

大阪大学大学院 理学研究科 化学専攻  
アニュアルレポート  
2022

# 目 次

はじめに	1
I. 化学専攻における研究活動	
1. 分析化学研究室	3
2. 放射化学研究室	4
3. 無機化学研究室	5
4. 錯体化学研究室	6
5. 物性物理化学研究室	7
6. 表面化学研究室	8
7. 量子化学研究室	9
8. 反応物理化学研究室	10
9. 生物物理化学研究室	11
10. 構造有機化学研究室	12
11. 物性有機化学研究室	13
12. 天然物有機化学研究室	14
13. 有機生物化学研究室	15
14. 生体分子化学研究室	16
15. 生物無機化学研究室	17
16. 熱・エントロピー科学研究センター	18
17. 資料先端研究室（総合学術博物館）	19
18. 同位体化学研究室	20
19. 粒子ビーム化学研究室	21
II. 業績リスト	
1. 原著論文	23
2. 総説	41
3. 出版物	43
4. その他	44

## はじめに

大阪大学大学院理学研究科  
化学専攻長 石川 直人

理学研究科化学専攻は昭和6年(1931年)大阪大学創設とともに、理学部化学科として5研究室で発足しました。その後発展して、昭和34年に高分子学科を新設し、昭和54年には化学熱学実験施設(現在の熱・エントロピー科学研究センター)を設立しました。現在は、無機化学分野6研究室(全学教育推進機構の1研究室を含む)、物理化学分野7研究室(学際化学講座、熱・エントロピー科学研究センター、総合学術博物館の各1研究室を含む)、有機化学分野5研究室(学際化学講座の1研究室を含む)、さらに産業科学研究所および蛋白質研究所に属する7研究グループ、大阪大学放射線科学基盤機構2研究グループ(同位体化学研究室、粒子ビーム研究室)、および併任・連携講座の5研究グループによって構成されています。これらの研究室群は現代化学の多様な研究分野をカバーしており、基礎化学に根ざした学部・大学院教育を担うとともに、大学でしか出来ない幅広い最先端の学術研究を展開しています。この小冊子は、これらの研究室のうち、大学院理学研究科化学専攻基幹講座および豊中キャンパスにおける協力講座に属する19研究室(上記の各分野)の最近の研究・教育活動と業績を紹介するものです。産業化学研究所や蛋白質研究所などに属する協力講座につきましては、各研究所の報告書などをご覧ください。

理学研究科附属フォアフロント研究センターは、理学研究科J棟(教育研究交流棟)において大規模プロジェクト型研究の拠点となっており、産学連携、放射線管理などの業務を行っております。

また理学研究科では、部局横断型の博士課程教育プログラムである「超域イノベーション博士課程プログラム」および「インタラクティブ物質科学・カデットプログラム」、さらに卓越大学院プログラム「先導的量子ビーム応用卓越大学院プログラム」に参画して、研究教育を実施しております。そして令和2年度より、理学研究科を含む理工情報系の10部局などが運営する「大阪大学理工情報系オーナー大学院プログラム」が開始され、積極的に取り組んでいます。また、令和3年度末から多くの博士後期課程の学生が、JSTの次世代研究者挑戦的研究プログラムに採択され、日本学術振興会の特別研究員(DC1,2)と同等の補助を受けています。本事業は5年間続き、その後大阪大学がその補助事業を引き継ぐ予定となっています。これにより、博士後期課程進学者の増加が期待されています。

人事面では、放射化学研究室に教授1名と講師1名が新たに加わりました。

令和4年度は、コロナ禍の落ち着いたに伴い、多くの講義が対面授業に戻りました。研究室でも感染拡大の回避に配慮しつつ、通常の研究活動が行われています。本冊子には、本来の活動環境に戻りつつある専攻の1年間の研究・教育活動の業績をまとめました。ご一読いただき、ご意見などをいただければ幸いです。

## I. 化学専攻における研究活動



# 1. 分析化学研究室

塚原 聡 (教授), 諏訪 雅頼 (助教), 山本 茂樹 (助教)

## 主な研究テーマ

1. 液液界面現象の新規計測法の開発
2. 磁場を利用したナノスケール力学計測法の開発
3. ラマン光学活性によるタンパク質キラル構造の解析

## 研究活動概要

### 1. 液液界面に吸着した物質の光吸収スペクトルの新規測定法の開発

2相を懸濁させることなく攪拌させる手法を開発した。これによって、界面積を増大させ、界面に吸着した物質の量を増やし、界面における物質の光吸収スペクトルを通常の分光器を用いて測定することに成功した。界面における吸収スペクトルは、水溶液中のそれに対して波長シフトしていることがわかった。さらに、この結果を、DFT計算結果と比較したところ、界面の誘電率を用いて説明できることが明らかになった。

### 2. 液液界面における通過速度の測定と数値シミュレーションによる解析

液液界面に新たな機能を付与するために、液液界面における物質の通過速度を測定する新たな手法を検討した。2相を静置することで、物質は、界面通過と界面近傍の拡散によって相間移動を起こす。その実験結果と、界面通過と拡散を考慮した数値シミュレーションとの比較から、液液界面における物質の通過速度を求めた。

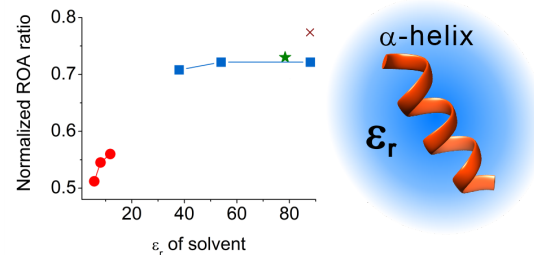
### 3. 磁性ナノ粒子の磁気光学異方性を用いた微小空間の力学測定

交流磁場下において磁性ナノ粒子 (MNP) 分散液に誘起される光学異方性は MNP の配向運動に起因する。我々は微小空間の粘弾性測定法としての発展を目指し、種々の MNP 分散試料について光学異方性の磁場周波数依存性を調査している。一例として、ハイドロゲル中に分散した MNP では、その表面状態により異なる挙動を観測した。MNP の表面修飾によりゲル架橋分子との相互作用を変化させ、粘弾性測定対象 (ネットワークか、その隙間の空間か) を選択可能であることが示唆された。

### 4. ラマン光学活性によるキラル構造解析

振動準位において分子キラリティを測定するラマン光学活性は、溶液中キラル分子の新たな構造解析法として期待できる。我々は新規測定装置の開発、高感度測定および実験を再現しうる量子力学スペクトル計算法について研究を行っている。 $\alpha$ -ヘリックス構造をとるタンパク質は二つの

拡張アミド III バンドを示し、その強度比は従来 $\alpha$ -ヘリックスの微細な構造変化によるとされてきた。本研究の実験と計算から、その強度比は構造変化ではなく、 $\alpha$ -ヘリックス周囲の媒体の誘電率変化 (溶媒露出) を反映することが示された。



## 参考文献

- (1) Suwa, M.; Uotani, A.; Tojo, Y.; Onodera, R.; Tsukahara, S. *Langmuir* **2022**, *38*, 9708-9719.
- (2) Yamamoto, S.; Kimura, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 3191-3199.

## 2. 放射化学研究室

笠松 良崇 (教授)、金子政志 (講師)、永田光知郎 (助教)

### 主な研究テーマ

1. 重・超重元素の化学
2. 原子核壊変の化学効果
3. 核医学用放射性核種の基礎研究
4. 重元素や有用金属の錯体の量子化学計算

### 研究活動概要

1. 理化学研究所にて AVF サイクロトロンを利用し、102 番元素 No を合成し、化学実験を行った。第一に自動固液抽出装置を用いてクラウンエーテル抽出実験を行い、塩酸や硝酸溶液からの抽出挙動を観測し、2 族元素の結果と比較することでその化学的性質を調べた。XAFS 分光測定によって推定していた Sr のクラウンエーテル錯体の構造 (図) を元に No の錯体のエネルギー計算を行い、相対論効果を含めてどのような軌道の電子が錯体の形成に関与しているのか議論することに成功した。また、共沈装置を用い、No の硫酸バリウム共沈実験とシュウ酸カルシウム共沈実験も行うことができた。No の電子軌道と化学結合について新たな知見を獲得し始めていると考えている。

2.  $^{229m}\text{Th}$  のガンマ線の観測を目指し、トリウムをイオンの状態で安定に保持し、分光測定するための希ガスマトリックス装置の開発を行った。 $^{229m}\text{Th}$  を導入するために真空中で  $^{233}\text{U}$  を密閉容器から出し入れする機構を備え、光電子増倍管の位置や角度を変更できるように設計、作成した。冷却器とチラーを接続し、実際に希ガス固体の生成テストや放射線源を用いた光子の測定テストを行い、低バックグラウンド条件下で  $^{229m}\text{Th}$  由来の光子の観測に挑戦できることが分かった。

3.  $^{211}\text{At}$  を核医学利用することを目指し、光反応を利用したアミノ酸への新しいよりクリーンな標識法の開発を行った。UV 照射装置を開発し、条件を変更した標識実験を行い、収率の変化を調べた。また、At のハロゲン結合を調べることを目的として、同族の軽いハロゲン元素を用いたガスクロマトグラフ実験を行った。

4. 医学利用に有用な At の錯体や、No の様々な錯体、U の錯体などの量子化学計算を行い、その性質を議論するためのサポートを行っている。

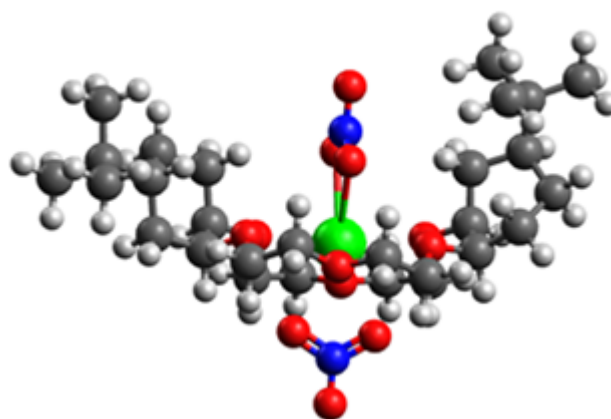


図. 硝酸から抽出した Sr クラウンエーテル錯体の構造

### 参考文献

- (1) Watanabe E. et al., *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2022**, 40, 590-605.

### 3. 無機化学研究室

石川 直人 (教授)、福田 貴光 (准教授)、Anas Santria (助教)

#### 主な研究テーマ

1. 不完全充填 f, d,  $\pi$  電子系を有する系の電子構造と磁性の基礎研究
2. 極端に大きな磁気異方性や磁気緩和時間を有する金属錯体の電子構造と磁性
3. 複数の磁性サイトを有する系の磁気緩和メカニズムの基礎研究
4. 配位子場の化学的・物理的操作による磁気異方性・分子磁性の制御

#### 研究活動概要

本研究室では希土類やアクチニドの f 電子系が関与する新しい物理化学領域の開拓を目指して研究を行っている。これまでに初めての「希土類単分子磁石」の発見、希土類錯体の電子構造の新しい解析方法の開発など、f 電子分子磁性の新しい研究領域を広げてきた。最近、f 電子と環状  $\pi$  電子系との新しい磁気相互作用を見出し、その研究を推し進めている。

環状  $\pi$  電子系を有する代表的な化合物として、ポルフィリン類が知られるが、4 回対称性を持つこれらの分子は、可視領域の光照射によって、配位子上に軌道角運動量を獲得することができる。すなわち、光照射によって、環状  $\pi$  共役系に沿った電子の「軌道運動」に対応する、分子面に垂直な磁気モーメントを誘起することができる。一方、ポルフィリンは希土類イオンと錯体を形成する。希土類イオンはそれ自身が f 電子による、大きな磁気モーメントを持つ。したがって、ポルフィリン-希土類錯体に光照射をすることにより、二つの異方性磁気モーメントが同時に存在する特異な系が生成される。これまでに、この系の磁気円二色性の温度・磁場依存測定により、二つの磁気モーメント間にそれまでに知られていなかった新しい相互作用が存在することを明らかにした。

この新しい相互作用がアクチニドの 5 f 電子系にも存在するかについて調べることが目的とし、調査を始めた。測定対象とする分子として 4 価ウラン錯体を用いることを予定しているが、ウランが放射性元素であるために、まず類似の化学的

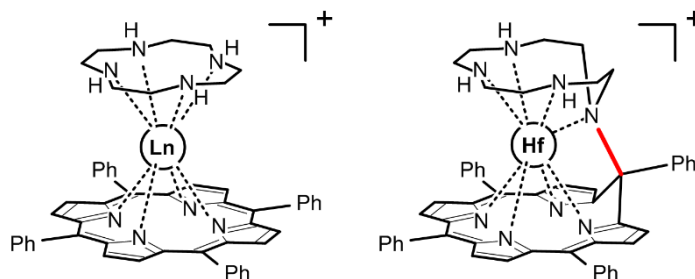


図1 TPPとcyclenを配位子とする三価希土類(左)および新規4価Hf錯体(右)

性質を持つ非放射性元素を用いた準備実験が必要になる。本年度は、4 価ウランと酸化数が同じで近いイオン半径を持つ 4 価ハフニウムに着目し、図 1 に示した配位子を用いた新規ポルフィリン錯体の合成の検討を試みた。その結果、二種類の新規錯体の合成に成功し、その結晶構造を明らかにした。特に、サイクレンを第二配位子としたとき、予想していた構造とは異なる構造が得られた。図 1 (右) に示すように、TPP の「meso 位」の炭素原子と、cyclen 窒素原子間に結合が形成されていた。この結合の形成により、TPP の四回対称性が失われ、さらに環状の  $\pi$  共役系がこの位置で断裂されていることがわかった。このような構造はこれまでに知られていない新規構造であり、ポルフィリン化学の立場からも珍しく、興味深い構造といえる。

