002–).
Tetrahedron Asymmetry 誌アドバイザーボード (2002–2017).
SYNFACTS 誌編集委員 (2005–).
ACS Combinatorial Science 誌エディトリアルアドバイザーボード (2010–).
The Chemical Record 編集委員 (2010–).

その他

科学技術振興機構CREST 研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」 研究リーダー (2002–2007).

理化学研究所研究チームリーダー (2007–2017).

経済産業省グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発プロジェクト 研究チームリーダー (2008–2012).

科学技術振興機構CREST 研究「反応媒体駆動原理の確立と革新的触媒プロセスの開発」 研究副リーダー (2011–2016).

科学技術振興機構ACCEL 研究「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」 研究代表 (2014–2019).

理化学研究所JST-ACCEL 研究ディレクター (2018–2019).

総合研究大学院大学物理科学研究科長 (2018–2020).

B-8) 大学での講義, 客員

中国三峡大学, 楚天学者教授, 2019年–.

B-9) 学位授与

Shen Guanshuo, 「The development of green catalysts for organic transformations」, 2019年9月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(計画研究: 研究項目番号A03), 「理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性個体触媒の開発」, 魚住泰広 (2006年–2009年).

経済産業省・戦略的技術開発グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発, 「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」, 魚住泰広 (2009年–2012年).

科研費若手研究(B), 「水中分子変換を実現する高分子担持銅触媒の創製」, 大迫隆男 (2010年–2011年).

科学技術振興機構CREST 研究, 「反応媒体駆動原理の確立と革新的触媒プロセスの開発」, 魚住泰広 (2011年–2016年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型), 「触媒膜導入マイクロ流路反応デバイスの創製」, 魚住泰広 (2010年–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「ユビキタス金属ナノ粒子の触媒機能開発」, 魚住泰広 (2014年–2015年).

科研費若手研究(B), 「ポリマー担持ユビキタスメタル触媒による高環境調和型水中フロー酸素酸化工程の開発」, 大迫隆男 (2014年–2015年).

科学技術振興機構ACCEL 研究, 「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」, 魚住泰広 (2014年–2019年).

科研費新学術研究, 「高活性高分子触媒の創製と連続フローシステム化」, 魚住泰広 (2016年–).

科研費基盤研究(C), 「二酸化炭素を用いた有機分子変換の環境調和型高効率フロー反応化」, 大迫隆男 (2016年–2018年).

科学費若手研究(B), 「高活性NNC-ピンサー型錯体を活用した痕跡触媒量での有機分子変換工程開発」, 浜坂剛 (2017年–2018年).

科学技術進行機構ACCEL 研究, 「触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底的効率化」, 魚住泰広 (2012年–2019年).

科学技術進行機構A-STEP 研究, 「サリチル酸と誘導体の革新的連続フロープロセスの開発」, 松田仁史 (2019年–).

C) 研究活動の課題と展望

2000年にゼロからのスタートを切った精密有機分子変換反応のaqueous-switching, heterogeneous-switching の試みも十分な成果と蓄積を得てきた。理想の有機分子変換を標榜した当研究室の歩みの中で多くの水中機能性固定化錯体触媒, 水中

機能性固定化ナノ金属触媒を開発し、その幾つかは汎用性ある触媒として市販されるに至っている。これらの研究は科学研究費補助金(基盤研究、新学術研究など)にくわえ、多くの競争的外部研究費を得て推進してきた。即ちこれまでに水中機能性固定化触媒に関する「グリーンナノ触媒」CREST 研究(2002年10月-2008年3月)、続いてその成果を実践的に発展させる METI-NEDO プロジェクト(2008年9月-2012年2月)、稀少元素の元素循環・元素減量・元素代替に焦点を当てた「元素戦略」CREST 研究(2011年10月-2017年3月)を展開してきた。さらに2014年12月から ACCEL 研究(5年間)に採択され「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究を進めつつある。また自己集積錯体触媒研究は2007年以降、理化学研究所フロンティア研究に指名され、現在同研究所・環境資源科学研究センターにて展開した(2007年-2019年)。2019年度までは競争的研究資金の獲得も順調であり、大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。魚住の本拠地である分子科学研究所に於いては、次の研究の萌芽を見いだし育てる研究にも大いに注力しており、幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見いだしつつある。なかでも最近では未開拓元素群の触媒反応性(とくにCu, Fe, Ag)の探索と確立、さらには分子の自己集積化に立脚した触媒機能の自発的獲得などを目指した研究開発を推進しつつある。加えてこれまでの高活性触媒の設計概念と駆動原理を駆使し、従来パーセント量の利用が常識であった化学変換触媒を ppm-ppb 量のレベルへと転換すべく研究に取り組んでいる。これは触媒活性の 10^4 - 10^7 向上を意味し、「改善」を凌駕する「飛躍」が要求される圧倒的な高活性化であり、学術的にも大きなチャレンジである。

