

君塚 信夫

九州大学大学院工学研究院 応用化学部門・主幹教授

自己組織化に基づくナノインターフェースの統合構築技術

§ 1. 研究実施体制

(1) 自己組織化グループ (G-I)

① 研究代表者: 君塚 信夫 (九州大学大学院工学研究院、主幹教授)

② 研究項目

- ・自己組織性を有する金属錯体の合成
- ・金属錯体を構成要素とする有機-無機複合ナノ粒子の開発

(2) 自己組織化グループ (G-II)

① 主たる共同研究者: 黒岩 敬太 (崇城大学工学部、助教)

② 研究項目

- ・自己組織性を有する金属錯体の合成

(3) 自己組織化グループ (G-III)

① 主たる共同研究者: 副島 哲朗 (近畿大学理工学部、助教)

② 研究項目

- ・金属酸化物から成る高比表面積ナノ構造の合成手法開発ならびに応用

(4) 電子顕微鏡グループ

① 主たる共同研究者: 金子 賢治 (九州大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・金属錯体の構造、分散特性の評価: 高解像度電子顕微鏡 (HRTEM)

(5) 機能・構造グループ

①主たる共同研究者:東口 顕士 (京都大学大学院工学研究科、助教)

②研究項目

・光機能性分子の合成

(6)理論グループ

①主たる共同研究者:吉澤 一成 (九州大学先端物質化学研究所、教授)

②研究項目

・金属錯体組織体の電子物性、スピン状態ならびに誘電特性の理論的解明

(7)界面評価グループ

①主たる共同研究者:國武 雅司 (熊本大学大学院自然科学研究科、教授)

②研究項目

・金属錯体ナノ薄膜の構築・金属錯体の界面積層技術開発

・トップダウン技術とボトムアップ技術の融合

(8)界面設計グループ

①主たる共同研究者:藤川 茂紀 ((独)理化学研究所、副チームリーダー)

②研究項目

・トップダウン技術とボトムアップ技術の融合

(9)界面機能グループ

①主たる共同研究者:金 仁華 ((財)川村理化学研究所、室長)

②研究項目

・超比表面積ナノ界面の構築と機能設計

§ 2. 研究実施内容

(本文中、A-1)などの番号は、§ 3(3-1)の原著論文リストの文献番号に対応する)

本研究は、溶液や表面における自己組織化プロセスによって新しいナノ界面の階層ナノ構造を構築し、その構造的特徴を最大限に活かした新機能の創成に結びつける「ナノ界面の統合分子システム化学」を開拓しようとするものである。平成23年度は、昨年度に引き続き、一次元金属錯体を主鎖とする新しい超分子錯体の合成ならびに次の研究を遂行した。

1. 脂溶性一次元金属錯体の自己組織化ならびに電場による巨視的配向制御

Cl, I 架橋型の脂溶性複核ルテニウム錯体を合成し、デカンなどの非極性溶媒中において一次元錯体鎖がヘキサゴナルに配列したリオトロピック液晶を形成すること、また、配位子(Cl or I)に応じて、全く異なる熱安定性を有し、Cl 架橋錯体では高温においても一次元鎖は解

離しないが、I 架橋錯体においては室温で茶色、高温で緑色と顕著なサーモクロミズムを示し、加熱により一次元鎖が可逆的に熱解離することが判った。さらに、交流電場の印加により、デカン中におけるこれらの一次元錯体の巨視的配向を制御できることが明らかとなった。

2. 自己組織化による分子情報変換ナノインターフェースの構築

配位不飽和な両親媒性 Tb(III)錯体を開発し、水中で二分子膜を形成することを明らかにした。この二分子膜表面に高エネルギーリン酸エステルが結合すると、Tb(III)錯体の配位水と交換する結果、錯体の発光強度がアロステリックに増大する新現象を見出した。

1. 脂溶性一次元金属錯体の自己組織化 ならびに電場による巨視的配向制御

(君塚 G)

$\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}$ 型錯体は、2 個の Ru イオンが 4 つのカルボキシラートで架橋された paddlewheel 型の擬一次元金属錯体であり、固体状態において一次元ハロゲン架橋構造(-Ru-Ru-X)- n を形成することが知られている。この電子状態は形式的には Ru(II)-Ru(III)-X で表される。電子