## 4. 錯体化学研究室

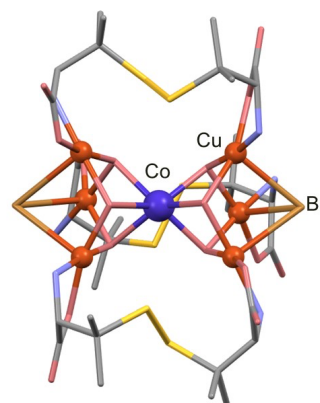
吉成 信人 (准教授), 栗村 直人 (助教), 小島 達弘 (助教)

### 主な研究テーマ

1. チオラト錯体の段階的集積化による金属超分子構造の構築に関する研究
2. 金属錯体のキラル認識とキラル選択的集積化による分子集合体の構築
3. 硫黄架橋多核錯体の構造制御と物性に関する研究

### 研究活動概要

1. 3つの2-アミノエタンチオレート(aet)をもつイリジウム(III)錯体配位子 ( $[\text{Ir}(\text{aet})_3]$ ) に対して、銀イオンおよびD-ペニシラミンを反応させると、46個の銀イオンと13個の硫化物イオンを含む硫化銀ナノクラスター ( $[\text{Ag}_{46}\text{S}_{13}\{\text{Ir}(\text{aet})_3\}_{14}]^{20+}$ ) が得られた。さらに、このクラスターに対して、銅イオンや金イオンを反応させることにより、46個の銀イオンのうち3つのみが金属置換された混合金属硫化物クラスターが得られた。得られた3種の金属硫化物クラスターは発光性を示し、発光強度や発光波長が金属組成により変化することも明らかにした。



2. D-ペニシラミン(D-H<sub>2</sub>pen)をもつアニオン性  $\text{Au}^{\text{I}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$  五核錯体 ( $[\text{Au}_3\text{Co}_2(\text{D-pen})_6]^{3-}$ ) を酢酸ナトリウム緩衝液中で結晶化し、この結晶を  $\alpha$ -シクロデキストリン ( $\alpha$ -CD) の水溶液に浸すと、二次元フレームワークをもつ結晶へと変換され、その結晶内には  $\alpha$ -CD の三量体を取り込まれることが分かった。同様の反応を、 $\alpha$ -CD と  $\gamma$ -シクロデキストリン ( $\gamma$ -CD) の共存下で行ったところ、類似の二次元フレームワークの中に、 $\gamma$ -CD がリング状の6量体を形成し、さらにそのリングの上下を  $\alpha$ -CD が挟み込んだ構造の超分子が形成されることがわかった。

3. D-penをもつ  $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$  環状四核錯体 ( $[\text{Cu}_2\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D-pen})_2\}_2]$ ) に臭化マンガン(II)を反応させると、四核錯体中のD-penがジスルフィド配位子D-pendsへと酸化され、6つの  $\text{Cu}^{2+}$  イオン、1つの  $\text{Mn}^{2+}$  イオンを含む、頂点共有ダブルキューバン型の異種金属水酸化物クラスター ( $[\text{MnCu}_6(\text{D-pends})_3(\text{OH})_6\text{Br}_2]$ ) が生じた。結合長の詳細な分析から、7つの金属サイトのうち  $\text{Mn}^{2+}$  イオンはダブルキューバンの頂点共有部に存在していることが明らかになった。 $\text{Mn}^{2+}$  イオンの代わりに  $\text{Co}^{2+}$  イオンを用いた場合にも類似の金属水酸化物クラスターが得られ、高い水の酸化触媒活性を示した。

### 参考文献

- (1) Somsri, S.; Kuwamura, N.; Kojima, T.; Yoshinari, N.; Rujiwatra, R.; Konno, T. *CrystEngComm* **2022**, *24*, 33-37.
- (2) San Esteban, A. C.; Kuwamura, N.; Yoshinari, N.; Konno, T. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4192-4195.



## 5. 物性物理化学研究室

中澤 康浩 (教授), 坏 広樹 (准教授), 山下 智史 (助教)

### 主な研究テーマ

1. 分子性伝導体、超伝導体の物性解明<sup>1,2)</sup>
2. 金属錯体、分子性電荷移動塩の基底状態の解明
3. 極微単結晶試料の熱伝導特性の解明<sup>3)</sup>
4.  $\pi$ 電子の強相関機構に誘引された結晶格子のガラス状態の形成
5. 希土類金属錯体を用いた磁気熱量効果の計測

### 研究活動概要

1. 超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br の電子状態は、スピンや電荷、格子の自由度が相関をもって変化する多自由度協奏系として理解される。ドナー分子である BEDT-TTF の両端エチレン基を部分的に重水素置換することで  $\kappa$ -(d[n,n]-BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br の結晶を作成し、化学的な圧力を制御することで生じる化学圧力によって誘引されるエントロピー変化を系統的に調べることができる。本課題では、精密な熱測定の実験とその解析によって、Mott 境界の熱力学的な特徴に対する新たな知見を明らかにした。Mott 境界線の湾曲は、一次転移をよぎる場合の体積変化  $\Delta V$  とエントロピー変化  $\Delta S$  で与えられるクラペイロンの式  $dp/dT = \Delta S / \Delta V$  で説明でき、実際、相境界の傾きは、反強磁性絶縁相と電子が金属的である伝導相の間のエントロピー差と熱膨張率で決められた体積変化量を使って良く再現できる。境界を挟んだ両相間のエントロピーは相図の曲率および体積変化より  $\sim 400 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  程度であり、電子系のエントロピーがこの関係を決めていると結論できる。一方で、Fig.1 に示したように格子まで含めた全エントロピーは低温領域から 60K 付近まで Mott 境界付近で大きくなる傾向が生じる。電子相の混在によってフォノンの乱れが生じ、格子振動の中にガラス的な挙動が生じていることが期待される。<sup>1)</sup>
2. 極微単結晶試料を用いた高感度の熱容量測定装置、熱伝導測定装置、磁気熱量効果の測定装置の開発を行った。極微チップ酸化ルテニウム温度計と熱電対を使って、磁場下で広い温度範囲で計測可能な装置を作成し測定の自動化が可能となった。Cu<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Gd<sup>3+</sup> の金属錯体のスピンや格子に関する熱力学的な考察を行った。
3. 二次元層状物質の微結晶に対して、面内熱伝導率と面間熱伝導率を測定する装置の開発を行った。極微サイズのセンサーとヒーターの配線に熱伝導性の低いクロメル・コンスタンタンの熱電対線を併用して用いることで広い温度範囲でセットアップを変えことなく計測できるシステムへの改良を行い、各種の有機、無機ハイブリッド系の熱伝導計測を行った。<sup>3)</sup>

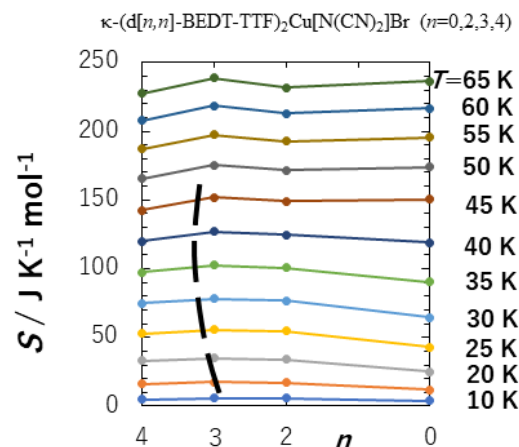


図1. 部分重水素化した電荷移動塩の重水素置換によるエントロピーの変化 (破線は Mott 境界を表す。)

### 参考文献

- (1) Matsumura Y. *et al. Crystals*, **2022**, *18*, 1-12.
- (2) Nomoto T. *et al. Nat. Commun.*, **2023**, in press.
- (3) Zhang L. *et al. Low Temp. Phys.*, **2023**, in press.

## 6. 表面化学研究室

赤井 恵 (教授)、加藤 浩之 (准教授)、渡部 誠也 (助教)

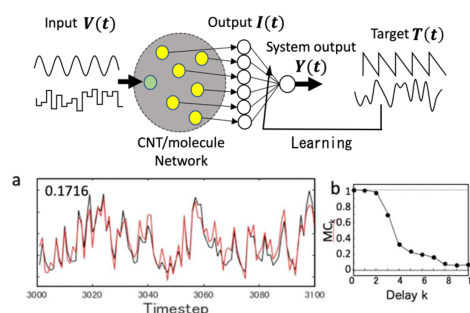
### 主な研究テーマ

1. 分子の酸化還元反応によるイオニクス応答ダイナミクスの解明
2. 導電性高分子ワイヤのイオン誘導による伝導性制御
3. プロトン移動機構を応用した分子機能発現

### 研究活動概要

我々の研究室では、原子、分子のナノ界面における動的な相互作用ダイナミクスを表面界面研究の手法によって調査し、その原理機構を理解する研究を行っている。特に神経細胞を模したニューロモルフィック機能や生体が行っている仕組みを分子が持つ揺らぎによって再現し、生体そのものの仕組みの謎に近づくことを目的としている。本年は以下の研究を行なった。

研究テーマ(1)では、カーボンナノチューブの複雑ネットワークと金属酸化物分子の複雑ネットワークに発現するリザーバ計算性能を示した[1]。リザーバ計算とは脳の仕組みに倣った情報の変換と選択を可能にする仕組みである。我々は高い酸化還元反応を持つ分子が酸化還元により発生する応答遅延性や非線型性が、高度なニューラルネットワーク計算に必要な能力を持つことを解明した。一方でその構造の不完全性とナノチューブ界面制御の不完全性から発生する試料内部の非均一性をあきらかにし、材料としての改善点を明確にした。



研究テーマ(2)では、電解質溶液内における導電性高分子ワイヤの可塑的コンダクタンス変化を中心に研究した。イオン種とコンダクタンス変化における関係について詳細に明らかにし、また電圧とその印加時間の比較によってより高い制御性を獲得した。3次元における配線制御にも成功し、これらの結果は現在論文として投稿中、また投稿準備中である。

研究テーマ(3)では、分子間のプロトン( $H^+$ )移動を能動的に誘起して機能を発現する機能性分子膜の作製に挑戦している。この中で、2種類の分子の混合溶液中で自己組織化的に階層的な二分子膜とする技術を確認することができた[2]。この二分子膜は、大気中でも安定に取り扱うことができるため、今後の応用研究の基盤技術として期待される。くわえて、外部電場による二分子膜内のプロトン移動の制御を試み、可逆的な導電特性における電界応答の一端を捉えることにも成功した。

### 参考文献

- (1) Akai-Kasaya, M.; Takeshima, Y.; Kan, S.; Nakajima, K.; Oya, T.; Asai, T. *Neuromorph. Comput. Eng.*, **2022**, 2,014003,1-10.
- (2) Muneyasu, R.; Yamada, T.; Akai-Kasaya, M.; Kato, H. S. *Phys. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 22222-22230.

## 7. 量子化学研究室

奥村 光隆 (教授)、山中 秀介 (准教授)、川上 貴資 (助教)

### 主な研究テーマ

1. 貴金属超微粒子触媒を中心とした反応量子化学
2. 磁性、伝導性、光物性に関する物性量子化学
3. 量子化学基礎理論

### 研究活動概要

ソフトルイス酸的な触媒反応には、Au(I), Au(III), Hg(II), Pt(II), Pd(II)等の金属を用いた均一系触媒が、広く研究されてきた。しかしながら、生成物中からの触媒の分離や、貴金属の反応液中への漏出による貴金属の損失などの問題が存在する。それに対して、工業触媒として広く用いられている貴金属担持触媒では、高い酸化数を持つ活性な貴金属を固定化することが困難であり、高活性な触媒は開発されていなかった。その中で、九州大学の徳永らによって白金を担持した Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒が 1,3-DABE 異性化反応において非常に高い触媒活性を発現することを発見した。特に、塩素が残留している触媒系において活性が高いことが示唆された。そこで、この触媒の活性を理論計算によって解明することを目的として検討を行った。Pt 単核を CeO<sub>2</sub> 上に固定化したモデルで、周囲に酸素および塩素を配置したモデルを比較したところ、周囲の酸素原子を部分的に硬い塩基となる塩素原子に置換したモデルにおいて 1, 3-DABE 基質吸着の安定性を抑制するとともに、低い触媒反応活性か障壁が得られることが明らかとなった。今後、さらにこの様なヘテロ接合を有する貴金属触媒系の活性発現機構に関して研究を進めていく。

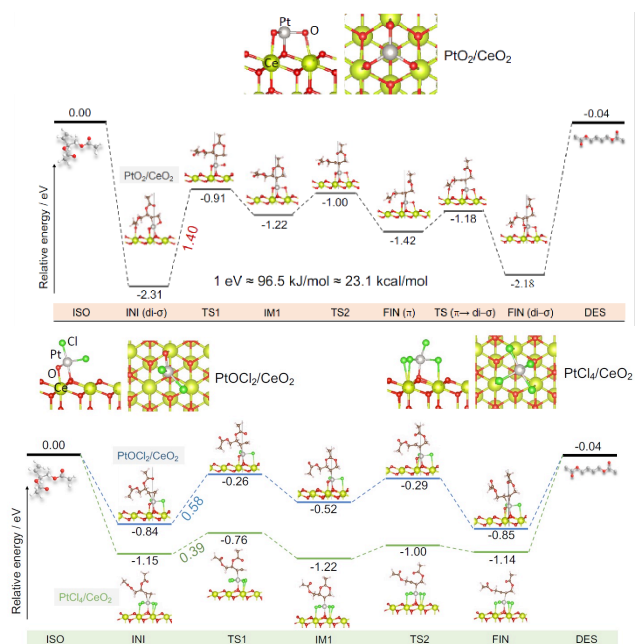


図1 PtO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>、PtOCl<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>、PtCl<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>の1,3-DABE異性化反応の反応機構

### 参考文献

- (1) Huang, Q.A.; Haruta, A.; Kumamoto, Y.; Murayama, H.; Yamamoto, E.; Honma, T.; Okumura, M.; Nobutou, H.; Tokunaga, M.; *Appl. Catal. B: Env.*, **2021**, 296, 120333, 1-9.
- (2) Fujimaru, K.; Tada, K.; Ozaki, H.; Okumura, M.; Tanaka, S.; *Surfaces and Interfaces* **2022**, 33, 102206, 1-13.