椴山 儀 恵 (准教授) (2014年6月1日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) プロトンを触媒とする不斉骨格転位反応の開発
- b) ハロゲン結合を活用するキラル有機ルイス酸触媒の開発
- c) ヨウ化ペルフルオロアリアルを母骨格とするハロゲン結合供与体触媒の開発
- d) ハロゲン結合を活用する高分子触媒反応場の開発
- e) 三中心四電子ハロゲン結合を活用するヨードニウム錯体触媒の開発
- f) 多機能性材料開発に向けた全フッ素化リレン化合物の合成研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) キラルプレnstेटド酸触媒存在下、エン-アルジミンの触媒的不斉形式的1,3-転位反応に成功した。フェナンスリル基を有するキラルピナフチルリン酸を用いることで、良好なエナンチオ選択性が発現することを見出した。また、鈴木敏泰研究員との共同研究により、エナンチオ選択性の発現機構を検証した。
- b) ヨードニウムを活性中心とするキラル有機ルイス酸触媒の合成に成功し、その三次元構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。
- c) 種々のペルフルオロヨードベンゼンが、ピリジンとアリルシラトランとのアリル化反応、クロチル化反応、プレニル化反応の触媒として機能することを見出した。また、江原グループとの共同研究、岡山大自然生命科学研究所支援センターでのHOESY測定により、本反応の触媒作用機構を明らかにした。
- d) テトラフルオロヨードスチレンを機能性モノマーとして用い、ラジカル重合により、ハロゲン結合供与部位を有する高分子を合成した。合成した高分子とDMAPからDMAPプリント高分子触媒を調製し、調製した高分子触媒が、水中でのアシル基転移反応に有効であることを見出した。
- e) エチルビスピリジンを配位子とするヨードニウム錯体やジアリアルヨードニウムトリヨージドの合成と単結晶X線回折に成功した。また、合成した錯体が、向山アルドール反応や細見-櫻井反応において、高い触媒活性を示すことを見出した。
- f) 多機能性材料の開発を目的として、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の合成を実施した。構成素子となる部分フッ素化ナフタレンの位置選択的フッ素化法を確立し、メタ位をヨウ素置換した全フッ素ヨウ化ペリレンの合成に成功した。

B-1) 学術論文

C. JONGWOHAN, Y. HONDA, T. SUZUKI, T. FUJINAMI, K. ADACHI and N. MOMIYAMA, "Brønsted Acid-Initiated Formal [1,3]-Rearrangement Dictated by β -Substituted Ene-Aldimines," *Org. Lett.* **21**, 4991–4995 (2019).

B-3) 総説、著書

N. MOMIYAMA, "Noncovalent Interactions in the Design of Chiral Brønsted Acid Catalyst," in *Noncovalent Interactions in Catalysis*, K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M.-F. C. Guedes da Silva, A.-J. L. Pombeiro, Eds., The Royal Society of Chemistry, Chapter 10, pp. 209–231 (2019).

B-4) 招待講演

榎山儀恵, 「ハロゲン結合を基盤とする精密制御反応場の創成に向けて」, 新学術領域「精密制御反応場」第7回公開シンポジウム, 仙台, 2019年5月.

榎山儀恵, 「ハロゲン結合を活用する有機分子変換システム創成」, 名城大学農学部天然物有機化学研究室特別研究講演会, 名古屋, 2019年9月.

B-6) 受賞, 表彰

榎山儀恵, 大学女性協会第17回守田科学研究奨励賞 (2015).

榎山儀恵, 有機合成化学協会セントラル硝子研究企画賞平成26年度 (2014).

榎山儀恵, Thieme Chemistry Journals Award (2008).

榎山儀恵, Damon Runyon Cancer Research Foundation Post Doctoral Research Fellowship (2005).

榎山儀恵, Abbott Laboratories Graduate Fellowship (2005).

榎山儀恵, The Elizabeth R. Norton Prize for Excellence in Research in Chemistry (2003).

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 (2015, 2016).

学会の組織委員等

総研大アジア冬の学校主催 (2015, 2016).

分子研シンポジウム主催 (2017).

分子研オープンキャンパス主催 (2018).

学会誌編集委員

日本化学会化学と工業編集委員 (2017, 2018, 2019).

その他

進路講演会愛知県立岡崎北高等学校 (2018).

出前授業愛知県立岡崎北高等学校 (2016, 2017, 2018, 2019).

職場体験学習受入岡崎市立南中学校 (2018), 岡崎市立葵中学校 (2019).

出前授業「中学生のためのサイエンスセミナー」岡崎市立翔南中学校 (2015).

B-9) 学位授与

Chanantida Jonwohan, 「Brønsted Acid-initiated Formal [1,3]-Rearrangement Reaction of β -Substituted Ene-Aldimines」, 2019年9月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究(研究領域提案型), 「ハロゲン結合を基盤とする有機分子触媒の高分子固定化とキラル反応場の創成」, 榎山儀恵 (2018年-2019年).

公益財団法人旭硝子財団 2018年度採択研究助成プログラム「第1分野」,「ハロゲン結合を活用する有機分子触媒高分子反応場の創成」, 榎山儀恵 (2018年–2019年).

公益財団法人永井科学技術財団平成 29年度研究奨励金,「鋳型重合による有機分子触媒反応場の創成」, 榎山儀恵 (2018年–2019年).

アステラス病態代謝研究会平成 29年度研究助成金,「非金属錯体触媒による医薬品構成素子合成法の開発」, 榎山儀恵 (2017年–2018年).

鈴木謙三記念医科学応用研究財団平成 29年度調査研究助成,「ヨードニウム錯体触媒による抗悪性腫瘍薬スピロ環状ラク톤の環境調和合成法の開発」, 榎山儀恵 (2017年–2018年).

科研費基盤研究(C) (一般),「ホスフィン酸を活性中心とする新規キラルプレnstेटド酸触媒の開発」, 榎山儀恵 (2017年–2019年).

住友電工グループ社会貢献基金 2016年度学術・研究助成,「多点間水素結合相互作用を活用する高活性キラル分子性触媒の創製」, 榎山儀恵 (2016年–2017年).