配置は $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^*2\delta^*1$ であり、Ru-Ru ユニット当たり 3 つの不對電子が一次元鎖中で逆平行にカップリングしているため、反強磁性を示す。一方、一次元構造中での Ru-X 間距離は全て等しく、Ru の原子価は+2.5 価の平均原子価状態にある。もし Ru(2.5+)-Ru(2.5+)間の相互作用を弱めて [-Ru(II)-Ru(III)-X]- n の分極状態を創り出すことができれば、一次元鎖に沿って双極子を有することになり、その巨視的配向を制御することができれば、二核錯体内 Ru(II)-Ru(III)間の電子移動に基づく強誘電性を示す可能性がある。そこで、カルボキシラート配位子として、3 本のアルキル鎖を導入した嵩高い配位子を有する一次元錯体 **1(X=Cl)**ならびに **2(X=I)**を合成した (図 1)。**1(X=Cl)**, **2(X=I)**はデカン中濃度に依存した Vis スペクトルを示し 1mM 以上では一次元錯体を形成し、100mM 以上の濃度でリオトロピック液晶を形成した。これらの一次元錯体の熱安定性はハロゲン架橋子に依存して大きく異なり、**1(X=Cl)**では 20-70°Cの範囲でスペクトル変化を与えないが、**2(X=I)**においては可逆的なサーモクロミズムが観測された (図 2a,b)。この結果は、加熱に伴い一次元ヨウ素錯体鎖が解離することを示しており、ハロゲン架橋子の種類(X=Cl, I)に依存して一次元鎖の安定性が異なることが判る (図 2c)。また、100mM デカン溶液を ITO 電極に挟みクロスニコル下で観察したところ、ヘキサゴナルカラムナー相の複屈折による光の透過が観察された。一方、交流電場(0.8 V μm^{-1} , 100Hz)を印加すると、ITO 電極 (電場印加) 部位における複屈折が消失し、光透過性を失った。この結果は、一次元錯体鎖が電場印加方向 (電極方向) にホメオトロピック配向したことを意味する (図 3)。

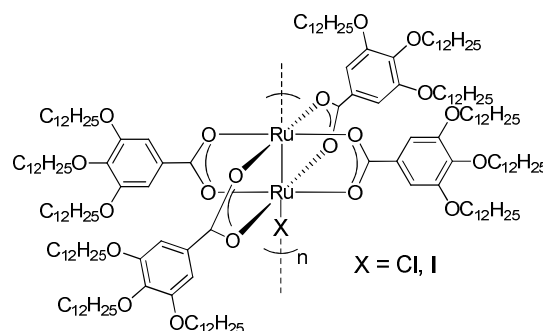


図 1. 脂溶性 $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}$ 錯体
1(X=Cl), **2(X=I)**の分子構造

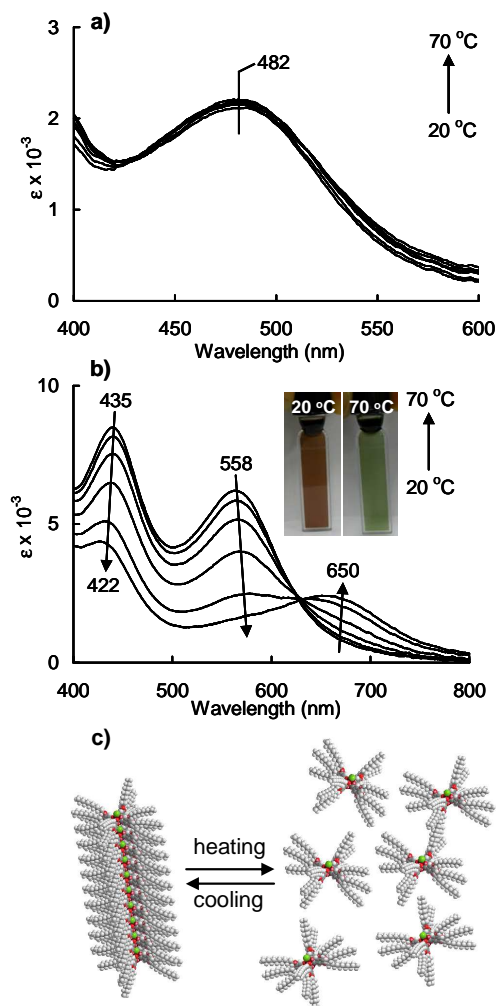


図 2. **1(X=Cl)**, **2(X=I)** のデカン中における Vis スペクトル温度依存性. $[1] = [2] = 1 \text{ unit mM}$.^{A-5)}