## 8. 反応物理化学研究室

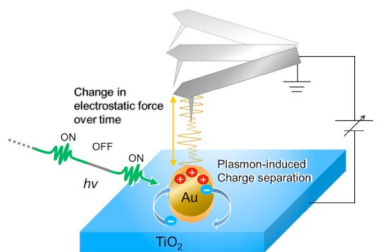
松本卓也 (教授)、大山 浩 (准教授)、 蔡 徳七 (講師)、山田剛司 (助教)

### 主な研究テーマ

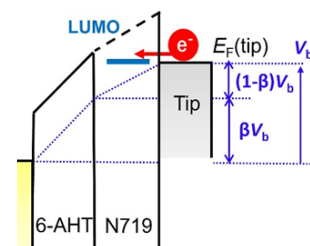
1. 電子移動反応に基づく分子エレクトロニクスの構築
2. ナノ領域における電子移動の観測
3. 気-液界面衝突立体ダイナミクスの解明
4. 分子配向制御による反応分岐の発現機構の解明
5. 有機単分子膜の構造・光物性・電子状態ダイナミクスの相関解明

### 研究活動概要

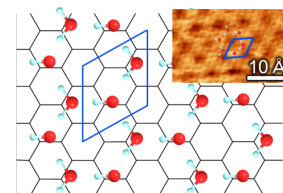
1. ナノキャピラリーによるポリアニリンの薄膜細線を形成し、伝導性ドメインにおけるボトルネックにより非線形特性が得られることを見出した。さらに有機分子系において、ハバードギャップによる ES ホッピングを初めて観測した。
2. 時間分解静電気力顕微鏡を用いて、プラズモン共鳴により生成したホットエレクトロンのトンネリングの時間分解計測を行った。また、Ru 錯体の分子軌道を介した共鳴トンネル電界放出現象の計測に成功した。
3. イオン液体薄膜・液滴界面における液形状・サイズに依存した衝突立体ダイナミクスの測定に成功した。
4. 競争的な反応生成物の反応分岐の発現機構を分子の配向制御により解明した。
5. グラファイト表面上に水分子ネットワークを構築し、構造をナノスケールで規定した。グラファイト清浄表面が親水性を有することがわかった。



静電気力顕微鏡によるプラズモン  
励起熱電子のトンネリング観測

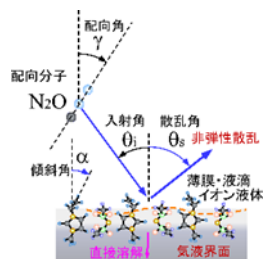


分子軌道共鳴によるトンネル  
電界放出現象の観測

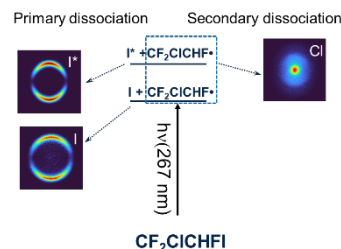


Water wets Graphite

グラファイト表面上における親水性  
水分子ネットワーク構造の形成



イオン液体界面における衝突  
立体ダイナミクスの観測



分子の配向制御による光解離ダイ  
ナミクス

### 参考文献

- (1) Misaka, T.; Ohoyama, H.\*; Matsumoto, T.\*, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 16678 (7pages)  
DOI: 10.1038/s41598-022-21111-9
- (2) Yamada, T.\*; Tawa T.; Murase, N. Kato, H. S., *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 074702 (7pages)  
DOI: 10.1063/5.0097760



## 9. 生物物理化学研究室

水谷 泰久 (教授), 石川 春人 (講師), 水野 操 (助教)

### 主な研究テーマ

1. タンパク質の機能発現メカニズムの解明
2. 連動性を利用した人工タンパク質の開発
3. 柔らかな分子の機能の科学
4. 時間分解光学の開拓

### 研究活動概要

#### 1. タンパク質立体構造の機能的稠密性

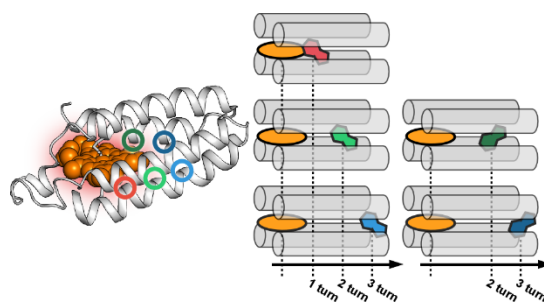
光受容タンパク質では、発色団の光反応がタンパク質の構造変化を誘起し、固有の機能が発現する。このため、タンパク質の機能発現機構を理解するためには、発色団とタンパク質部分のカップリングを明らかにすることが不可欠である。私たちは、光駆動プロトン輸送タンパク質のプロトン移動において、非結合原子接触が重要な役割を果たすことを明らかにした。この結果は、カップリングによる構造変化の効率的な伝播のために、タンパク質構造の高い原子稠密性が必要であることを示している。

#### 2. 光駆動イオン輸送タンパク質の機能発現機構解明

最近、細胞外から細胞内へプロトンを輸送するロドプシンタンパク質が発見された。タンパク質構造や膜トポロジーが似ているにもかかわらず、従来のロドプシンタンパク質とは逆方向にプロトンを輸送することから、輸送メカニズム解明に興味もたれている。私たちは、これらのタンパク質について、光サイクル反応を比較し、素過程の順序が逆転していることを発見した。発見された逆転現象は、輸送方向が異なるメカニズムをうまく説明した。今回の発見は、タンパク質のイオン輸送方向制御に貢献することが期待される。

#### 3. タンパク質内エネルギー移動機構の解明

エネルギーはすべての変化の源であり、分子内および分子間でのエネルギー移動機構の解明は分子ダイナミクス理解を導く。私たちは、 $\alpha$ ヘリックスの周期的構造を利用して、タンパク質内エネルギー移動の距離依存性を定量的に調べた。時間分解共鳴ラマンスペクトルから得られた過渡的なエネルギー分布は、熱拡散モデルから得られた分布とよく一致した。さらに、分子動力学シミュレーションの結果も熱拡散モデルを支持した。これらの結果は、タンパク質内のエネルギー移動が原子間接触を主な経路とした拡散的な性質をもつことを示している。



### 参考文献

- (1) Hayashi, K.; Mizuno, M.; Kandori, H.; Mizutani, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203149.
- (2) Yamashita, S.; Mizuno, M.; Takemura, K.; Kitao, A.; Mizutani, Y. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 17, 3283–3290.

## 10. 構造有機化学研究室

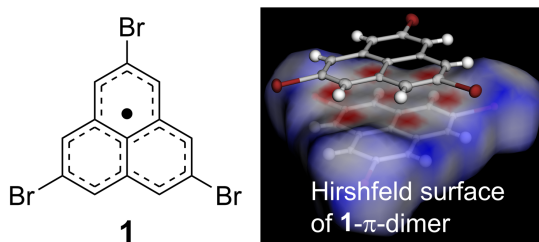
久保 孝史 (教授), 平尾 泰一 (講師), 西内 智彦 (助教)

### 主な研究テーマ

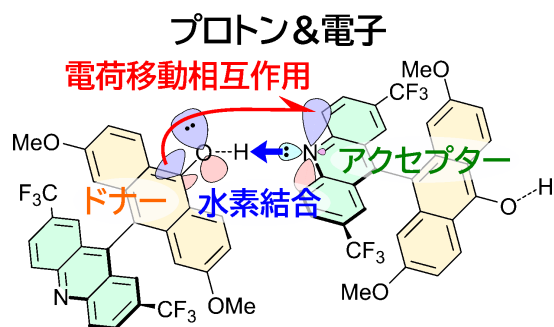
1. 非常に小さな面間距離を有するラジカル積層体の合成
2. 基質選択的な還元作用を示す有機ヒドリド試薬の開発
3. 嵩高い芳香環を有する安定な炭化水素ラジカルの合成と物性の解明

### 研究活動概要

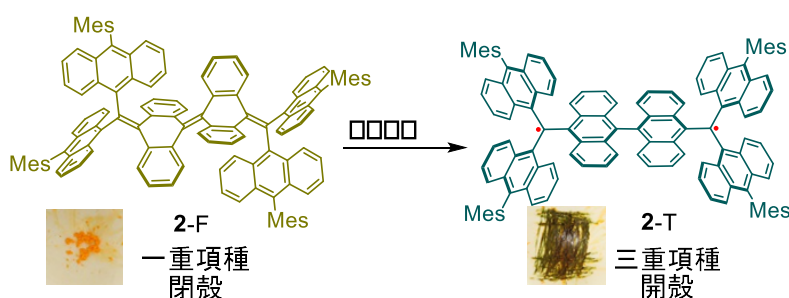
1. 面間距離が 3 Å を下回る距離で積層する中性ラジカル一次元鎖の構築を目指して、2,5,8-トリブロモフェナレニルラジカル **1** を設計した。ナフタレンを出発物質として多段階合成により目的のラジカルの合成に成功し、その結晶構造を明らかにした。



2. プロトン・電子ドナー性のアンスラノールと同アクセプター性のアクリジンから構成される水素結合錯体において、これまでになく強い電子相関が観測された。分光学的および理論的解析の結果、両骨格間の静電的相互作用と電荷移動相互作用が協奏的に働いていることを見出した。



3. 嵩高いアントラセン骨格を三つ有する **TAntM** ラジカルの高い安定性に着目し、Chichibabin 炭化水素誘導体 **2-F** を合成した。通常は分子内のスピン-スピン相互作用が強く閉殻種として単離されるが、固体をすり潰



すことで容易に安定な三重項種 **2-T** へと切り替えが出来ることを見出し、単純な外部刺激によって磁気特性をコントロールできる分子の創出を実現した。

### 参考文献

- (1) Kodama, T.; Aoba, M.; Hirao, Y.; Rivero, S. M.; Casado, J.; Kubo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200688.
- (2) Nishiuchi, T.; Aibara, S.; Sato, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7479-7488.

# 11. 物性有機化学研究室

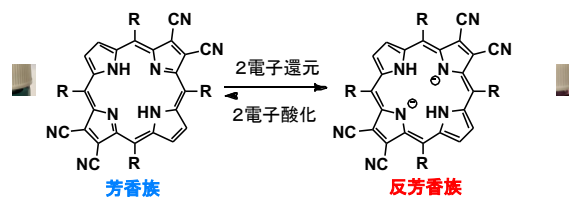
山下 健一 (講師)、谷 洋介 (助教)

## 主な研究テーマ

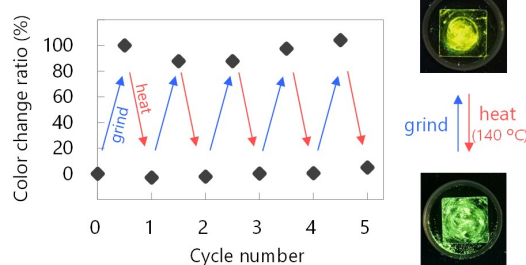
1. 反芳香族化合物の合成と機能開拓
2. ポルフィリノイドおよび金属錯体の機能化学
3. 機能性分子の創製と反応開発
4. 有機りん光材料の開発と刺激応答機能の開拓
5. 化学反応に基づく機能性単一分子素子の開発

## 研究活動概要

1. 世界で初めて、中心金属を持たず中心元素の置換もされていない反芳香族イソフロリンの合成を達成した。イソフロリンは、ノーベル化学賞を受賞した Woodward によって、ポルフィリン合成の中間生成物として提唱された化合物である。今回の反芳香族イソフロリン単離の成功は、1960年に存在が示唆されて以来60年の快挙であると言える。達成の鍵は、合成前駆体として還元反応を受けやすいポルフィリンを採用したことにある。具体的には電子求引性のシアノ基を4つ導入したポルフィリンを還元することで、反芳香族イソフロリンの合成、単離に成功した。このポルフィリンーイソフロリンの変換は可逆的であり、さらに大気中で温和な条件下で行うことが可能である。可逆なポルフィリンーイソフロリンの変換、すなわち芳香族ー反芳香族の変換は、センシング材料などへの応用が期待される。



4. 以前当研究室では、ひっかく、こするなどの機械刺激に応答して室温りん光の色が可逆に変化する現象＝りん光メカノクロミズムを示す初めての有機分子を報告した。今回、分子が有する臭素原子を塩素に置換したところ、りん光メカノクロミズムを示し、かつ刺激に対する感度に変化することを見出した<sup>2</sup>。この他、高効率りん光を示す分子性液体や分子性アモルファス材料の開発や、光応答性有機結晶の研究も行った。



5. 分子ひとつが電極に挟まれた単一分子素子の機能は、通常、分子の $\pi$ 共役系に大きく支配される。特にその電気伝導度は、 $\pi$ 共役系の非局在化の程度に依存することが知られていた。これに対し今回の研究では、「負の量子干渉効果」がはたらく分子ワイヤにおいて、電気伝導度が $\pi$ 共役系の非局在化の程度に依存しないことを見出した。

## 参考文献

- (1) Sugimura, H.; Nakajima, K.; Yamashita, K.; Ogawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200747.
- (2) Takewaki, Y.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Front. Chem.* **2022**, *8*, 812593.