住友財団 2016年度基礎科学研究助成,「異種酸性官能基複合型キラル分子性触媒による触媒的不斉連続反応の開発」, 榎山儀恵 (2016年–2017年).

公益財団法人豊秋奨学会平成 28年度研究助成,「異なる酸性官能基の隣接位導入による超高活性キラル分子性触媒の開発」, 榎山儀恵 (2016年–2017年).

大幸財団平成 28年度(第 26回)自然科学系学術研究助成,「異種酸性官能基複合型キラル分子性触媒の創製と精密合成反応の開発」, 榎山儀恵 (2016年–2017年).

2015年度内藤記念科学奨励金・研究助成,「ペルフルオロピナフチル誘導体の分子修飾に基づくキラルハロゲン結合供与体触媒の設計・開発」, 榎山儀恵 (2016年–2017年).

ノバルティス科学振興財団第 28回研究奨励金,「不斉 1, 3-アルキル移動反応の開発を基軸とする医薬品候補化合物の合成」, 榎山儀恵 (2015年–2016年).

平成 27年度徳山科学技術振興財団研究助成,「ハロゲン化ペルフルオロアールの創製と触媒機能創出」, 榎山儀恵 (2015年–2016年).

2015年度ヨウ素研究助成金,「キラルヨウ素結合供与体触媒の設計・開発を基盤とする不斉合成」, 榎山儀恵 (2015年–2016年).

科研費基盤研究(C),「有機分子アリル化剤の開発を基軸とする革新的不斉有機分子触媒反応の開拓」, 榎山儀恵 (2011年–2013年).

科研費若手研究(B),「ペルフルオロフェニル基の特性を利用した不斉有機酸触媒の開発とアリル化反応への応用」, 榎山儀恵 (2009年–2010年).

科研費特定領域研究「協奏機能触媒」,「 π -アリル・0価鉄複合体—キラルプレnstेटド酸触媒による新規アリル化反応の開発」, 榎山儀恵 (2008年–2009年).

科研費若手研究(スタートアップ),「酵素模倣型キラル求核触媒の設計および不斉反応の探索」, 榎山儀恵 (2007年–2008年).

公益信託林女性自然科学者研究助成基金,「アゾール/グアニジン2成分系キラル求核触媒の設計開発および不斉反応の探索」, 榎山儀恵 (2007年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

地球上に生存する生命を特徴付ける性質のひとつがキラリティーである。ほとんど全ての生体系は、本来的にキララでありエナンチオマー的に純粋である。このことは、物質のキラリティーが至るところで私たちの日常に浸透している所以である。私たちの社会に欠かすことのできない物質・材料にキラリティーを組み入れること、それを可能にする一連の方法論を開発することは、次世代の純粋化学と応用化学の両面、そして材料科学において、極めて大きな意味をもつ。

当グループでは、キララ分子を供給する方法論の開拓とその確立を目指し、不斉分子触媒の設計・合成と触媒の不斉合成反応の開発を進めている。これまでに、不斉空間の構築ならびに不斉反応において「金属-配位子錯結合」よりも弱い相互作用である「水素結合」や「ハロゲン結合」の潜在的有用性を明らかにしつつある。2019年度は、従来困難であったいくつかの有機分子変換に成功し、国内の招待講演で発表した。また、学術誌への投稿に向けて、数報の準備を整えることができた。水素結合やハロゲン結合の「強さ」と「方向性」を利用する戦略を不斉分子触媒・不斉合成反応の開発において確立することを目標に、引き続き研究を遂行する。将来的には、機能性物質合成としてのキララ化学からキララ分子の振る舞いを明らかにするキララ分子科学への応用展開をめざしたい。

錯体物性研究部門

正岡重行(准教授)(2011年2月1日~2019年3月31日)*)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- 鉄5核錯体への化学修飾による酸素発生過電圧の低減
- 近赤外光を駆動力とする光誘起プロトン共役電子移動反応の開発
- 段階的錯形成法を駆使した異種金属錯体の系統的合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 当グループでこれまでに開発された高い酸素発生能を有する鉄5核錯体 (**Fe₅-H**) に対し、化学修飾を施し、より穏和な(低過電圧)条件で反応が進行する触媒の開発に取り組んだ。より具体的には、金属錯体の構成要素である多座配位子に対し、電子供与性のメチル (**Me**) 基或いは電子吸引性のプロモ (**Br**) 基を導入した新規鉄5核錯体(以下それぞれ **Fe₅-Me** 及び **Fe₅-Br** と呼称)を開発した。**Fe₅-Me** においては、置換基導入に伴い鉄イオンの電子密度が増大し、錯体の酸化電位が **Fe₅-H** と比較して低電位側にシフトした。それに伴い、酸素発生の鍵中間体である4電子酸化種がより穏和な条件で生成し、その結果、酸素発生過電圧が低減できることが見出された。**Fe₅-Br** においては、電子吸引性置換基の影響で錯体の酸化還元電位は **Fe₅-H** よりも高電位側にシフトした。しかしながら、**Fe₅-H** ならびに **Fe₅-Me** においては4電子酸化体の生成が酸素発生に必須であったのに対し、**Fe₅-Br** では3電子酸化体が **water-coupled electron transfer** を起こすことで酸素発生反応が進行し、過電圧も小さくなることが明らかになった。すなわち、**Fe₅-Br** においては、高酸化状態を経由せずに触媒反応が進行することで、反応の過電圧が低減された。以上本研究では、過電圧を低減するための2つの戦略を提唱することに成功した。
- 光誘起型のプロトン共役電子移動は、逆電子移動を抑制することができるため、光-化学エネルギー変換を効率的に行うために重要な反応であると考えられている。本研究では、このような光誘起プロトン共役電子移動を近赤外光を用いて駆動することに初めて成功した。近赤外光は太陽光エネルギーの約半分を占めるエネルギー源であるためにその効率的利用を行うことは極めて重要な研究対象である。このような反応系を構築するために、①近赤外光領域に強い吸収能を持ち、②良好な電子移動能を示し、③プロトン受容サイトを有する歪んだフタロシアニン化合物 (**1**) に着目した。**1**、トリエチルアミン、水、アスコルビン酸ナトリウムを含む溶液に対し、近赤外光を照射したところ、光誘起プロトン共役電子移動反応が進行し、**1-H^{-•}** が生成することが明らかになった。また得られた **1-H^{-•}** の溶液を大気下に開放することで **1** へと可逆的に変換されることも示され、このサイクルは複数回繰り返すことが可能であった。すなわち、本反応系は非常に高い安定性を持つことが判明した。また、反応メカニズムに関しても、過渡吸収分光測定ならびに速度論的同位体効果によって知見を得、反応系中に含まれる種々の化合物が果たす役割についても明らかにした。
- 本研究では、3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**Hbpp**) と複数種類の金属イオンを段階的に錯形成することで様々な異種金属多核錯体を系統的かつ選択的に合成する手法の開発を目指し研究を行った。具体的な戦略は以下の通りである。まず、第1段階として比較的配位子交換速度が遅い金属イオンと **Hbpp** 配位子との反応により単核錯体を合成する。そして得られた単核錯体を配位子交換速度が速い金属イオンと反応させる。その結果、金属イオンのスクランプリ