この結果は、金属錯体に誘電配向法を適用し、巨視的配向を制御した初めての例である。興味深いことに、**2(X=I)** は **1(X=Cl)** が応答しない低い印加電圧 ($0.25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, 100Hz) においても電場応答を示し、またこの応答は可逆的であった。このように、一次元錯体の分子構造に依存して誘電配向特性を制御可能であり、ボトムアップ手法（自己組織化）とトップダウン技術（誘電配向）の融合を達成した。^{A-5)}

2. 自己組織化による分子情報変換ナノインターフェースの構築 (君塚 G)

自己組織化の意義は、分子集積構造の形成のみならず、分子の機能発現に“協同性”や“相乗効果”が見られること、すなわち個々の構成分子では達成できない、分子組織に特有の機能が発現されることにある。しかしながら、分子組織体における構造や物性（熱的、分光学的性質など）については協同効果がみられるものの、機能の発現において協同性をデザインするための方法論は、発展途上にある。

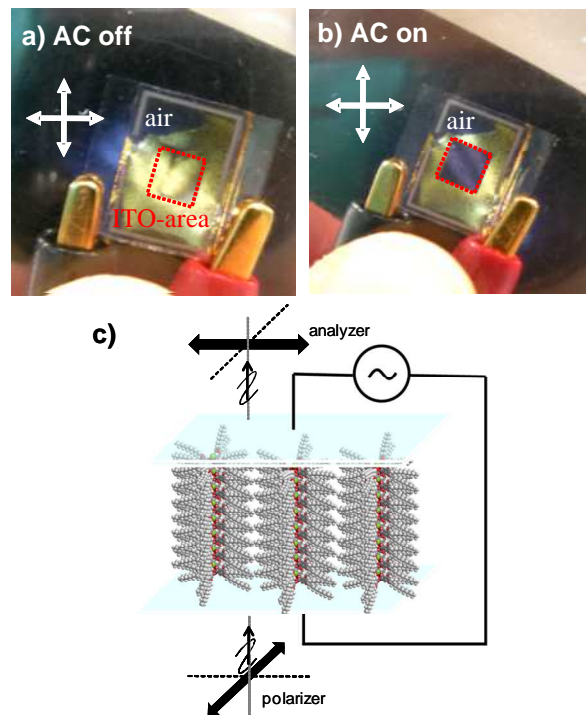


図 3. **1(X=Cl)** デカン溶液を ITO 電極に挟んだ試料の写真 (クロスニコル下) (a) 交流電場無印可時 (b) 交流電場 ($0.8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, 100Hz) 印可時。赤枠線内は ITO 電極部位。(C) 交流電場印可時における **1(X=Cl)** の誘電配向模式図。^{A-5)}

我々は、分子情報を発光などの物理的信号に変換するナノインターフェースを開発することを目的に、配位不飽和な両親媒性のランタニド錯体を開発し、ヌクレオチド等のリン酸誘導体との相互作用（配位）を検討した。合成された配位子(L²⁻)は水中で Tb(III)イオンと 1:1 錯形成して両親媒性の錯体(TbL⁺)を与え、二分子膜ベシクルを形成した（図 4）。

A-4) この二分子膜表面における Tb(III)イオンは配位不飽和であり、空の配位座には水分子が配位している。一般に、ランタニドイオンの発光強度は、水分子の配位により減少することが知られている。ここでアデノシン三リン酸(ATP)などのヌクレオチドを添加すると、Tb(III)に配位した水分子が ATP のリン酸基に置換される結果、Tb(III)錯体の発光強度が増加した。興味深いことに、TbL⁺二分子膜は、ATP>ADP>AMP の順に高い発光増強を示し、また ATP, ADP の場合には基質濃度に対してシグモイド型の発光増大現象が観測された。すなわち、二分子膜表面（ナノ界面）に集積されたレセプターTbL⁺錯体は二リン酸、三リン酸の結合に対して協同性を示し、自己組織化に基づいて分子構造情報をアロステリックに変換するナノ界面として機能することが明らかとなった。 A-4)