## 12. 天然物有機化学研究室

深瀬 浩一 (教授), 樺山 一哉 (准教授), 下山 敦史(助教), 真鍋 良幸 (助教)

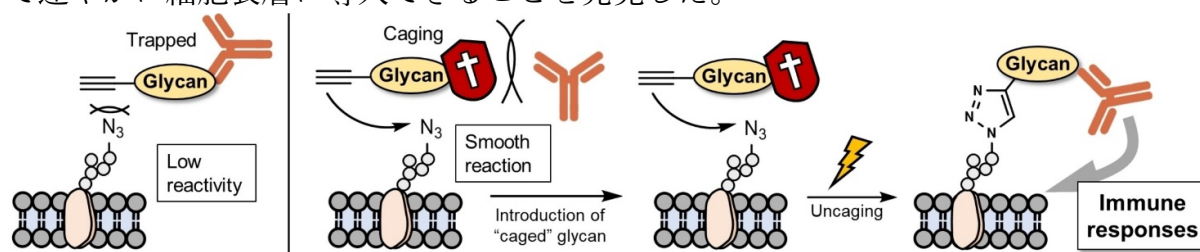
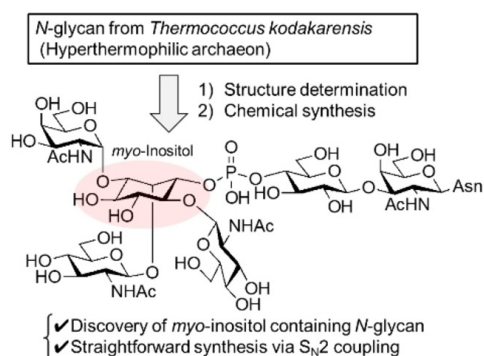
### 主な研究テーマ

1. 糖鎖の合成とケミカルバイオロジー研究
2. 微生物ならびに動物由来の免疫調節分子の機能研究
3. マイクロフロー合成を基盤とする反応集積化
4. 蛍光標識化合物のライブセルイメージング
5. 合成糖鎖で修飾された細胞膜分子の動態解析
6. 効率的がんワクチン療法の開発
7.  $\alpha$  線核医学治療

### 研究活動概要

糖鎖修飾は最も一般的なタンパク質の翻訳後修飾で、古細菌のタンパク質にも糖鎖が付加している。80 °C 以上の至適生育温度を持つ超好熱性古細菌の翻訳後修飾糖鎖を単離構造決定し、その化学合成を達成した。本糖鎖は、イノシトール構造を持つが、これは、アスパラギンに結合する翻訳後修飾糖鎖の中では、初めての報告である。<sup>1</sup>

合成糖鎖を用いた糖鎖を用いた生体機能制御に関しても精力的に検討している。抗原糖鎖をがん細胞表層に導入し、免疫反応を誘導することに成功した。この際、糖鎖を光反応で脱保護可能な保護基でケージしておくことで、その相互作用分子によるトラップを避けて速やかに細胞表層に導入できることを発見した。<sup>2</sup>



また、糖鎖が効率的にその認識分子と相互作用するために、糖鎖のデンドリマー化を検討した。デンドリマーとして、比較的密に糖鎖を配置したデンドリマーの設計が有効であることを示した。

### 参考文献

- (1) Hirao, K.; Speciale, I.; Notaro, A.; Manabe, Y.; Teramoto, Y.; Sato, T.; Atomi, H.; Molinaro, A.; Ueda, Y.; De Castro, C.; Fukase, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218655.
- (2) Milawati, H.; Manabe, Y.; Matsumoto, T.; Tsutsui, M.; Ueda, Y.; Miura, A.; Kabayama, K.; Fukase, K. *Angew. Chem. Int. Ed. in press*, e202303750.



## 13. 有機生物化学研究室

梶原 康宏 (教授), 岡本 亮 (講師), 真木 勇太 (助教)

### 主な研究テーマ

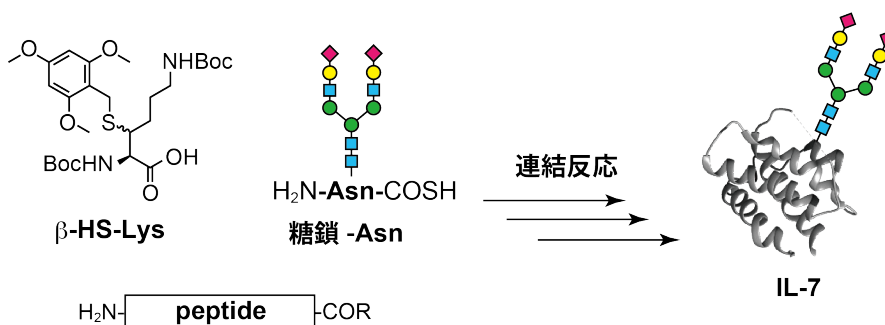
1. 糖タンパク質新規合成法の開発
2. 新規糖鎖合成法の開発
3. 糖鎖機能の解明

### 研究活動概要

生体内の多くのタンパク質には翻訳後修飾によって糖鎖が付加される。生合成により得られる糖タンパク質は多様な糖鎖構造を有しており、どの糖鎖が機能発現に重要なのか特定することができない。そこで、糖鎖機能を詳細に調べるためには、化学合成によって任意の位置に単一の構造の糖鎖を持った糖タンパク質を調製し、生物活性評価を実施することが重要となる。

本研究では、アスパラギン(N)結合型糖鎖を有するインターロイキン-7 (IL-7) の合成を検討した。IL-7は全152のアミノ酸からなる糖タンパク質である。生物活性に糖鎖が重要であることが示唆されているが、化学合成例はなく、詳細な機能解明は進んでいない。本合成では、鍵化合物として $\beta$ -メルカプトリジン誘導体 ( $\beta$ -HS-Lys) を化学合成し、当研究室で確立されたチオ酸を利用する糖ペプチド合成法 (Diacyl Disulfide Coupling)<sup>1</sup> を使って IL-7 の合成を目指した。

まず、ペプチド連結反応に重要な  $\beta$ -HS-Lys の新規合成法を検討した。市販のグリシルホスホナートを原料とし、Horner-Wadsworth-Emmons 反応を用いて3段階でラセミ体の  $\beta$ -HS-Lys を合成し、キラルカラムを用いた光学分割によって望む光学活性な  $\beta$ -HS-Lys を得た。この  $\beta$ -HS-Lys を、別途化学合成した C 末端ペプチドに導入することで連結反応に必要なペプチドセグメントの調製を進めている。続いて、大腸菌発現やフロー法を用いた高速ペプチド合成法<sup>2</sup>などを利用して、N末端側の4つのペプチドセグメントを調製した。その際、ペプチドの精製操作を簡便にするために新規なペプチド捕捉法を検討し、従来法と比べてペプチドを効率よく調製することに成功した。これまでに、全長糖ポリペプチドを得るために必要となる種々の鍵化合物の調製を完了しており、別途調製した糖鎖-アスパラギン (Asn) との連結反応を進めることで糖鎖付加型 IL-7 の合成を検討している。



### 参考文献

- (1) Nomura, K.; Kajihara, Y.; et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10157.
- (2) Simon, M. D.; Pentelute, L. B.; et al., *Chem. Bio. Chem.* **2014**, *15*, 713.

## 14. 生体分子化学研究室

村田 道雄 (教授), 花島 慎弥 (准教授), 梅川 雄一 (助教)

### 主な研究テーマ

1. 膜脂質と分子集合体の構造と機能
2. 脂質とタンパク質の相互作用の分子機構
3. 生体分子の化学合成と作用機構研究

### 研究活動概要

抗真菌物質である amphotericin B (AmB、図 1) が真菌の細胞膜中で形成するイオンチャンネル複合体の構造を明らかにした。AmB は医薬品として長年使われているが、

強い抗真菌作用の一方で腎毒性などの副作用を示すことが長年問題視されてきた。この解決を目指し、AmB の活性発現機構を明らかにするために、有機合成化学、固体 NMR、分子動力学計算を用いて真菌の細胞膜を模倣した環境で AmB が形成するイオンチャンネル構造を明らかにした(図 1)。

非貫通型膜タンパク質 Src ファミリーキナーゼのひとつである Lyn は、N 末端側に特有の 2 つの脂質修飾部位である Gly の N-ミリスチル化部位と隣接 Cys の S-パルミトイル化部位を有し、シグナル伝達を制御している。今回、重水素固体 NMR を用いてペプチド脂質アンカーの運動性が脂質鎖の数と周辺脂質の組成で大きく異なることを明らかにした。本学蛋白質研究所・北條研究室にて合成された 3 種類の脂質鎖標識ペプチドについて重水素固体 NMR を測定した結果、POPC 膜中で重水素

化ミリスチン酸のオーダーは、S-パルミトイル化によって顕著に高まり、アンカーが 2 本になることで脂質鎖の膜中での安定性が增大することを示した (図 2)。

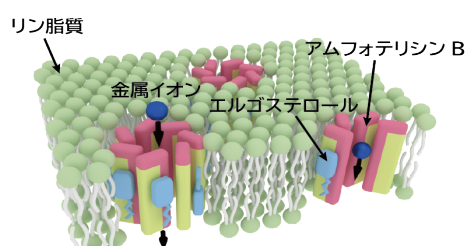
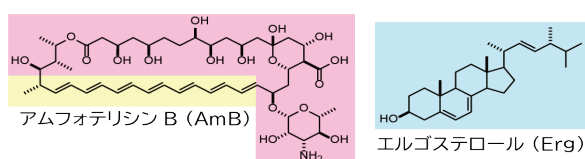


図 1. AmB チャンネルの構造

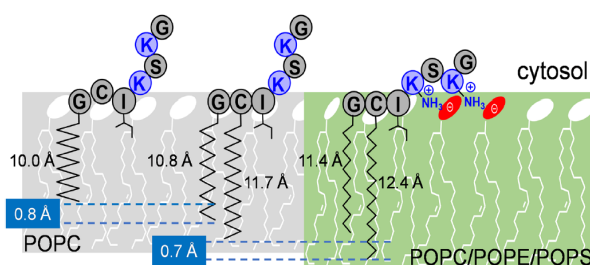


図 2. Lyn の N 末端の 3 種類のアシル化構造

### 参考文献

- (1) Amphotericin B assembles into seven-molecule ion channels: An NMR and molecular dynamics study. Umegawa, Y.; Yamamoto, T.; Dixit, M.; Funahashi, K.; Seo, S.; Nakagawa, Y.; Suzuki, T.; Matsuoka, S.; Tsuchikawa, H.; Hanashima, S.; Oishi, T.; Matsumori, N.; Shinoda, W.; Murata, M. **2022**, *Sci. Adv.* 8, eabo2658.
- (2) Lipid chain-driven interaction of a lipidated Src-family kinase Lyn with the bilayer membrane. Hanashima, S.; Mito, K.; Umegawa, Y.; Murata, M.; Hojo, H. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 6436-6444.

## 15. 生物無機化学研究室

船橋 靖博 (教授), 野尻 正樹 (講師), 畑中 翼 (助教)

### 主な研究テーマ

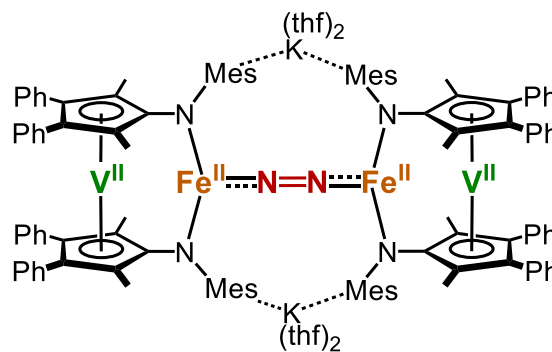
1. 金属酵素活性部位モデルの構築
2. 蛋白質を利用した人工金属酵素の開発
3. 小分子活性化能を有する金属錯体の合成と性質

### 研究活動概要

各種の金属元素の機能とその原理を追究するため、金属酵素の活性部位を模倣した金属錯体の合成や蛋白質の反応場を利用した人工金属酵素の開発を行い、それらの性質や反応性を検討している。さらにこの様な生体機能を支える遷移元素を用いた小分子活性化能を有する金属錯体の合成とその性質や反応性も検討している。

まず金属酵素として、好ハロアルカリ硫黄酸化細菌から発見された銅含有酵素であるチオシアン酸デヒドロゲナーゼ (TcDH)に着目し、モデル化合物の構築を行った。TcDHはチオシアン酸イオンを2電子酸化し、シアン酸と硫黄を得る触媒作用がある。その活性中心には三つの銅中心が配置されており、これらの銅中心が協調して水酸化物イオンのチオシアン酸イオンへの求核攻撃を補助し、C-S結合を切断した後、酸化還元反応を経て硫黄を生成するという機構が提案されている。我々は籠型配位子を用いた三核銅錯体を合成して反応モデルの構築を行い、チオシアン酸イオンとの反応において等吸収点を示す多段階の吸収スペクトルの変化と ESR スペクトルの変化を観測することに成功した。一方、大腸菌で組換え体として発現したシトクロム P450 のアポ蛋白質を用い、再構成によってその活性部位のへム鉄の鉄中心を銅に置き換えた人工蛋白質を作製し、各種のスペクトル測定と酸化触媒の反応性の検討も行った。