ングが抑制され、望みの金属イオン配置を有する異種金属多核錯体のみが得られることとなる。第一の金属イオンとしては Ru イオンを選択した。

Ru イオンと 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole とを反応させたところ 2 種類の単核錯体, *fac*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ ならびに *mer*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ が得られた。そこで、それぞれの単核錯体と各種第一遷移金属イオンとの反応について検討した。その結果、*fac*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ を用いた場合には異種金属 5 核錯体が、*mer*-[Ru(Hbpp)₃]²⁺ を用いた場合には、異種金属 4 核錯体がそれぞれ得られることが明らかになった。得られた錯体の金属イオン配置については単結晶 X 線解析により明らかにし、段階的に錯形成が進行していることならびに錯形成中に金属イオンのスクランプリングが起きていないことが確認された。すなわち、多様な核数・金属イオン種を有する金属錯体を自在に合成するための手段が確立されたと言える。

B-1) 学術論文

T. ENOMOTO, M. KONDO and S. MASAOKA, “Proton-Coupled Electron Transfer Induced by Near-Infrared Light,” *Chem. –Asian J.* **14**, 2806–2809 (2019). (Selected as a Very Important Paper (VIP))

R. KUWANO, M. YOKOGI, K. SAKAI, S. MASAOKA, T. MIURA and S. WON, “Room-Temperature Benzylic Alkylation of Benzylic Carbonates: Improvement of Palladium Catalyst and Mechanistic Study,” *Org. Process Res. Dev.* **23**, 1568–1579 (2019).

V. K. K. PRANEETH, M. KONDO, M. OKAMURA, T. AKAI, H. IZU and S. MASAOKA, “Pentanuclear Iron Catalysts for Water Oxidation: Substituents Provide Two Routes to Control Onset Potentials,” *Chem. Sci.* **10**, 4628–4639 (2019).

Y. LIWEI, Y. TAKAGI, T. NAKAMURA, T. SAKATA, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA, S. MASAOKA and T. YOKOYAMA, “Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 603–611 (2019).

B-3) 総説, 著書

榎本孝文, 正岡重行, 「近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応」, *化学と工業* **72(1)**, 25 (2019).

B-4) 招待講演

S. MASAOKA, “Development of Molecular Modules for Artificial Photosynthesis,” The 69th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, S4: Coordination Chemistry Unveiled in Homogeneous Solutions, Nagoya University, Nagoya, September 2019.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis,” QSCC, Nagoya, September 2019.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis,” Functional Molecules for Energy Conversion, Catalysis and Nanotechnology, HeKKSaGOn in Heidelberg, Heidelberg (Germany), September 2019.

正岡重行, 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 関西学院大学, 三田, 2019年8月.

正岡重行, 「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 近畿大学総合理工学研究科, 東大阪, 2019年7月.

正岡重行, 「5つの金属イオンが織り成す触媒機能」, 第4回固体化学フォーラム, 岡崎, 2019年6月.

S. MASAOKA, “Development of Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis,” 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15), Nara (Japan), June 2019.

正岡重行,「人工光合成への挑戦～植物に学ぶ触媒デザイン～」, 2019年度ゴールド・メダル賞記念講演会, 日本プレスセンター, 東京, 2019年5月.

正岡重行,「5つの金属イオンが織り成す革新機能」, 第29回平塚シンポジウム「元素の多様性と物質科学」, 神奈川大学湘南ひらつかキャンパス, 平塚, 2019年3月.

正岡重行,「金属錯体を触媒とする光化学的／電気化学的小分子変換」, 第16回ささかけ領域会議, 愛媛大学理学部大会議室, 松山, 2019年2月.

B-6) 受賞, 表彰

友田美紗, 第9回CSJ 化学フェスタ 2019 優秀ポスター発表賞 (2019).