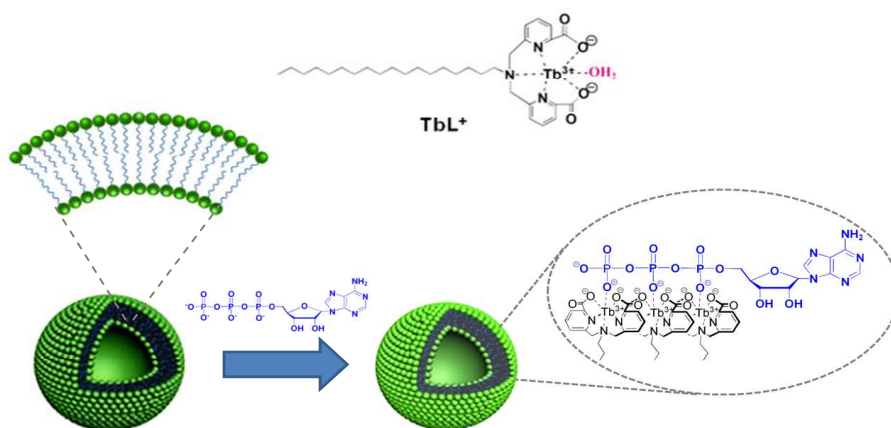


図 4 両親媒性 TbL⁺錯体の自己集合によるベシクル形成、
ならびに TbL⁺二分子膜表面における ATP の結合 A-4)

3. その他の実施内容

紙数の関係で詳細は省略するが、共同研究グループからも、以下の内容の興味深い成果が出つつある。

3.1 混合原子価二核錯体の自己集合とモルフォロジーの振動制御(君塚一黒岩 G)

Ru 二核錯体/脂質系複合体が、ジクロロメタン溶液中でマイクロリボン構造(幅 6-7 μm、長さ 100-500 μm)を経てマイクロチューブ構造を形成することを確認した。また、これを手で振とうするだけでマイクロリボン構造に戻った。 A-6)

3.2 固体表面における金属錯体の二次元組織化と分子充填構造の制御(國武 G, 東口 G)

Au(111)表面上の Ru 二核錯体、HOPG 表面上の Zn系ポルフィリンの吸着自己組織化構造とその経時変化について電気化学 STM で詳細に観察した。錯体に導入した置換基に依存し

て、二次元規則配列ドメインの形成を達成した。

3.3 Ru 二核錯体の密度汎関数計算(吉澤 G)

Ru 二核錯体を用いた強誘電体の開発を目的として、密度汎関数計算(DFT)により電子構造を検討した。ジルテニウム錯体間の距離を適切な分子設計により伸長することにより、強誘電体となる可能性を示唆する結果が得られた。

3.4 高比表面積 TiO₂ ナノ構造の合成手法開拓と機能(君塚一副島 G)

アナターゼ(基盤) / ルチル TiO₂ ナノワイヤーからなるヘテロ接合構造を構築し、その反応性を調べた。この他、高比表面積ナノ界面を構築する手法を開発している。^{A-7)}

3.5 化学液相成長法による高比表面積 π 共役系高分子の薄膜形成(國武 G)

固液界面での芳香族 Schiff base(イミン)カップリング反応を用いた on site 重合による薄膜(化学液相成長; Chemical Liquid Deposition)の合成法を開発し^{E-1,E-2)}、効率は低いながら光電変換能を確認した。

3.6 高比表面積シリコンナノワイヤー構造の作製とその特異的金属還元特性(藤川 G)

Metal-Assisted Silicon Etching(MASE)を利用し、高アスペクト比のシリコンナノ剣山構造が極めて高い金属還元特性を有し、貴金属(Cu, Ag, Au, Pt, Pd)塩水溶液への浸漬により表面に貴金属微粒子が析出することを見出した。

3.7 ポリエチレンイミン薄膜を触媒とするシリカ複雑階層構造の形成(金 G)

ポリエチレンイミン結晶性薄膜を構築し、これをシリカ析出用の触媒およびテンプレートとして用いてシリカの複雑階層構造を構築した。^{G1-G5)} また、表面に幾何学的キラリティを有するシリカの合成にも成功した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