さらにクロモセンおよびバナドセン部位を有するビスアミド配位子を用いて、還元体の鉄(I)およびコバルト(I)錯体の合成に成功し、そのうちのバナジウム-鉄系(VFe)において窒素錯体が得られることをこれまでに見出していた (下図)。これらの一連のVFe、VCo、CrFe、CrCoの異種金属二核錯体において、結晶構造から得られた異核金属同士の距離が十分に短く、磁性測定と分子軌道計算によって金属間には有意な結合性の相互作用があることが、より総合的に示された。電気化学で相当に負側の電位で可逆な酸化還元波が観測されており、前述の金属間の結合性による電子の非局在化効果は、還元高活性な低原子価状態において反応に適した準安定状態の保持に寄与することが明確になった。これらの一連の異種金属二核錯体の系において、窒素分子の触媒的活性化を行い、アンモニアが生成することを確認し、それらの活性評価も行った。天然のアンモニア合成酵素であるニトロゲナーゼも異種多核の金属活性中心を有しており、以上の様に得られた、第一遷移系列の様々な組み合わせの異種金属間相互作用とその窒素の活性化能の知見は大変興味深い成果である。



## 16. 熱・エントロピー科学研究センター

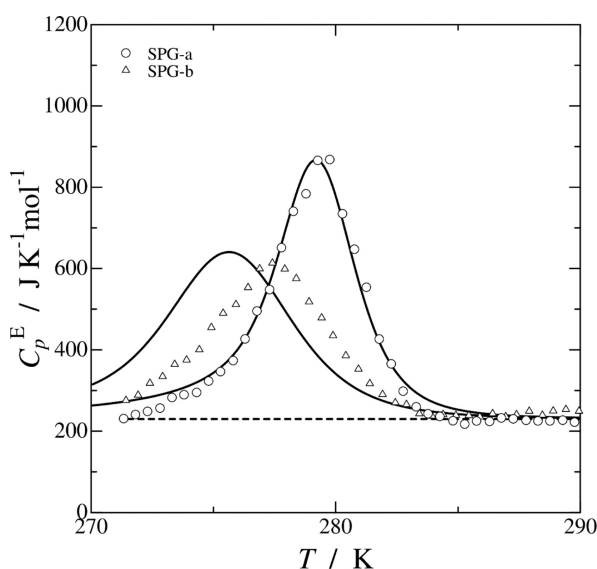
中野 元裕 (教授), 宮崎 裕司 (准教授), 高城 大輔 (助教), Ewa Juszyńska-Gałązka (特任准教授)

### 主な研究テーマ

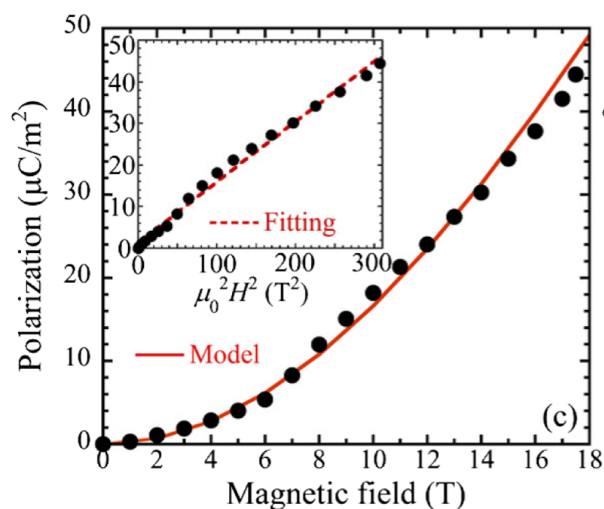
1. 固体表面や固液界面で吸着によって形成される単分子膜の熱力学的挙動と構造、ダイナミクスの研究
2. 水溶液中における電解質および非電解質の水和状態に関する熱力学的研究
3. 分子磁性体の磁氣的挙動、相転移とスピン間相互作用の研究
4. 生体分子や高分子のダイナミクス、水との相互作用に関する熱力学的研究
5. 生命現象の熱力学的アプローチ
6. 化学結合の熱化学的研究

### 研究活動概要

上記研究テーマにつき、実験熱力学的研究を行った。個々の成果については、**阪大化学熱学レポート No. 43 (2022)** で詳細に報告している。



分子量の異なるシゾフィランの水溶液が示す相転移<sup>1</sup>



動的 Jahn-Teller 効果にともなう磁場誘起電気分極<sup>2</sup>

### 参考文献

- (1) Association with Imidazole in the Cooperative Order-Disorder Transition in Aqueous Solution of Schizophyllan, Kazuto Yoshiba, K.; Yasuda, Y.; Christensen, B. E.; Kondo, C.; Miyazaki, Y.; Nakano, M. *Langmuir* **2022**, *38*, 1748–1756.
- (2) Enhancement of the Magnetoelectric Effect Using the Dynamic Jahn-Teller Effect in a Transition-Metal Complex, Yasunao Otsuki, Y.; Kimura, S.; Awaji, S.; Nakano, M. *Phys. Rev. Lett.* **2022**, *128*, 117601.



## 17. 資料先端研究室

上田 貴洋 (教授), 豊田 二郎 (准教授), 宮久保 圭祐 (准教授)

### 主な研究テーマ

1. ナノ空間に生成する凝縮相の物性と分子間相互作用に関する研究
2. ミクロ細孔を用いた分子配列制御による新規物性・機能の探索
3. NMR 法による新しい細孔分析法の開発

### 研究活動概要

#### (1) 多孔性配位高分子 ZIF-8 の嵩高い分子の吸着挙動

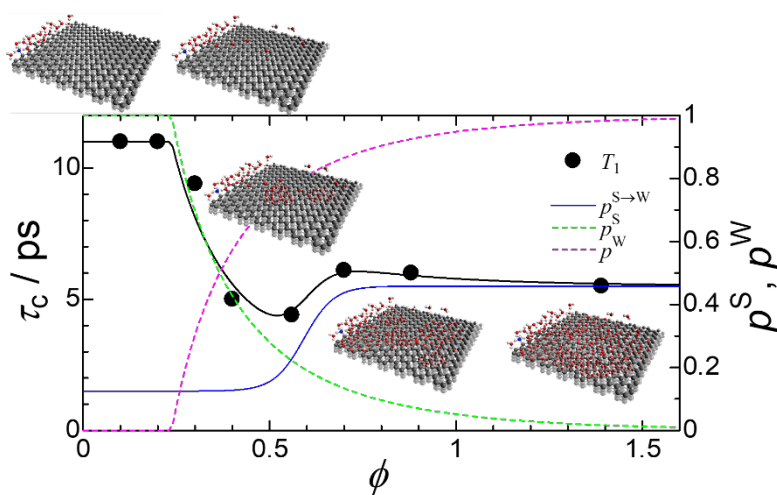
2-メチルイミダゾールアニオン ( $\text{CH}_3\text{Im}^-$ ) と  $\text{Zn}^{2+}$  で構成される多孔性配位高分子 (ZIF-8) は、直径  $11.4\text{\AA}$  のマイクロ孔が 8 つの 6 員環開口部 (直径  $3.4\text{\AA}$ ) によって 3 次元的に連結されたソーダライト構造をもつ。本研究では、2 位の置換基が異なる X-ZIF-8 (X=Me, Cl, Br) について、ベンゼン吸着に対する置換基効果を検討した。その結果、Me-ZIF-8 においてベンゼンの特異的な吸着量の増大がみられ、メチル基とベンゼンとの間に C-H/ $\pi$  相互作用の存在が示唆された。

また、ZIF-8 はベンゼンに対して高い吸着能を示すが、シクロヘキサンはほとんど吸着しない。これらの吸着挙動の違いを明らかにするために、ベンゼンおよび 6 員環脂環式炭化水素の吸着速度を解析した。その結果、ZIF-8 に対する吸着分子の分子断面積と  $\pi$  電子数が活性化エネルギーと前指数因子に影響を与えることを明らかにした。

#### (3) 擬 2 次元疎水性ナノ空間に閉じ込められた水分子の動的挙動

活性炭素繊維 (Activated carbon fiber; ACF) のスリット状マイクロ孔に吸着された重水分子の再配向運動をプローブとして、ACF への重水吸着過程について検討した。重水の回転相関時間 ( $\tau_c$ ) は、 $0.2$  より小さい細孔充填率 ( $\phi$ ) で、ほぼ一定値を示し、細孔表面の酸性官能基と重水の強い水素結合が示唆された。また、 $\phi \sim 0.5$  付近で  $\tau_c$  が極小を示した。拡張ジャンプモデル

による解析の結果、 $\tau_c$  の極小は、運動性の高い重水分子と、水素結合ネットワークに組み込まれた重水分子とがクロスオーバーすることにより生じることがわかった。



### 参考文献

- (1) 八木 椋平, 修士論文, 大阪大学大学院理学研究科化学専攻 (2021 年 3 月)
- (2) 浅田 拓己, 修士論文, 大阪大学大学院理学研究科化学専攻 (2022 年 3 月)

## 18. 同位体化学研究室

吉村 崇 (教授), 二宮和彦 (准教授), 大江一弘 (准教授), 永田光知郎 (助教)

### 主な研究テーマ

1. 強発光性錯体の合成と発光特性の解明
2. 核医学利用のための新しいキレート配位子の開発
3. ミュー粒子を用いた新しい分析法の開発
4. 福島第一原発事故に関連した微量放射性同位元素測定による環境化学研究

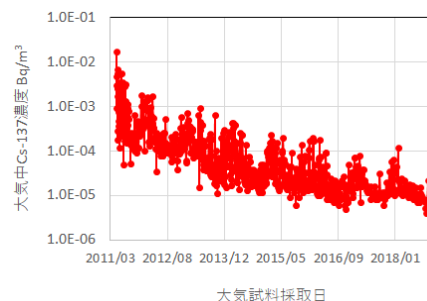
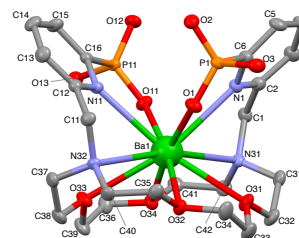
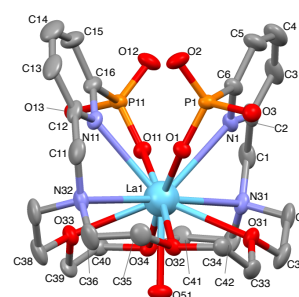
### 研究活動概要

1. レニウムクラスター錯体の基底状態及び励起状態における 1 電子酸化電位が末端のピリジン型配位子の  $pK_a$ 、Hammett 定数、及び末端の塩化物イオンとピリジン型配位子の Lever 電気化学パラメータの総和と 1 次の相関を示すことを明らかにした。このことから、このクラスター錯体に結合している配位子の電子供与能を変えることで、基底状態及び励起状態の酸化電位をコントロールできることを明らかにした。

2. アルファ線核医学治療薬として用いられるラジウム及びアクチニウムと室温で迅速に反応し、安定にキレートする配位子を創製するために、ピリジンホスホン酸アームをもつ 18 員環キレート配位子を合成した。同族でイオン半径が近いバリウム、ランタン錯体を用いて X 線結晶構造分析をおこなったところ、バリウムで 10 配位、ランタンで 11 配位構造と分かった。錯体の安定度定数を算出した。

3. 宇宙観測用に開発された二次元検出器をミュー粒子による元素分析法実験に適用する新たな分析法を開発した。様々な角度で得られた二次元の元素平面分布に、医療診断で利用される三次元画像解析法を応用することで、三次元的な元素分布を再構成する方法論を確立した。

4. 東京電力福島第一原子力発電所の事故後に、福島大学で採取されたエアフィルターの放射能測定を行った。大気中放射性セシウム ( $^{134,137}\text{Cs}$ ) 濃度の長期的な変動を調べ、大気中濃度の半減期、季節変動や大気浮遊塵の粒径による濃度依存を明らかにした。また大気拡散モデルと組み合わせることで、地表からの再浮遊の影響を定量的に議論した。



### 参考文献

- (1) Baba, K.; Nagata, K.; Yajima, T.; Yoshimura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 466-475.
- (2) Watanabe, A.; Kajino, M.; Ninomiya, K.; Nagahashi, Y.; Shinohara, A. *Atoms. Chem. Phys.* **2022**, *22*, 675-692.