伊豆 仁, 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry (ISABC15), Elsevier Best Poster Prize (2019).

正岡重行, 第25回ゴールド・メダル賞 (2019).

S. K. LEE, 第1回SOKENDAI 賞 (2018).

P. CHINAPANG, 物理科学研究科学科長賞 (2018).

榎本孝文, 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校 2018」優秀ポスター賞 (2018).

近藤美欧, 第7回自然科学研究機構若手研究者賞 (2018).

P. CHINAPANG, 日本化学会第98春季年会 (2018) 学生講演賞 (2018).

近藤美欧, 日本化学会第6回女性化学者奨励賞 (2018).

S. K. LEE, 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, Chemistry Letters Young Award (2017).

伊豆 仁, 第50回酸化反応討論会ポスター賞 (2017).

P. CHINAPANG, 錯体化学会第67回討論会ポスター賞 (2017).

榎本孝文, 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校 2017」優秀ポスター賞 (2017).

近藤美欧, 第19回守田科学研究奨励賞 (2017).

P. CHINAPANG, Energy & Environmental Science Outstanding Student Presentation Award (2017).

P. CHINAPANG, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Excellent Poster Award (2017).

伊豆 仁, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), Excellent Poster Award (2017).

正岡重行, 平成28年度日本学術振興会賞 (2016).

岡村将也, 正岡重行, 近藤美欧, 第5回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞 (2016).

榎本孝文, Dalton Transactions Prize (2016).

榎本孝文, 錯体化学会第66回討論会ポスター賞 (2016).

榎本孝文, 日本化学会東海支部長賞 (2016).

S. K. LEE, The Winter School of Asian-Core Program, Poster Award (2016).

榎本孝文, 第27回配位化合物の光化学討論会ポスター賞 (2015).

榎本孝文, 2015年度総研大物理科学学生セミナー Adobe 賞 (2015).

榎本孝文, 伊豆 仁, 深津亜里紗, 2015年度総研大物理科学学生セミナー優秀発表賞 (2015).

深津亜里紗, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Excellent Poster Award (2014).

伊豆 仁, 第4回CSJ 化学フェスタ 2014 優秀ポスター発表賞 (2014).

伊東貴宏, CrystEngComm Poster Prize (2014).
伊東貴宏, 錯体化学会第 64 回討論会ポスター賞 (2014).
岡村将也, 錯体化学会第 63 回討論会学生講演賞 (2013).
中村 豪, 平成 25 年度 (第 4 回) 総合研究大学院大学学長賞 (2013).
吉田将己, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 優秀ポスター賞 (2012).
中村 豪, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 優秀ポスター賞 (2012).
岡村将也, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 優秀ポスター賞 (2012).
村瀬雅和, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 優秀ポスター賞 (2012).
近藤美欧, 第 5 回資生堂女性研究者サイエンスグラント (2012).
正岡重行, 若い世代の特別講演会特別講演証 (2011).
正岡重行, 第 53 回錯体化学討論会ポスター賞 (2003).
正岡重行, 日本化学会第 83 回春季年会学生講演賞 (2003).

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役員候補者選考委員会委員 (2018–2019).
日本化学会東海支部代議員 (2017–2019).
錯体化学会副事務局長 (2015–2019).
錯体化学会理事 (2015–2017).
錯体化学会ホームページ委員 (2013–2019).
錯体化学会若手部会九州支部世話人 (2006–2010).
錯体化学会若手部会事務局 (2006).

学会の組織委員等

分子研研究会「錯体化学を基盤とした階層構造制御と機能発現」所内対応 (2019).
分子研研究会「刺激と応答——金属錯体は何を結ぶか」所内対応 (2018).
分子研研究会「Cutting-Edge Researches in Coordination Chemistry and Photochemistry」主催 (2017).
アジア連携分子研研究会「日中合同若手学際シンポジウム～配位化学を基盤とした次世代複合材料」主催 (2017).
分子研研究会「触媒反応であるタンパク質反応を分子科学的観点から捉える」所内対応 (2017).
分子研研究会「金属錯体の情報制御と機能運動」主催 (2017).
分子研研究会「金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」所内対応 (2016).
日本化学会 CSJ 化学フェスタ実行委員 (2013–2016).
総研大アジア冬の学校 2013 主催 (2013).
錯体化学若手の会夏の学校 2008 主催 (2008).
分子情報科学若手セミナー主催 (2006).

学会誌編集委員

Scientific Reports, Nature Publishing Group, Editorial Board (2015–).
日本化学会「化学と工業」編集委員 (2013–2017).

B-8) 大学での講義, 客員

関西学院大学大学院理工学研究科, 集中講義「化学特殊講義 XIII」, 2019年8月.

B-9) 学位授与

榎本孝文, 「Development of Photochemical Systems Based on Photoinduced Electron Transfer」, 2019年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「多核クラスター錯体を用いた小分子変換のための学理創出」, 正岡重行 (2019年–2023年).

第50回(2019年度)三菱財団自然科学研究一般助成, 「金属錯体を触媒とするC1化合物の多電子酸化還元」, 正岡重行 (2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「多核金属錯体への高次非対称性の導入による電子・プロトン移動能の精密制御」, 近藤美欧 (2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(計画研究), 「光化学的刺激/電気化学的刺激による金属錯体触媒のオンデマンド活性化」, 正岡重行 (2017年–2021年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「アシンメトリック金属イオン集積に立脚した新奇機能性分子群の創製」, 近藤美欧 (2017年–2018年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「結晶性ホストへの戦略的機能統合による革新的触媒システムの構築」, 近藤美欧 (2017年–2019年).
徳山科学技術振興財団研究助成, 「多核異種金属錯体のオンデマンド合成による高効率な二酸化炭素還元触媒系の創出」, 近藤美欧 (2016年–2017年).