君塚信夫

- A-1) Takuya Nakashima and Nobuo Kimizuka, "Water/Ionic Liquid Interfaces as Fluid Scaffolds for Two-Dimensional Self-Assembly of Charged Nanospheres" *Langmuir*, Vol.27, No.4, pp.1281-1285, 2011(DOI: 10.1021/la1038987)
- A-2) Takao Noguchi, Chie Chikara, Keita Kuroiwa, Kenji Kaneko and Nobuo Kimizuka, "Controlled Morphology and Photoreduction Characteristics of Polyoxometalate(POM)/Lipid Complexes and the Effect of Hydrogen Bonding at Molecular Interfaces", *Chem. Commun.*, Vol.47, No.22. pp.6455-6457, 2011(DOI: 10.1039/C1CC10231A)
- A-3) Motoki Toganoh, Takumi Takayama, Nandy Ritesh, Nobuo Kimizuka and Hiroyuki Furuta, "Synthesis and Properties of Acetylene-Bridged N-Confused Porphyrin Dimers", *Chem. Lett.*, Vol.40, No. 9, pp.1021-1023, 2011(DOI: 10.1246/cl.2011.1021)
- A-4) Jing Liu, Masa-aki Morikawa and Nobuo Kimizuka, "Conversion of Molecular Information by Luminescent Nanointerface Self-Assembled from Amphiphilic Tb(III) Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.133, No.43, pp. 17370-17374, 2011(DOI: 10.1021/ja2057924)
- A-5) Rempei Kuwahara, Shigenori Fujikawa, Keita Kuroiwa and Nobuo Kimizuka, "Controlled Polymerization and Self-Assembly of Halogen-Bridged Diruthenium Complexes in Organic Media and Their Dielectrophoretic Alignment", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.134, No.2, pp.1192-1199, 2012(DOI: 10.1021/ja208958t)
- A-6) Keita Kuroiwa, Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Kenji Kaneko, Ken Sakai and Nobuo Kimizuka, "Self-assembly of Tubular Microstructures from Mixed-valence Metal Complexes and their Reversible Transformation via External Stimuli", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, No. 3, 656-659, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201105080)

- A-7) Tetsuro Soejima, Ren-Hua Jin, Yuki Terayama, Atsushi Takahara, Takamasa Shiraishi, Seishiro Ito, and Nobuo Kimizuka, "Synthesis of TiO₂ Nanocoral Structures in Ever-Changing Aqueous Reaction Systems", *Langmuir*, vol. 28, No. 5, pp. 2637-2642, 2012 (DOI:10.1021/la203943j)
- A-8) Tetsuro Soejima, Hitomi Yagyu, Nobuo Kimizuka, Seishiro Ito, "One-Pot Alkaline Vapor Oxidation Synthesis and Electrocatalytic Activity towards Glucose Oxidation of CuO Nanobelt Arrays", *RSC Advances*, vol. 1, pp. 187-190, 2011 (DOI:10.1039/C1RA00109D)
- A-9) Taichi Hasegawa, Tetsuro Soejima, Motoki Miyoshi, Seishiro Ito, "Iron Electrolytic Coloring of Anodic Aluminum Oxide in FeSO₄-Citric Acid-Ascorbic Acid Bath", *Material Technology*, vol. 29, No. 4, pp. 149-154, 2011.
- A-10) Taichi Hasegawa, Yuki Maekawa, Tetsuro Soejima, Seishiro Ito, "Additive Effect of Malonic acid on Electrolytic Coloring of Anodized Al", *Material Technology*, vol. 29, No. 2, pp. 73-78, 2011.
- A-11) Taichi Hasegawa, Tatsuya Kitagawa, Motoki Miyoshi, Tetsuro Soejima, Seishiro Ito, "Electrolytic Coloring with Fe of Anodized Al", *Material Technology*, vol. 29, No. 3, pp. 105-109, 2011.
- A-12) Tetsuro Soejima, Hitomi Yagyu, Seishiro Ito, "One-Pot Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe-Doped TiO₂ Films with Anatase-Rutile Nanojunction Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation", *Journal of Materials Science*, vol. 46, No. 16, pp. 5378-5384, 2011 (DOI: 10.1007/s10853-011-5476-x).

金子賢治

- B-1) Shoji Sadayama, Hiromi Sekiguchi, Alexander Bright, Naohisa Suzuki, Kazuhiro Yamada, Kenji Kaneko, "High-Resolution Three-dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy Characterization of Oxide-Nitride-Oxide Layer Interfaces in Si-based Semiconductors Using Computed Tomography", *Journal of Electron Microscopy*, Vol.60, pp.243-251, 2011 (DOI: 10.1093/jmicro/dfr029)

- B-2) Kenji Kaneko, Tatsuya Fukunaga, Kazuhiro Yamada, Nobuo Nakada, Masao Kikuchi, Zineb Saghi, Jon S. Barnard, Paul A. Midgley, "Formation of $M_{23}C_6$ -type Precipitates and Chromium-depleted Zones in Austenite Stainless Steel", *Scripta Materialia* Vol.65, pp.509-512, 2011. (DOI:10.1016/j.scriptamat.2011.06.010)
- B-3) Tsubasa Yanagimoto, Yeon-Tae Yu, Kenji Kaneko, "Microstructure and CO gas sensing property of Au/SnO₂ core-shell structure nanoparticles synthesized by precipitation method and microwave-assisted hydrothermal synthesis method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, accepted. (DOI:10.1016/j.snb.2011.11.047)