## 19. 粒子ビーム化学研究室

岡田 美智雄 (教授)

### 主な研究テーマ

1. 配向および配列分子ビーム法による表面化学反応立体ダイナミクスの解明
2. 大型放射光施設 SPring-8 を利用した X 線光電子分光による表面化学反応過程の解明
3. アスタチンと金属表面の相互作用の理論的解明

### 研究活動概要

1. 図 1 に示すように  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$  および  $\text{Cu}(110)$  表面に量子状態選別した  $\text{O}_2$  分子ビームを入射し、反応性の分子配列依存性や合金化の効果を評価した。その結果、両表面ともに車輪(Cartwheel)形よりもヘリコプター(Helicopter)形で衝突する方が、解離吸着反応性が高いことがわかった。また、Au 合金では分子軸が表面垂直の分子で反応性が抑えられることがわかり、Au 合金化により耐腐食性が生じる要因が解明できた。

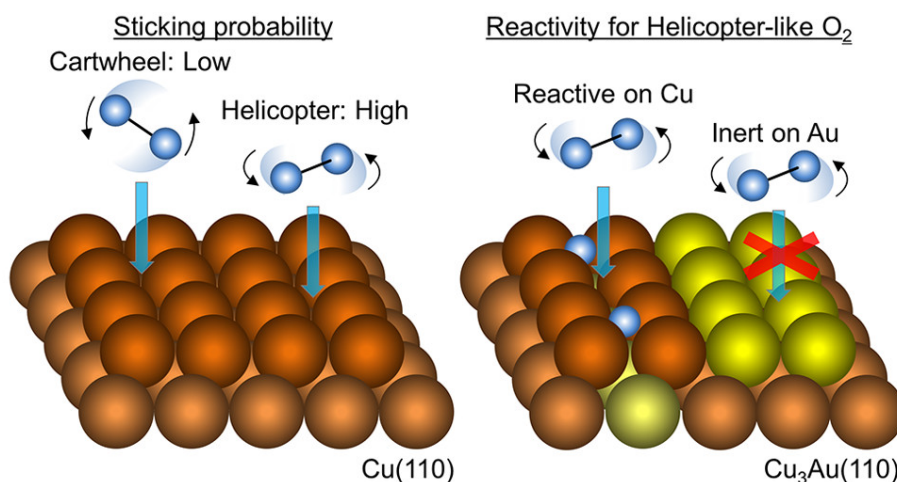


図1. 量子状態制御した酸素分子と銅合金の反応

2. 近年核医学治療において注目されているアスタチン原子と Au 表面の相互作用を第一原理計算により解明する研究を行った。アスタチンは Au 表面上に共有結合的に吸着することがわかり、また形成される吸着構造についても解明できた。さらに吸着への表面ステップの効果やヨウ素原子との違いも解明し、Au ナノ粒子を用いたアスタチン核医学治療に向けた重要な知見を得た。

### 参考文献

- (1) Tsuda, Y.; Gueriba, J.S.; Ueta, H.; Diño, W.A.; Kurahashi, M.; Okada, M. *JACS Au* **2022**, 2, 1839-1847.

## II. 業績リスト

## 原著論文

- O-1**      Orientational Dynamics of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in a Hydrogel: Observation by Magnetic Linear Dichroism under Oscillating Field.  
Suwa, M.; Uotani, A.; Tojo, Y.; Onodera, R.; Tsukahara, S. *Langmuir* **2022**, *38*, 9708-9719.
- O-2**      Probing the solvation of the  $\alpha$ -helix with extended amide III bands in Raman optical activity.  
Yamamoto, S.; Kimura, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 3191-3199.
- O-3**      Coprecipitation with Samarium Hydroxide Using Multitracer Produced through Neutron-Induced Fission of  $^{235}\text{U}$  toward Chemical Study of Heavy Elements.  
Kasamatsu, Y.; Nagase, M.; Ninomiya, H.; Watanabe, E.; Shigekawa, Y.; Kondo, N.; Takamiya, K.; Ohtsuki, T.; Shiohara, N.; Shinohara, A. *Appl. Radiat. Isot.* **2022**, *179*, 110006, 1-6.
- O-4**      Anion-Exchange Experiment of Zr, Hf, and Th in  $\text{HNO}_3$  and Quantum Chemical Study on the Nitrate Complexes toward Chemical Research on Element 104, Rf.  
Watanabe, E.; Kasamatsu, Y.; Yokokita, T.; Hayami, S.; Konai, K.; Ninomiya, H.; Kondo, N.; Shigekawa, Y.; Haba, H.; Kitagawa, Y.; Nakano, M.; Shinohara, A. *Solv. Extr. Ion Exch.* **2022**, *40*, 590-605.
- O-5**      Application of a Novel Gas Phase Synthesis Approach to Carbonyl Complexes of Accelerator-Produced 5d Transition Metals.  
Götz, M.; Yakuchev, A.; Götz, S.; Di Nitto, A.; Düllmann, C. E.; Asai, M.; Kindler, B.; Krier, J.; Lommel, B.; Nagame, Y.; Sato, T. K.; Suzuki, H.; Tomitsuka, T.; Tokoi, K.; Toyoshima, A.; Tsukada, K. *Radiochim. Acta* **2022**, *110*, 75-86.
- O-6**      Magnetic interaction of photoexcited terbium–porphyrin complexes with non-aromatic ligands having different symmetries.  
Adi, L. C.; Santria, A.; Ishikawa, N. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6186-6196.
- O-7**      Inclusion of cyclodextrins in a metallosupramolecular framework via structural transformations.  
Somsri, S.; Kuwamura, N.; Kojima, T.; Yoshinari, N.; Rujiwatra,

R.; Konno, T. *CrystEngComm* **2022**, *24*, 33-37.

- O-8** Unsymmetrical PEG-substituted tris(triazolyl)amines as bi-functional surfactants for copper-catalyzed aerobic oxidation of alcohols in water.  
Nakarajouyphon, V.; Bunchuay, T.; Yoshinari, N.; Konno, T.; Sangtrirutnugul, P. *New. J. Chem.* **2022**, *46*, 6009-6017.
- O-9** Serendipitous formation of oxygen-bridged  $\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ ) double cubanes showing electrocatalytic water oxidation.  
San Esteban, A. C.; Kuwamura, N.; Yoshinari, N.; Konno, T. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4192-4195.
- O-10** Role of the Anion Layer Polarity in Organic Conductors 2D Interactive Spin Ladder System,  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2\text{XC}_2\text{H}_4\text{SO}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  and  $\text{Br}$ ).  
Akutsu, H.; Uruichi, M.; Imajo, S.; Kindo, K.; Nakazawa, Y.; Turner, S. S. *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 16522-16528.
- O-11** A 2D Interactive Spin Ladder System,  $\delta'$ -(BEDT-TTF) $_2\text{ClC}_2\text{H}_4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
Akutsu, H.; Turner, S. S.; Nakazawa, Y. *Crys. Growth Des.*, **2022**, *22*, 5143-5147.
- O-12** Enhancements of Superconductivity and Insulating Electrical Resistivity under the Same Uniaxial Strain in a Molecular Conductor.  
Okii, Y.; Yamamoto, T.; Naito, T.; Konishi, K.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2022**, *91*, 034707, 1-9.
- O-13** Isostructural Molecular conductors from bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene with tris(oxalato)gallate and tris(oxalato)iridate.  
Blundell, T. J.; Morrill, A.; Rusbridge, E. K.; Quibell, L.; Oakes, J.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y.; Imajo, S.; Kadoya, T.; Yamada, J.; Coles, S. J.; Christensen, J.; Martin, L. *Mat. Adv.*, **2022**, *3*, 4724-4735.
- O-14** Enantiopure and racemic radical-cation salts of  $\text{B}(\text{mandelate})_2^-$  and  $\text{B}(2\text{-chloromandelate})_2^-$  anions with BEDT-TTF.  
Blundell, T. J.; Lopez, J. R.; Sneade, K.; Wallis, J. D.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y.; Coles, S. J.; Wilson, C.; Martin, L. *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 4843-4852.

- O-15** Systematic study on thermal conductivity of organic triangular lattice systems  $\beta'$ -X[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.  
Nomoto, T.; Yamashita, S.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y.; Kato, R. *Phys. Rev. B*, **2022**, *105*, 245133, 1-7.
- O-16** Persistence of fermionic spin excitations through a genuine Mott transition in  $\kappa$ -type organics.  
Imajo, S.; Kato, N.; Marckwardt, R. J.; Yesil, E.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y. *Phys. Rev. B*, **2022**, *105*, 125130, 1-7.
- O-17** Thermodynamic measurements of doped dimer-Mott organic superconductor under pressure.  
Matsumura, Y.; Yamashita, S.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y. *Low temp. Phys.*, **2022**, *48*, 51-56.
- O-18** Electronic Heat Capacity and Lattice Softening of Partially Deuterated Compounds of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br.  
Matsumura, Y.; Imajo, S.; Yamashita, S.; Akutsu, H.; Nakazawa, Y. *Crystals*, **2022**, *12*, 2, 1-12.
- O-19** Melamine-induced synthesis of a structurally perfect kagome antiferromagnet.  
Shen, Y.; Sugimoto, K.; Yamashita, S.; Yoshida, T.; Nakazawa, Y.; Breedlove, B. K.; Zhang, H. T.; Yamashita, M. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3763-3766.
- O-20** An Organic Quantum Spin Liquid with Triangular Lattice: Spinon Fermi Surface and Scaling Behavior.  
Kusamoto, T.; Ohde, C.; Sugiura, S.; Yamashita, S.; Matsuoka, R.; Terashima, T.; Nakazawa, Y.; Nishihara, H.; Uji, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 306–313.
- O-21** Light Emission from M-Type Enantiomer of 2,13-bis(hydroxymethyl)[7]-thiaheterohelicene Molecules Adsorbed on Au(111) and C-60/Au(111) Surfaces Investigated by STM-LE.  
Krukowski, P.; Hattori, T.; Akai-Kasaya, M.; Saito, A.; Osuga, H.; Kuwahara, Y. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 15399.
- O-22** Holmes: A hardware-oriented optimizer using logarithms.  
Yamagishi Y.; Kaneko T.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *IEICE Transactions on Information and Systems*, **2022**, *E105-D*, 2040-2047.

- O-23** Self-assembly of heterogeneous bilayers stratified by Au-S and hydrogen bonds on Au(111).  
Muneyasu R.; Yamada T.; Akai-Kasaya M.; Kato H. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 22222-22230.
- O-24** A 1-Msps 500-node FORCE learning accelerator for reservoir computing.  
Yoshida K.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *J. Signal Process.* **2022**, *26*, 103-106.
- O-25** Heuristic model for configurable polymer wire synaptic devices.  
Amemiya Y.; Ali E.J., Hagiwara N.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *Nonlinear Theory Appl.* **2022**, *E13-N*, 379-384.
- O-26** Noise sensitivity of physical reservoir computing in a ring array of atomic switches.  
Kubota H.; Hasegawa T.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *Nonlinear Theory Appl.* **2022**, *E13-N*, 373-378.
- O-27** Digital implementation of a multilayer perceptron based on stochastic computing with online learning function.  
Sasaki Y.; Muramatsu S.; Nishida K.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *Nonlinear Theory Appl.* **2022**, *E13-N*, 324-329.
- O-28** Behavioral model of molecular gap-type atomic switches and its SPICE integration.  
Kubota H.; Hasegawa T.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *Circuits and Systems* **2022**, *13*, 1-12.
- O-29** Smart hardware architecture with random weight elimination and weight balancing algorithms.  
Ali E.J.; Amemiya Y.; Akai-Kasaya M.; Asai T. *Nonlinear Theory Appl.* **2022**, *E13-N*, 336-342.
- O-30** Performance of reservoir computing in a random network of single-walled carbon nanotubes complexed with polyoxometalate.  
Akai-Kasaya M.; Takeshima Y.; Kan S.; Nakajima K.; Oya T.; Asai T. *Neuromorph. Comput. Eng.* **2022**, *2*, 014003, 1-10.
- O-31** Diradical Characters of s-Indaceno[1,2,3-cd;5,6,7-c'd']Diphenalene with and without Interaction with MgO(001).  
Tada, K.; Ozaki, H.; Fujimaru, K.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Okumura, M. *e-Journal of Surf. Sci. and Nanotech.*, **2022**, *22*, 59-



- O-32** Variation in spin contamination and diradical character with distance between a singlet biradical molecule and surface.  
Fujimaru, K.; Tada, K.; Ozaki, H.; Okumura, M.; Tanaka, S. *Surf. Interfaces*, **2022**, 33, 102206, 1-13.
- O-33** Geometric, electronic and spin structures of the CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub> catalyst for water oxidation in oxygen-evolving photosystem II. Interplay between experiments and theoretical computations.  
Yamaguchi, K.; Shoji, M.; Isobe, H.; Kawakami, T.; Miyagawa, K.; Suga, M.; Akita, F.; Shen, J-R. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 471, 214742, 1-33.
- O-34** Observation of thermodynamics originating from a mixed-spin ferromagnetic chain.  
Yamaguchi, H.; Furuya, S.C.; Morita, S.; Simono, S.; Kawakami, T.; Kusanose, Y.; Shimura, Y.; Nakano, K.; Hosokoshi, Y. *Phys. Rev. B*, **2022**, 106, 100404, 1-5.
- O-35** Elucidation of a multiple S<sub>3</sub> intermediates model for water oxidation in the oxygen evolving complex of photosystem II. Calcium-assisted concerted O-O bond formation.  
Yamaguchi, K.; Miyagawa, K.; Shoji, M.; Isobe, H.; Kawakami, T. *Chem. Phys. Lett.*, **2022**, 806, 140042, 1-12.
- O-36** Relative energies among S<sub>3</sub> intermediates in the photosystem II revealed by DLPNO coupled cluster and hybrid DFT calculations. Possible pathways of water insertion in the S<sub>2</sub> to S<sub>3</sub> transition.  
Miyagawa, K.; Shoji, M.; Isobe, H.; Kawakami, T.; Nakajima, T.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.*, **2022**, 793, 139439, 1-12.
- O-37** Relative energies among proton-shifted S<sub>2</sub> isomers in the photosystem II revealed by DLPNO coupled cluster and hybrid DFT calculations. Proton transfer coupled spin transitions of the CaMn<sub>4</sub>O<sub>x</sub> cluster in OEC of PSII.  
Miyagawa, K.; Shoji, M.; Isobe, H.; Kawakami, T.; Nakajima, T.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.*, **2022**, 790, 139357, 1-11.
- O-38** Shape-Dependent Conduction Regime in Self-Doped Polyaniline.  
Bao, J.; Otsuka, Y.; Ohoyama, H.; Matsumoto, T. *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126, 8029–8036.