科研費基盤研究(B), 「クラスター錯体によるエネルギーキャリアのテーラーメイド合成」, 正岡重行 (2016年–2018年).

科研費研究活動スタート支援, 「多核錯体への柔軟なプロトン移動能の導入と水の酸化反応への影響」, 岡村将也 (2016年–2017年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「鉄五核触媒の分子構造制御に基づく低過電圧酸素発生」, 正岡重行 (2015年–2016年).

科研費若手研究(A), 「反応性超分子フレームワーク: 反応場の構築と反応の可視化」, 近藤美欧 (2015年–2018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, 「光合成モジュールの人為的再構成によるサイボーグ植物の創出」, 正岡重行 (2015年).

自然科学研究機構新分野創成センター宇宙における生命研究分野プロジェクト, 「低温度星まわりの生命居住可能惑星において起こり得る光合成反応の分子科学的考察」, 正岡重行 (2015年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「異種金属多核錯体による革新的電気化学物質変換」, 正岡重行 (2014年–2016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, 「酸素発生型光合成への挑戦: 機構理解と新機能創出」, 正岡重行 (2014年).

科研費若手研究(A), 「配位不飽和な自己集合性多核錯体を触媒とする多電子酸化還元反応」, 正岡重行 (2013年–2015年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「水の酸化の超高効率化を目指した超分子錯体触媒の創製」, 正岡重行 (2013年–2014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, 「酸素発生型光合成への挑戦: 機構理解と新機能創出」, 正岡重行 (2013年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域, 「超分子クラスター触媒による水を電子源としたCO₂還元反応系の構築」, 近藤美欧 (2012年–2017年).

科研費挑戦的萌芽研究,「二次元反応場への金属錯体集積と水を基質とする革新的多電子物質変換」, 正岡重行 (2012年-2013年).

科研費若手研究(B),「高効率触媒界面の構築を目指した錯体プラットフォームの開発」, 近藤美欧 (2012年-2013年).

第5回資生堂女性研究者サイエンスグラント,「界面電子移動プログラミングによる水の完全光分解系の構築」, 近藤美欧 (2012年-2013年).

学融合推進センター公募研究事業事業枠③女性研究者支援,「界面電子移動反応を利用した水の完全光分解システムの創製」, 近藤美欧 (2012年).

科学技術振興機構さきがけ研究「光エネルギーと物質変換」領域,「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」, 正岡重行 (2009年-2012年).

科研費若手研究(B),「水の分解反応に対する非貴金属系高活性金属錯体触媒の創製」, 正岡重行 (2009年-2010年).

科学技術振興機構重点地域研究開発推進プログラム「シーズ発掘試験A (発掘型)」,「有機-無機複合型超高活性酸素発生錯体触媒の創製」, 正岡重行 (2009年).

九州大学教育研究プログラム・研究拠点形成プロジェクト,「混合原子価2核錯体を用いた量子セルオートマトン材料の開発」, 正岡重行 (2009年).

(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金第29回環境助成研究,「鉄-硫黄系金属錯体を用いた安価高活性水素発生触媒の創製」, 正岡重行 (2008年-2009年).

B-11) 産学連携

JXTG エネルギー (株),「五核鉄錯体を利用した酸素酸化反応」, 近藤美欧 (2019年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは, 太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換できる次世代科学技術「人工光合成」の達成に向けて, 主に金属錯体を対象とした基礎研究を進めている。2019年は, a) 鉄5核錯体への化学修飾による酸素発生過電圧の低減, b) 近赤外光を駆動力とする光誘起プロトン共役電子移動反応の開発, c) 段階的錯形成法を駆使した異種金属錯体の系統的合成に関する研究を並行して実施し, それぞれ重要な知見を得た。今後は, a) に関しては, 反応の低過電圧化を利用した光駆動型酸素発生反応系の開発に取り組みたいと考えている。b) では, 近赤外光を駆動力とする新たな反応の開発に向けて研究を展開し, 近赤外光を利用した物質変換系の構築を目指す予定である。c) では, 得られた異種金属多核錯体の物性を精査し, 新たな機能性分子の創出を目指したい。以上の研究を推進し, 錯体型人工光合成システムの創出に向けた学術基盤の確立へと繋げていく所存である。

*) 2019年4月1日大阪大学大学院工学研究科教授

草 本 哲 郎 (准教授) (2019 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子物性化学

A-2) 研究課題：

- 発光性ラジカルの物質開発と多重項に基づく発光機能の創出
- 外部刺激を用いた開殻電子系分子の電子状態制御と新奇物性開拓
- ラジカル集積体における構造-物性相関に基づく新機能創出