東口顯士

- C-1) Takeshi Sakano, Jun-ya Hasegawa, Kenji Higashiguchi, and Kenji Matsuda, "Chronological Change from Face-On to Edge-On Ordering of Zinc-Tetraphenylporphyrin at the Phenyloctane-Highly Oriented Pyrolytic Graphite Interface", *Chem. Asian J.* 2012, 7, 394-399. (2012.2) Doi: 10.1002/asia.201100587
- C-2) Takeshi Sakano, Kenji Higashiguchi, and Kenji Matsuda, "Comparison of Molecular Conductance between Planar and Twisted 4-Phenylpyridines by Means of Two-Dimensional Phase Separation of Tetraphenylporphyrin Templates at a Liquid-HOPG Interface", *Chem. Commun.* 2011, 47, (29), 8427-8429. (2011. 8) Doi: 10.1039/c1cc12041g
- C-3) Satoshi Yokojima, Takao Kobayashi, Keiko Shinoda, Kenji Matsuda, Kenji Higashiguchi, and Shinichiro Nakamura "π-Conjugation of Two Nitronyl Nitroxides-Attached Diarylethenes", *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, (18), 5685-5692. (2011. 4) Doi: 10.1021/jp2002707

吉澤一成

- D-1) Aleksandar Staykov, Jetsuda Areephong, Wesley Browne, Ben Feringa, and Kazunari Yoshizawa, "Electrochemical and Photochemical Cyclization and Cycloreversion of Diarylethenes and Diarylethene-Capped Sexithiophene Wires", *ACS Nano*, 5, 1165-1178 (2011). (DOI: 10.1021/nn102806z)

- D-2) Aiko Fukazawa, Manabu Kiguchi, Satoshi Tange, Yasunori Ichihashi, Qiang Zhao, Takuya Takahashi, Tatsuya Konishi, Kei Murakoshi, Yuta Tsuji, Aleksandar Staykov, Kazunari Yoshizawa, and Shigehiro Yamaguchi, "Phosphine Sulfides as an Anchor Unit for Single Molecule Junction", *Chem. Lett.*, 40, 174-176 (2011). (DOI:10.1246/cl.2011.174)
- D-3) Hiromasa Tanaka, Akira Sasada, Tomoshisa Kouno, Masahiro Yuki, Yoshihiro Miyake, Haruyuki Nakanishi, Yoshiaki Nishibayashi, and Kazunari Yoshizawa, "Molybdenum-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine: Experimental and DFT Study on Remarkable Role of Ferrocenyldiphosphine Ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 3498-3506 (2011). (DOI: 10.1021/ja109181n)
- D-4) Aleksandar Staykov, Yuta Tsuji, and Kazunari Yoshizawa, "Conductance through Short DNA Molecules", *J. Phys. Chem. C.*, 115, 3481-3490 (2011). (DOI: 10.1021/jp110803a)
- D-5) Takashi Kamachi, Kazuki Doitomi, Masanori Takahata, Tetsuo Toraya, and Kazunari Yoshizawa, "Catalytic Roles of the Metal Ion in the Substrate-Binding Site of Coenzyme B12-Dependent Diol Dehydratase", *Inorg. Chem.*, 50, 2944-2952 (2011). (DOI: 10.1021/bi100561m)
- D-6) Takashi Kamachi, Tomoshisa Kouno, Kazuki Doitomi, and Kazunari Yoshizawa, "Generation of Adenosyl Radical from S-Adenosylmethionine (SAM) in Biotin Synthase", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105, 850-857 (2011). (DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.03.013)
- D-7) Yuta Tsuji, Aleksandar Staykov, and Kazunari Yoshizawa, "Orbital Views of Molecular Conductance Perturbed by Anchor Units", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5955-5960 (2011). (DOI: 10.1021/ja111021e)