- O-39** Change in surface properties of hemoglobin induced by heme reaction with O<sub>2</sub> and CO.  
Maehira, A.; Che, D.-C.; Matsumoto, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2022**, *61*, 075003, 1-5.
- O-40** Time-dependent measurement of plasmon-induced charge separation on a gold nanoparticle/TiO<sub>2</sub> interface by electrostatic force microscopy.  
Misaka, T.; Ohoyama, H.; Matsumoto, T. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 16678, 1-7.
- O-41** Band Engineering-Tuned Localized Surface Plasmon Resonance in Diverse-Phased Cu<sub>2-x</sub>SySe<sub>1-y</sub> Nanocrystals.  
Li, H.; Shibuta, M.; Yamada, T.; Hojo, H.; Kato, H. S.; Teranishi, T.; Sakamoto, M. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 8107-8112.
- O-42** Impact of molecular distribution on unoccupied image potential states of PbPc/HOPG surfaces.  
Kawakita, N.; Yamada, T.; Munakata, T. *Chem. Phys. Lett.* **2022**, *799*, 139625, 1-6.
- O-43** Formation and Structural Characterization of Two-dimensional Wetting Water Layer on Graphite (0001).  
Yamada, T.; Tawa, T.; Murase, N.; Kato, H. S. *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 074702, 1-7.
- O-44** Conformer Selection by Electrostatic Hexapoles: A Theoretical Study on 1-Chloroethanol and 2-Chloroethanol.  
Caglioti, C.; Nakamura, M.; Che, D.-C.; Tsai, P.-Y.; Palazzetti, F. *Symmetry* **2022**, *14*, 317, 1-17.
- O-45** Photodissociation Dynamics of CF<sub>2</sub>ClCHFI Using Slice Imaging Combined with a Hexapole-Oriented Molecular Beam.  
Kawamata, H.; Che, D.-C.\*; Nakamura, M.; Kasai, T. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 8844–8850.
- O-46** High Suitability of Tryptophan Residues as a Spectroscopic Thermometer for Local Temperature in Proteins under Nonequilibrium Conditions.  
Yamashita, S.; Mizuno, M.; Mizutani, Y. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 075101.
- O-47** Contact-Mediated Retinal–Opsin Coupling Enables Proton Pumping

- in *Gloeobacter* Rhodopsin.  
Shionoya, T.; Mizuno, M.; Kandori, H.; Mizutani, Y. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 7857-7869.
- O-48** *Cis-Trans* Reisomerization Precedes Reprotonation of the Retinal Chromophore in the Photocycle of Schizorhodopsin 4.  
Hayashi, K.; Mizuno, M.; Kandori, H.; Mizutani, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203149, 1-5.
- O-49** Dependence of Vibrational Energy Transfer on Distance in a Four-Helix Bundle Protein: Equidistant Increments with the Periodicity of  $\alpha$  Helices.  
Yamashita, S.; Mizuno, M.; Takemura, K.; Kitao, A.; Mizutani, Y. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 3283-3290.
- O-50** Origin of a Double-Band Feature in the Ethylenic C=C Stretching Modes of the Retinal Chromophore in Heliorhodopsins.  
Urui, T.; Das, I.; Mizuno, M.; Sheves, M.; Mizutani, Y. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 8680-8688.
- O-51** Control of Photoinduced Electron Transfer Using Complex Formation of Water-Soluble Porphyrin and Polyvinylpyrrolidone.  
Cao, Y.; Takasaki, T.; Yamashita, S.; Mizutani, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Polymers* **2022**, *14*, 1191, 1-9.
- O-52** Mechanism and Kinetics of Fluorescence Quenching of Fluorene-Endcapped Butatriene: A Microspectroscopic Study of the Discrete State Constructed in Microcrystals.  
Hirao, Y.; Ihara, K.; Ishibashi, Y.; Tiu, E. G.; Asahi, T.; Kubo, T. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 1196-1203.
- O-53** 1,2,3-Tri(9-anthryl)benzene: Photophysical Properties and Solid-State Intermolecular Interactions of Radially Arranged, Congested Aromatic  $\pi$ -Planes.  
Nishiuchi, T.; Sotome, H.; Shimizu, K.; Miyasaka, H.; Kubo, T. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104245, 1-8.
- O-54** A strong hydride donating, acid stable and reusable 1,4-dihydropyridine for selective aldimine and aldehyde reductions.  
Hirao, Y.; Eto, H.; Teraoka, M.; Kubo, T. *Org. Bio. Chem.* **2022**, *20*, 1671-1679.
- O-55** Molecular and Spin Structures of a Through-Space Conjugated

Triradical System.

Kodama, T.; Aoba, M.; Hirao, Y.; Rivero, S. M.; Casado, J.; Kubo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200688, 1-7.

- O-56** Synthesis of  $\pi$ -Extended Thiele's and Chichibabin's Hydrocarbons and Effect of the  $\pi$ -Congestion on Conformations and Electronic States.  
Nishiuchi, T.; Aibara, S.; Sato, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7479-7488.
- O-57** Sterically Frustrated Aromatic Enes with Various Colors Originating from Multiple Folded and Twisted Conformations in Crystal Polymorphs.  
Nishiuchi, T.; Aibara, S.; Yamakado, T.; Kimura, R.; Saito, S.; Sato, H.; Kubo, T. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200286, 1-9.
- O-58** Tunable Solid-State Thermochromism: Alkyl Chain Length-Dependent Conformational Isomerization of BIANTHRONES.  
Hirao, Y.; Hamamoto, Y.; Kubo, T. *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200121, 1-6.
- O-59** Synergistic Enhancement of Hydrogen-Bonding and Charge-Transfer Interactions in a Crystal of an Anthranol–Acridine Dyad Comprised of a Hydrogen-Bonded Chain Aggregate.  
Hirao, Y.; Isobe, H.; Hosoi, K.; Kubo, T. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 10940-10946.
- O-60** Synthesis, Properties, and Intermolecular Interactions in the Solid States of  $\pi$ -Congested X-Shaped 1,2,4,5-Tetra(9-anthryl)benzenes.  
Nishiuchi, T.; Takeuchi, S.; Makihara, Y.; Kimura, R.; Saito, S.; Sato, H.; Kubo, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1591-1599.
- O-61** Synthesis, properties and chemical modification of a persistent triisopropylsilylethynyl substituted tri(9-anthryl)methyl radical.  
Nishiuchi, T.; Ishii, D.; Aibara, S.; Sato, H.; Kubo, T. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3306-3309.
- O-62**  $20\pi$  antiaromatic isophlorins without metallation or core modification.  
Sugimura, H.; Nakajima, K.; Yamashita, K.; Ogawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200747, 1-6.
- O-63** Modulating Room-Temperature Phosphorescence-To-Phosphorescence Mechanochromism by Halogen Exchange.

Takewaki, Y.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Front. Chem.* **2022**, *8*, 812593, 1-9.

- O-64** Substrate Study for Dihydroxyboryl Astatine Substitution Reaction with Fibroblast Activation Protein Inhibitor (FAPi).  
Aso, A.; Kaneda-Nakashima, K.; Nabetani, H.; Kadonaga, Y.; Shirakami, Y.; Watabe, T.; Yoshiya, T.; Mochizuki, M.; Koshino, Y.; Ooe, K.; Kawakami, A.; Jinno, N.; Toyoshima, A.; Haba, H.; Wang, Y.; Cardinale, J.; Giesel, F. L.; Shimoyama, A.; Fukase, K. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 1091-1094.
- O-65** Precise immunological evaluation rationalizes the design of a self-adjuvanting vaccine composed of glycan antigen, TLR1/2 ligand, and T-helper cell epitope.  
Chang, T.-C.; Manabe, Y.; Ito, K.; Yamamoto, R.; Kabayama, K.; Ohshima, S.; Kametani, Y.; Fujimoto, Y.; Lin, C.-C.; Fukase, K. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 18985-18993.
- O-66** Limonoids with anti-inflammatory activity: A review.  
Hilmayanti, E.; Nurlelasari; Supratman, U.; Kabayama, K.; Shimoyama, A.; Fukase, K. *Phytochemistry* **2022**, *204*, 113469.
- O-67** Astatine-211-Labeled Gold Nanoparticles for Targeted Alpha-Particle Therapy via Intravenous Injection.  
Huang, X.; Kaneda-Nakashima, K.; Kadonaga, Y.; Kabayama, K.; Shimoyama, A.; Ooe, K.; Kato, H.; Toyoshima, A.; Shinohara, A.; Haba, H.; Wang, Y.; Fukase, K. *Pharmaceutics* **2022**, *14*, 2705, 1-14.
- O-68** Revisiting Glycosylations Using Glycosyl Fluoride by  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ : Activation of Disarmed Glycosyl Fluorides with High Catalytic Turnover.  
Manabe, Y.; Matsumoto, T.; Ikinaga, Y.; Tsutsui, Y.; Sasaya, S.; Kadonaga, Y.; Konishi, A.; Yasuda, M.; Uto, T.; Dai, C.; Yano, K.; Shimoyama, A.; Matsuda, A.; Fukase, K. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6-10.
- O-69** A non-carboxylating pentose bisphosphate pathway in halophilic archaea.  
Sato, T.; Utashima, S.; Yoshii, Y.; Hirata, K.; Kanda, S.; Onoda, Y.; Jin, J.-q.; Xiao, S.; Minami, R.; Fukushima, H.; Noguchi, A.; Manabe, Y.; Fukase, K.; Atomi, H. *Commun. Biol.* **2022**, *5*, 1290, 1-13.

- O-70** Synthesis of Cage-Shaped Borates Bearing Pyrenylmethyl Groups: Efficient Lewis Acid Catalyst for Photoactivated Glycosylations Driven by Intramolecular Excimer Formation.  
Tsutsui, Y.; Tanaka, D.; Manabe, Y.; Ikinaga, Y.; Yano, K.; Fukase, K.; Konishi, A.; Yasuda, M., *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202284, 1-6.
- O-71** Mechanistic Studies for the Rational Design of Multivalent Glycodendrimers.  
Manabe, Y.; Tsutsui, M.; Hirao, K.; Kobayashi, R.; Inaba, H.; Matsuura, K.; Yoshidome, D.; Kabayama, K.; Fukase, K.; Tsutsui, Y.; Tanaka, D. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201848, 1-6.
- O-72** Semisynthesis of a homogeneous glycoprotein using chemical transformation of peptides to thioester surrogates.  
Okamoto, R.; Iritani, K.; Amazaki, Y.; Zhao, D.; Chandrashekar, C.; Maki, Y.; Kanemitsu, Y.; Kaino, T.; Kajihara, Y. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 114-124.
- O-73** Optimization of Semisynthetic Approach for Glycosyl Interferon- $\beta$ -polypeptide by Utilizing Bacterial Protein Expression and Chemical Modification.  
Chong, Y.-K.; Chandrashekar, C.; Zhao, D.; Maki, Y.; Okamoto, R.; Kajihara, Y. *Org. Biol. Chem.* **2022**, *20*, 1907-1915.
- O-74** Design and Synthesis of Glycosylated Cholera Toxin B-Subunit as a Tracer of Glycoprotein Trafficking in Organelles of Living Cells.  
Maki, Y.; Kawata, K.; Liu, Y.; Goo, K.-Y.; Okamoto, R.; Kajihara, Y.; Satoh, A. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201253, 1-6.
- O-75** Isolation and characterization of high-mannose type glycans containing five or six mannose residues from hen egg yolk.  
Maki, Y.; Otani, Y.; Okamoto, R.; Kajihara, Y. *Carbohydr. Res.* **2022**, *521*, 108680.
- O-76** Effect of cholesterol on the lactosylceramide domains in phospholipid bilayers.  
Hanashima, S.; Ikeda, R.; Matsubara, Y.; Yasuda, T.; Tsuchikawa, T.; Slotte, J. P.; Murata, M. *Biophys. J.* **2022**, *121*, 1143-1155.
- O-77** Depth-dependent segmental melting of the sphingomyelin alkyl chain

in lipid bilayers.

Tsuchikawa, H.; Monji, M.; Umegawa, Y.; Yasuda, T.; Slotte, J. P.; Murata, M. *Langmuir* **2022**, *38*, 5515–5524.

- O-78** Amphotericin B assembles into seven-molecule ion channels: An NMR and molecular dynamics study.  
Umegawa, Y.; Yamamoto, T.; Dixit, M.; Funahashi, K.; Seo, S.; Nakagawa, Y.; Suzuki, T.; Matsuoka, S.; Tsuchikawa, H.; Hanashima, S.; Oishi, T.; Matsumori, N.; Shinoda, W.; Murata, M. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabo2658, 1-10.
- O-79** LnDOTA-d<sub>8</sub>, a versatile chemical shift thermometer for <sup>2</sup>H solid-state NMR.  
Umegawa, Y.; Shimonishi, T.; Tsuchikawa, H.; Murata, M. *Magn. Reson. Chem.* **2022**, *60*, 1005-1013.
- O-80** Lipid chain-driven interaction of a lipidated Src-family kinase Lyn with the bilayer membrane.  
Hanashima, S.; Mito, K.; Umegawa, Y.; Murata, M.; Hojo, H. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 6436-6444.
- O-81** Behavior of triterpenoid saponin Ginsenoside Rh2 in ordered and disordered phases in model membranes consisting of sphingomyelin, phosphatidylcholine, and cholesterol.  
Garza, D. L.; Hanashima, S.; Umegawa, Y.; Murata, M.; Kinoshita, M.; Matsumori, N.; Greimel, P. *Langmuir* **2022**, *38*, 10478-10491.
- O-82** Distinctive Aspects in Aquation, Proton-Coupled Redox, and Photoisomerization Reactions between Geometric Isomers of Mononuclear Ruthenium Complexes with a Large- $\pi$ -Conjugated Tetradentate Ligand.  
Tsubonouchi, Y.; Watanabe, T.; Yoshida, K.; Watabe, S.; Inaba, K.; Hirahara, M.; Hatanaka, T.; Funahashi, Y.; Chandra, D.; Hoshino, N.; Zahran, Z. N.; Yagi M. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13956-13967.
- O-83** A Supramolecular Aluminium-based Molecular Catalyst for Water Oxidation into H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Saline Water.  
Mathew, S.; Sebastian, A.; Kuttassery, F.; Yamauchi, Y.; Isobe, T.; Hatanaka, T.; Funahashi, Y.; Tachibana, H.; Inoue, H. *Sustain. Energy Fuels* **2022**, *6*, 4256-4264.