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 高い光安定性を有する発光ラジカル PyBTM を 10wt% ドープした分子結晶は、4.2 K において磁場に応答する発光スペクトルを示す。その背景にはラジカルモノマー励起状態とラジカルエキシマー励起状態を関係づける“ラジカルペア”が関わっていることを見出している。本研究では、磁場効果のメカニズムの更なる理解を目指し、磁場印加時に発光スペクトルに加えて発光寿命がどのように変化するか、を調べた。その結果、発光寿命が磁場に応答する成分と応答しない成分が共存していることを見出した。これらの結果を速度方程式ならびに量子シミュレーションにより解析した結果、①基底状態におけるスピン状態分布の変化（静的磁場効果）、②励起状態にあるラジカルペアにおける磁場誘起項間交差（動的磁場効果）、ならびに③ラジカルモノマーとラジカルペア間における可逆なエキシトンのやりとり、の3点が磁場効果発現の鍵要因となる、という知見を得ることができた。
- 電子アクセプター性を有する発光ラジカル PyBTM と電子ドナー性骨格であるトリフェニルアミンが共役した新しいラジカル TPA-R を開発した。TPA-R は近赤外領域 ($\lambda_{\max} = 910 \text{ nm}$) において電荷移動励起状態に由来する発光を示すことを明らかにした。電気化学的光学スペクトル測定ならびに DFT 法による電子状態計算により、TPA-R では SOMO と HOMO のエネルギー準位が逆転した non-Aufbau な特異電子状態が実現していることを見出した。興味深いことに、酸性条件下にて生成する TPA-RH⁺（プロトン付加体）も TPA-R と同様 SOMO-HOMO 逆転した電子状態を有している。さらに過剰量の酸存在下では、基底状態においてトリフェニルアミン部位からラジカル部位への分子内電子移動が起こり新たなラジカル [TPA]^{•+}-RH が生成することを見出した。
- ピリジル基を二つ有するラジカル bisPyTM と銅イオンからなる一次元鎖錯体では、銅イオン回りの配位環境における Jahn-Teller (JT) 歪みの方向が、温度により徐々に変化することを明らかにした。この歪みに伴い銅イオンに配位している hfac 配位子の π 共役構造も変化する。興味深いことに、100 K 付近において銅イオンの JT 軸の方向が変化する。この軸方向変化に連動して銅イオン上の不対電子スピン密度の配向が変化した結果、100 K 以下の低温領域では、銅イオンとラジカルの不対電子スピン間に働く強磁性相互作用 ($J/k_B = 46 \text{ K}$) が高温領域のそれ ($J/k_B = 11 \text{ K}$) よりも増大することを明らかにした。本系は、JT 歪み、 π 共役の自由度、磁気特性が協奏することで温度に応答するユニークな物性を示す系であることが分かった。加えて、bisPyTM の異性体として芳香環上の窒素の置換位置が異なる新しいラジカルの開発に成功し、これが銅イオンとの錯形成反応により一次元鎖錯体を構築することを見出した。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, H. UCHIDA, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “One-Dimensional Magnetic Chain Composed of Cu^{II} and Polychlorinated Dipyridylphenylmethyl Radical: Temperature-Dependent Jahn-Teller Distortion Correlated to π -Conjugation and Magnetic Properties,” *Dalton Trans.* **48**, 7090–7093 (2019). (Selected as a HOT article)

A. TANUSHI, S. KIMURA, T. KUSAMOTO, M. TOMINAGA, Y. KITAGAWA, M. NAKANO and H. NISHIHARA, “NIR Emission and Acid-Induced Intramolecular Electron Transfer Derived from a SOMO–HOMO Converted Non-Aufbau Electronic Structure,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 4417–4423 (2019).

K. KATO, S. KIMURA, T. KUSAMOTO, H. NISHIHARA and Y. TEKI, “Luminescent Radical-Excimer: Excited-State Dynamics of Luminescent Radicals in Doped Host Crystals,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **58**, 2606–2611 (2019). (*Selected as a HOT paper*)

T. USUI, Z. LIU, H. IGARASHI, Y. SASAKI, Y. SHIRAMATA, H. YAMADA, K. OHARA, T. KUSAMOTO and T. WAKIHARA, “Identifying the Factors Governing the Early-Stage Degradation of Cu-Chabazite Zeolite for NH₃-SCR,” *ACS Omega* **4**, 3653–3659 (2019).

H. OKADA, H. UENO, Y. TAKABAYASHI, T. NAKAGAWA, M. VRANKIĆ, J. ARVANITIDIS, T. KUSAMOTO, K. PRASSIDES and Y. MATSUO, “Chemical Reduction of Li⁺@C₆₀ by Decamethylferrocene to Produce Neutral Li⁺@C₆₀^{•-},” *Carbon* **153**, 467–471 (2019).

B-3) 総説, 著書

T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “Zero-, One- and Two-Dimensional Bis(dithiolato)metal Complexes with Unique Physical and Chemical Properties,” *Coord. Chem. Rev.* **380**, 419–439 (2019).

B-4) 招待講演

草本哲郎, 「安定有機ラジカルが示す発光機能」, 有機EL 討論会第 29 回例会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019 年 11 月.

草本哲郎, 「ラジカルが示すユニークな機能: 電気, 磁気, そして発光特性」, 自然科学研究機構事務局会議室, 東京, 2019 年 11 月.

草本哲郎, 「安定ラジカルを基とする発光機能創出」, 第 4 回有機若手ワークショップ, 京都大学理学研究科セミナーハウス, 京都, 2019 年 11 月.

T. KUSAMOTO, “Luminescence and Structure-Magnetism Correlation of Open-Shell Metal Complexes,” 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7), Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur (Malaysia), October 2019.

草本哲郎, 「錯体化学を基とする開殻電子系分子の光機能創出」, 錯体化学会第 69 回討論会, 名古屋大学東山キャンパス, 愛知, 名古屋, 2019 年 9 月.

T. KUSAMOTO, “Magnetoluminescence in photostable radicals,” Spin Chemistry Meeting 2019, Courtyard by Marriott West Pushkin Hotel, St. Petersburg (Russia), August 2019.