- D-8) Tomoya Ishizuka, Takuya Sawaki, Soushi Miyazaki, Masaki Kawano, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Shunichi Fukuzumi, and T. Kojima, "Mechanistic Insights of Photochromic Behaviors with a Ruthenium(II)-Pterin Complex", *Chemistry – A European Journal*, 17, 6652-6662 (2011). (DOI: 10.1002/chem.201003522)
- D-9) Jun Li, Aleksandar Staykov, Tatsumi Ishihara, and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Study of the Decomposition and Hydrogenation of H₂O₂ on Pd and Pd/Au Surfaces: Understanding toward High Selectivity of H₂O₂ Synthesis" *J. Phys. Chem. C*, 115, 7392-7398 (2011). (DOI: 10.1021/jp1070456)
- D-10) Tomonori Nishimi, Takashi Kamachi, Kenji Kato, Tomio Kato, and Kazunari Yoshizawa, "Mechanistic Study on the Production of Hydrogen Peroxide in the Anthraquinone Process", *J. Org. Chem.*, 22, 4113-4120 (2011). Selected as "Cover Article" (DOI: 10.1002/ejoc.201100300)
- D-11) Hiromasa Tanaka, Yoshiyuki Kondo, Yoshihito Shiota, Akinobu Naka, Mitsuo Ishikawa, and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Study on Active Species in the Formation of Silacyclopropene from Acylsilane and Acetylene: Silene or Silylene?", *Organometallics*, 30, 3160-3167 (2011). (DOI: 10.1021/om2002393)
- D-12) Takayuki Semoto, Yuta Tsuji, and Kazunari Yoshizawa, "Molecular Understanding of the Adhesive Force between Metal Oxide Surface and Epoxy Resin", *J. Phys. Chem. C*, 115, 11701-11708 (2011). (DOI: 10.1021/jp202785b)
- D-13) Yoshihito Shiota, Jorge M. Herrera, Gergely Juhász, Takafumi Abe, Shingo Ohzu, Tomoya Ishizuka, Takahiro Kojimi, and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Study of Oxidation of Cyclohexane Diol to Adipic Anhydride by RuIVO tpa complex (tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amine)", *Inorg. Chem.*, 50, 6200-6209 (2011). (DOI: 10.1021/ic200481n)
- D-14) Masateru Taniguchi, Makusu Tsutsui, Ryoji Mogi, Tadashi Sugawara, Yuta Tsuji, Kazunari Yoshizawa, and Tomoji Kawai, "Dependence of Single-Molecule Conductance on Molecule-Junction Symmetry", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11426-11429 (2011). (DOI: 10.1021/ja2033926)

- D-15) Xinqian Li, Aleksandar Staykov, and Kazunari Yoshizawa, "Orbital Views of the Electron Transport through Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons", *Theoretical Chemistry Accounts*, 50, 6200-6209 (2011). (DOI: 10.1007/s00214-011-0968-y)
- D-16) Akinobu Naka, Hiroyuki Kawasaki, Hiroki Fujimoto, Kazunari Yoshizawa, and Mitsuo Ishikawa, "Silicon-carbon unsaturated compounds. 77. Thermal behavior of cis- and trans-1-silacyclobut-3-ene formed from Pivaloyl[tert-butylbis(trimethylsilyl)]silane and tert-butylacetylene", *J. Organomet. Chem.*, 696, 3693-3696 (2011). (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2011.08.018)
- D-17) Jun Li, and Kazunari Yoshizawa, "Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with a Highly Active Hydride on Ir(III)-Pincer Complex: Mechanism for CO₂ Insertion and Nature of Metal-Hydride Bond", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 84, 1039-1048 (2011). "Selected Paper." (DOI:10.1246/bcsj.20110128)
- D-18) Jun Li, and Kazunari Yoshizawa, "Computational Evidences for Hydrogen Generation via Reductive Cleavage of Water and α -H Abstraction on a Molybdenum Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 11972-11975 (2011). (DOI: 10.1002/anie.201102917)
- D-19) Tomoya Ishizuka, Kengo Tobita, Yuichi Yano, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Shunichi Fukuzumi, and Takahiko Kojima, "Proton-Coupled Electron Shuttling in a Covalently Linked Ruthenium-Copper Heterodinuclear Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18570-18573 (2011). (DOI: 10.1021/ja208141b)
- D-20) Jun Li, T. Ishihara, and Kazunari Yoshizawa, "Theoretical Revisit of the Direct Synthesis of H₂O₂ on Pd and Au@Pd Surfaces: A Comprehensive Mechanistic Study", *J. Phys. Chem. C.*, 115, 7392-7398 (2011). (DOI: 10.1021/jp803021n)
- D-21) Pawel M. Kozlowski, Takashi Kamachi, Manoj Kumar, and Kazunari Yoshizawa, "Initial Step of B₁₂-Dependent Enzymatic Catalysis: Energetic Implications Regarding Involvement of One-electron Reduced Form of Adenosylcobalamin Cofactor", *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 1-8 (2011). (DOI: 10.1007/s00775-011-0850-3)