- O-84** Association with Imidazole in the Cooperative Order-Disorder Transition in Aqueous Solution of Schizophyllan.  
Yoshiba, K.; Yasuda, Y.; Christensen, B. E.; Kondo, C.; Miyazaki, Y.; Nakano, M. *Langmuir* **2022**, *38*(5), 1748–1756.
- O-85** Scanning Probe Analysis of Twisted Graphene Grown on a Graphene/Silicon Carbide Template.  
Yao, Y.; Negishi, R.; Takajo, D.; Takamura, M.; Taniyasu, Y.; Kobayashi, Y. *Nanotechnology* **2022**, *33*(15), 155603, 1–8.
- O-86** Enhancement of the Magnetoelectric Effect Using the Dynamic Jahn-Teller Effect in a Transition-Metal Complex.  
Otsuki, Y.; Kimura, S.; Awaji, S.; Nakano, M. *Phys. Rev. Lett.* **2022**, *128*(11), 117601, 1–6.
- O-87** 天然ゴムの力学熱量効果の高分解能測定  
松尾隆祐, 鈴木 晴, 高城大輔, *日本ゴム協会誌* **2022**, *95*(7), 212–218.
- O-88** Formation of amorphous and quasi-two-dimensional microcrystalline structures of CO<sub>2</sub> in activated carbon pores at low temperatures.  
Carolina Cons Bacilla, A.; Futamura, R.; Sugiyama, Y.; Ueda, T.; Iiyama, T. *Carbon*, **2022**, *193*, 88-97.
- O-89** Synthesis, Structures, and Equilibrium Reactions of La(III) and Ba(II) Complexes with Pyridine Phosphonate Pendant Arms on a Diaza-18-crown-6 Ether.  
Baba, K.; Nagata, K.; Yajima, T.; Yoshimura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 466-475.
- O-90** Non-destructive 3D Imaging Method Using Muonic X-rays and a CdTe Double-Sided Strip Detector.  
Chiu, I.-H.; Takeda, S.; Kajino, M.; Shinohara, A.; Katsuragawa, M.; Nagasawa, S.; Tamaru, R.; Yabu, G.; Takahashi, T.; Watanabe, S.; Takeshita, S.; Miyake, Y.; Ninomiya, K. *Sci. Rep.*, **2022**, *12*, 5261, 1-9.
- O-91** Negative Muon Spin Rotation and Relaxation Study on Battery Anode Material, Spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>  
Umegaki, I.; Ohishi, K.; Nakano, T.; Nishimura, S.; Takeshita, S.; Koda, A.; Ninomiya, K.; Kubo, M. K.; Sugiyama, J. *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 10506-10514.



- O-92** Eight-Year Variations in Atmospheric Radiocesium in Fukushima City.  
Watanabe, A.; Kajino, M.; Ninomiya, K.; Nagahashi, Y.; Shinohara, A. *Atoms. Chem. Phys.* **2022**, *22*, 675-692.
- O-93** Tuning the Ground- and Excited-State Redox Potentials of Octahedral Hexanuclear Rhenium(III) Complexes by the Combination of Terminal Halide and *N*-Heteroaromatic Ligands.  
Yoshimura, T.; Nishizawa, H.; Nagata, K.; Ito, A.; Sakuda, E.; Ishizaka, S.; Kitamura, N., Shinohara, A. *ACS Omega*, **2022**, *7*, 26965-26982.
- O-94** Comparison of the Therapeutic Effects of [<sup>211</sup>At]NaAt and [<sup>131</sup>I]NaI in an NIS-Expressing Thyroid Cancer Mouse Model.  
Watabe, T.; Liu, Y.; Kaneda-Nakashima, K.; Sato, T.; Shirakami, Y.; Ooe, K.; Toyoshima, A.; Shimosegawa, E.; Wang, Y. Haba, H. Nakano, T.; Shinohara, A.; Hatazawa, J. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 9434, 1-11.
- O-95** Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy Measurements and ab initio Molecular Dynamics Simulations Reveal the Hydration Structure of the Radium(II) Ion.  
Yamaguchi, A.; Nagata, K.; Kobayashi, K.; Tanaka, K.; Kobayashi, T.; Tanida, H.; Shimojo, K.; Sekiguchi, T.; Kaneta, Y.; Matsuda, S.; Yokoyama, K.; Yaita, T.; Yoshimura, T.; Okumura, M.; Takahashi, Y. *iScience*, **2022**, *25*, 104763, 1-12.
- O-96** Non-Destructive Composition Identification for Mixtures of Iron Compounds Using a Chemical Environmental Effect on a Muon Capture Process.  
Ninomiya, K.; Kajino, M.; Nambu, A.; Inagaki, M.; Kudo, T.; Sato, A.; Terada, K.; Shinohara, A.; Tomono, D.; Kawashima, Y.; Sakai, Y.; Takayama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1769-1774.
- O-97** Targeted  $\alpha$ -Therapy Using Astatine (<sup>211</sup>At)-labeled PSMA1, 5, and 6: A Preclinical Evaluation As a Novel Compound.  
Watabe, T.; Kaneda-Nakashima, K.; Shirakami, Y.; Kadonaga, Y.; Ooe, K.; Wang, Y.; Haba, H.; Toyoshima, A.; Cardinale, J.; Giesel, F.; Tomiyama, N.; Fukase, K. *Eur. J. Nucl. Mol. Imaging* **2022**, *50*, 849-858.
- O-98** Effect to Therapy of Sodium-Iodine Symporter Expression by Alpha-

Ray Therapeutic Agent via Sodium/Iodine Symporter.  
Kaneda-Nakashima, K.; Shirakami, Y.; Watabe, T.; Ooe, K.;  
Yoshimura, T.; Toyoshima, A.; Wang, Y.; Haba, H.; Fukase, K.  
*Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 15509.

**O-99** Mathematical Model for Evaluation of Tumor Response in Targeted Radionuclide Therapy with  $^{211}\text{At}$  Using Implanted Mouse Tumor.  
Yonekura, Y.; Toki, H.; Watabe, T.; Kaneda-Nakashima, K.;  
Shirakami, Y.; Ooe, K.; Toyoshima, Nakajima, H.; Tomiyama,  
N.; Bando, M. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 15966.

**O-100** Probing Copper and Copper-Gold Alloy Surfaces with Space-Quantized Oxygen Molecular Beam.  
Tsuda, Y.; Gueriba, J.S.; Ueta, H.; Diño, W.A.; Kurahashi, M.;  
Okada, M. *JACS Au* **2022**, *2*, 1839-1847.

## 総説

- R-1** 結晶格子内の水が媒介するカリウム超イオン伝導  
吉成信人, *熱測定* **2022**, *49*, 67-71.
- R-2** 表面ジラジカル性の解析技術の開発と表面吸着効果の理論検討  
多田幸平, 尾崎弘幸, 藤丸航志, 北河康隆, 川上貴資, 奥村光隆, 田中真悟, *表面と真空* **2022**, *65*, 394-399.
- R-3** 化学反応における対称性の破れの理論 (12) : 光合成水分解反応中間体の結合クラスター(DLPNO Coupled-Cluster (CC) SD(T0))計算  
山口兆, 宮川晃一, 庄司光男, 磯部寛, 川上貴資, 中嶋隆人, *豊田研究報告* **2022**, *75* 107-128.
- R-4** マテリアル知能による情報処理—神経型機能を有する分子ネットワーク  
松本卓也, *IEICE Technical Report SDM2022-5*, **2022**, OME2-22-5, 21-26.
- R-5** 走査プローブ生体分子イメージングにおけるデータ駆動型解析  
松本卓也, 村上怜子, 大塚洋一, *表面と真空* **2022**, *65* (1), 15-20.
- R-6** Time-resolved spectroscopic mapping of vibrational energy flow in proteins: Understanding thermal diffusion at the nanoscale.  
Mizutani, Y.; Mizuno, M. *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 240901, 1-16.
- R-7** LYTAC: Membrane/Extracellular Protein Degradation.  
Manabe, Y. *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2022**, *34*, E35-E36.
- R-8** Development of Adjuvants Based on Parasitic and Symbiotic Bacterial Lipid A.  
Shimoyama, A. *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2022**, *34*, E101-E105.
- R-9** 液—液相分離を利用したタンパク質の細胞内送達  
真鍋良幸. *ファルマシア* **2022**, *58*, 603-603.

- R-10** Synthesis of homogeneous glycoproteins with diverse N-glycans.  
Nomura, K.; Liu, Y.; Kajihara, Y. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **2022**, *81*, 57-93.
- R-11** Molecular substructure of the liquid-ordered phase formed by sphingomyelin and cholesterol: Sphingomyelin clusters forming nano-subdomains are a characteristic feature.  
Murata, M.; Matsumori, N.; Kinoshita, M.; London, E. *Biophys. Rev.* **2022**, *14*, 655–678.
- R-12** Experimental and theoretical investigations into the mechanism of interactions between membrane-bound fatty acids and FABPs: A model system to investigate the behavior of lipid acyl chains in contact with proteins.  
Sugiyama, S.; Matsuoka, D.; Hara, T.; Sonoyama, M.; Matsuoka, S.; Murata, M. *Chem. Phys. Lipids* **2022**, *247*, 105227.

## 出版物

- B-1** 水素を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス 第3.5節 プロトン-電子相関分子性結晶および二分子膜  
森初果、加藤浩之、共立出版 **2022**, 92-101.
- B-2** Chemical Reaction Kinetics and Dynamics Re-Considered.  
Kasai, T.; Lin, K.-C.; Tsai, P.-Y.; Nakamura, M.; Che, D.-C.; Palazzetti, F.; Muthiah, B. In *Quantum Science*. Ohnishi, T. Eds; Springer, **2022**, pp. 67-156.
- B-3** FTIR and Raman Spectroscopy of Rhodopsins.  
Kandori, H.; Mizutani, Y. In *Rhodopsin: Methods and Protocols*, Gordeliy, V., Ed. Springer US: New York, **2022**; pp 207-228.
- B-4** アルファ線核医学治療のための薬剤開発の考察(その7) 足元を固めながらナノメディシン TAT の実用化を目指して(前編)  
矢野恒夫, 角永悠一郎, 樺山一哉, 加藤弘樹, 高橋豊, 山村朝雄, 長谷川功紀, 佐藤達彦, 淵上剛志, 渡部直史, 巽光朗, 平林容子, 藤井博史, 米倉義晴, 深瀬浩一 *PHARM TECH JAPAN*, **2022**, 38(1), 81-86.
- B-5** アルファ線核医学治療のための薬剤開発の考察(その7) 足元を固めながらナノメディシン TAT の実用化を目指して(後編)  
矢野恒夫, 角永悠一郎, 樺山一哉, 加藤弘樹, 高橋豊, 山村朝雄, 長谷川功紀, 佐藤達彦, 佐藤達彦, 淵上剛志, 渡部直史, 巽光朗, 容子, 藤井博史, 米倉義晴, 深瀬浩一 *PHARM TECH JAPAN*, **2022**, 38(2), 281-289.

## その他

- M-1** Perspectives on Molecular Materials - A Tribute to Professor Peter Day.  
Martin, L.; Turner, S. S.; Wallis, J. D.; Akutsu, H.; Gomez-Garcia C. J. *Magnetochem.* **2022**, *7*, 152 1-6.
- M-2** 電荷ガラス状態を形成する分子性化合物の熱輸送特性  
野本哲也、山下智史、坪広樹、中澤康浩, *低温センター報告書* **2022**, 21-25.
- M-3** コロナ禍から未来にむけて  
中澤康浩, *熱測定* **2022**, 49 No.1 1.
- M-4** ニューロモルフィック技術応用における高分子材料  
赤井 恵, *高分子*, **2022**, *71*, 519-521.
- M-5** 春田正毅先生を偲んで  
奥村光隆, *触媒 (Catalysts and Catalysis)* , **2022**, *64*, 2.
- M-6** 共に歩んできたラジカル研究半生  
久保孝史, *化学と工業*, **2022**, *75*, 652-654.
- M-7** 非標準的な結合を持つ化合物  
久保孝史, *化学* **2022**, *77(11)*, 68-69.
- M-8** 汚染水と ALPS 処理水について  
青井考, 岡田美智雄, 高橋賢臣 監修, *大熊町環境情報サイネージ*, <https://www.okuma-signage.jp/page/page000078.html>
- M-9** 多核種除去設備 (ALPS)  
青井考, 谷畑勇夫, 中島裕夫, 岡田美智雄, 豊嶋厚史 監修,  
*大熊町環境情報サイネージ*,  
[https://www.okuma-signage.jp/alps\\_table.php](https://www.okuma-signage.jp/alps_table.php)
- M-10** 告示濃度限度と告示濃度比総和  
青井考, 谷畑勇夫, 中島裕夫, 岡田美智雄 監修, *大熊町環境情報サイネージ*,  
<https://www.okuma-signage.jp/page/page000064.html>

- M-11** トリチウムの除去  
青井考, 谷畑勇夫, 中島裕夫, 岡田美智雄, 豊嶋厚史 監  
修, 大熊町環境情報サイネージ,  
<https://www.okuma-signage.jp/page/page000073.html>
- M-12** フレイド・エッジ・サイト  
岡田美智雄 監修, 大熊町環境情報サイネージ,  
<https://www.okuma-signage.jp/page/page000034.html>