T. KUSAMOTO, “Photostable Organic Radicals with Unique Photofunctions,” 17th Japan-Korea Symposium on Molecular Science, Hotel Sunroute Plaza Nagoya, Nagoya (Japan), July 2019.

T. KUSAMOTO, “Magnetoluminescence in photostable radicals,” 9th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-9), Asilomar Conference Grounds, California (U.S.A.), June 2019.

草本哲郎, 「開殻π電子系が拓く発光・磁気特性」, 第 4 回固体化学フォーラム研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019 年 6 月.

B-6) 受賞, 表彰

草本哲郎, 錯体化学会研究奨励賞 (2019).

木村 舜, 日本化学会第 99 回春季年会学生講演賞 (2019).

木村 舜, Spin Chemistry Meeting 2019 Best Poster Award (2019)

草本哲郎, 第 5 回分子科学討論会 優秀講演賞 (2011).

草本哲郎, International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials (ISSMMM), first poster award in Chemistry (2011).

草本哲郎, 東京大学大学院理学系研究科研究奨励賞 (2010).

草本哲郎, 日本化学会第 88 春季年会学生講演賞 (2008).

草本哲郎, BCSJ Award (2006).

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 (2019-).

錯体化学会副事務局長 (2019-).

錯体化学会ホームページ委員 (2019-).

錯体化学若手の会 中部・東海支部世話人 (2019-).

錯体化学会 将来計画委員会委員 (2017-).

錯体化学若手の会 事務局会計 (2017).

錯体化学若手の会 事務局代表 (2016).

錯体化学若手の会 関東支部世話人 (2012-2018).

学会の組織委員等

錯体化学会第 69 回討論会実行委員 (2019).

The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (ACMM2020) 組織委員 (2019).

43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018) セッション S3 主催 (2018).

錯体化学会第 67 回討論会シンポジウム S3 主催 (2017).

その他

第 25 回錯体化学若手の会中部・東海支部勉強会主催 (2019).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2018 主催 (2018).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2018 主催 (2018).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2017 主催 (2017).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2017 主催 (2017).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2016 主催 (2016).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2016 主催 (2016).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2015 主催 (2015).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2015 主催 (2015).

錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2014 主催 (2014).

錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2014主催 (2014).
錯体化学若手の会夏の学校 2014主催 (2014).
錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2013主催 (2013).
錯体化学若手の会関東支部前期勉強会 2013主催 (2013).
錯体化学若手の会関東支部後期勉強会 2012主催 (2012).

B-8) 大学での講義, 客員

名城大学理工学部, 非常勤講師, 「錯体化学」, 2019年度後期.
総合研究大学院大学物理科学研究科, 「機能物性化学」, 2019年5月-6月

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽), 「単層ヘテロスピンハニカムナノシートの創製」, 草本哲郎 (2019年-2020年).
加藤科学振興会研究助成, 「高効率発光を実現する革新的なラジカル分子材料の創出」, 草本哲郎 (2019年).
池谷科学技術振興財団研究助成, 「グラフェン様ハニカムスピン配置を有する分子性二次元物質「ラジカルナノシート」の創製」, 草本哲郎 (2018年-2019年).
科研費若手研究(A), 「発光開殻分子の異方的集積と光・電気・磁気機能の創出」, 草本哲郎 (2017年-2019年).
科研費挑戦的萌芽研究, 「二重項発光の特長解明: ラジカルは高エネルギー効率なELデバイスを実現できるか?」, 草本哲郎 (2016年-2018年).
イオン工学振興財団研究助成, 「金属ジチオレン錯体のイオン性結晶を基盤とする量子スピン液体の実現」, 草本哲郎 (2016年).
松籟科学技術振興財団研究助成, 「ナノスケールフォトスピントロニクスを指向した有機ラジカルナノシートの創製」, 草本哲郎 (2015年).
小笠原科学技術振興財団研究助成, 「ナノスケールフォトスピントロニクスを指向した二次元ポリマー物質「ラジカルナノシート」の創製と革新機能の創出」, 草本哲郎 (2015年).
村田学術振興財団研究助成, 「ラジカル分子の二重項励起状態に基づく革新発光機能の増強」, 草本哲郎 (2014年).
科研費若手研究(B), 「光スイッチング分子性導体」, 草本哲郎 (2012年-2015年).

C) 研究活動の課題と展望

有機ラジカルや磁性金属錯体に代表される開殻電子系分子は、不対電子に基づき、通常の閉殻分子とも無機物質とも異なる物性を発現する。我々の研究グループでは、開殻電子系分子を用いてユニークな光・電気・磁気相関物性を創製・解明することで、物性科学に新概念と革新をもたらすことを目指して研究を進めている。今年度は、(a) ラジカルの発光寿命の磁場効果、(b) 化学刺激応答性ドナーアクセプター型発光ラジカルの合成と機能、(c) ヘテロスピン一次元鎖錯体の構造-物性相関に基づく新機能開拓、の研究を推進し、それぞれにおいて重要な成果を得ることができた。今後は(a)については新開発した発光ラジカルの発光の磁場効果を調べ、これまでの研究結果と比較することで、ラジカルの発光の磁場効果における「普遍性」と「非普遍性: 分子特有のパラメータ」を明らかにし、磁場効果発現メカニズムの全容解明に繋げる。(b) および(c) では、「ラジカルならではの発光特性」を実現することを目標に、新しい発光ラジカルならびにラジカル異方集積体の物質開発を進める。