D-22) Jun Li, and Kazunari Yoshizawa, "Mechanistic Insight into the Cleavage of an Aromatic C–C Bond by Tungsten" *Chemistry-A European Journal*, 18,783-787 (2012). (DOI: 10.1002/chem.201101899)

D-23) Xinqian Li, Aleksandar Staykov, and Kazunari Yoshizawa, "Orbital Views on Electron Transport Properties of Cyclophanes: Insight into Intermolecular Transport", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 85, 181-188 (2012). "BCSJ Award Article" (DOI: 10.1246/bcsj.20110256)

國武雅司

E-1) Ryota Tanoue, Rintaro Higuchi, Nobuo Enoki, Yuya Miyasato, Shinobu Uemura, Nobuo Kimizuka, Adam Z. Stieg, James K. Gimzewski and Masashi Kunitake, "Thermodynamically Controlled Self-assembly of Covalent Nanoarchitectures in Aqueous Solution", *ACS Nano* 5, 3923–3929 (2011). (DOI: 10.1021/nn200393q)

E-2) Rintaro Higuchi, Ryota Tanoue, Nobuo Enoki, Shigeyasu Katahira, Yuya Miyasato, Kazuki Sakaguchi, Shinobu Uemura, Nobuo Kimizuka and Masashi Kunitake, "Chemical Liquid Deposition of π -Conjugated Polymers onto Graphite by Spontaneous On-Site Polycondensation in Aqueous Solution", *Chem. Commun.*, 48 (25), 3103-3105, 2012. (DOI: 10.1039/c2cc16975d)

藤川茂紀

F-1) Takahiro Koishi, Kenji Yasuoka, Shigenori Fujikawa, Xiao Cheng Zeng, "Measurement of Contact-Angle Hysteresis for Droplets on Nanopillared Surface and in the Cassie and Wenzel States: A Molecular Dynamics Simulation Study.", *ACS Nano*, 5, 9, 6834-6842, 2011 (DOI:10.1021/nn2005393)

F-2) Wakana Kubo, Harumi Hayakawa, Kentaro Miyoshi, Shigenori Fujikawa, "Size-controlled simple fabrication of Free-standing, ultralong metal nanobelt array." *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 1, 131-137, 2011 (DOI:10.1166/jnn.2011.3123)

F-3) Wakana Kubo, Shigenori Fujikawa, "Au double nanopillars with nanogap for plasmonic sensor.", *Nano Lett.*, 11, 1, 8-15, 2011 (DOI:10.1021/nl100787b)

金 仁華

- G-1) Hiroyuki Matsukizono and Ren-Hua Jin, “Controlled Formation of Polyamine Crystalline Layers on Glass Surfaces and Successive Fabrication of Hierarchically Structured Silica Thin Films”, *Langmuir*, **27**, 6338-6348 (2011) (DOI: /10.1021/la2004547)
- G-2) Jian-Jun Yuan and Ren-Hua Jin, “Direct Generation of Silica Nanowire-Based Thin Film on Various Substrates with Tunable Surface Nanostructure and Extreme Repellency Toward Complex Liquids”, *Langmuir*, **27**, 9588-9596 (2011). (DOI:/10.1021/la201645b)
- G-3) Jian-Jun Yuan and Ren-Hua Jin, “Polyamine@Silica Hybrid Nanograss: Biomimetic Fabrication, Structure Characterization and Surface Functionalization” *J. Mater. Chem.*, **21**,10720–10729 (2011) (DOI:10.1039/c1jm11157d)
- G-4) Jian-Jun Yuan and Ren-Hua Jin, “Approaches to Nanostructure Control and Functionalizations of Polymer@Silica Hybrid Nanograss Generated by Biomimetic Silica Mineralization on a Self-Assembled Polyamine Layer”, *Beilstein J. Nanotech.*, **2**, 1, 760-773 (2011) (DOI: 10.3762/bjnano.2.84)
- G-5) Jian-Jun Yuan and Ren-Hua Jin, “Temporally and Spatially Controlled Silicification for Self-Generating Polymer@SilicaHybrid Nanotube on Substrates with Tunable Film Nanostructure”, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5080-5088 (2012) (DOI: 10.1039/c2jm15993g)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 12 件)