

CAMT Newsletter

2017年12月27日 No.14

目次

- 1. パンフレット発行のお知らせ 1
- 2. 最新研究成果 1
- 3. シンポジウム・研究会等のお知らせ 1
- 4. 新論文のご紹介 2

1. パンフレット発行のお知らせ

アトミックデザイン研究センターの紹介パンフレットを発行しました。日本語と英語を併記しております。送付ご希望の方は、info@camt.eng.osaka-u.ac.jpまでご連絡ください。ホームページにも掲載しております。→[こちら](#) (4.8MB)

2. 最新研究成果



林高史教授らの研究グループは、安定なC-H結合を触媒的にC-OH結合に変換するマンガンポルフィセンとミオグロビンを複合化した人工酵素の反応活性種を観測し、マンガン5価オキシ種であることを世界で初めて明らかにしました。豊富な天然炭素資源の有用物質への変換に有効な人工酵素や分子触媒・固体触媒への応用が期待されます。詳細は、[大阪大学研究ポータルサイト「ResOU」](#)をご覧ください。2017年12月15日の日本経済新聞（電子版）でも紹介されました。

3. シンポジウム・研究会等のお知らせ



第32回 コンピュータショナル・マテリアルズ・デザイン (CMD®) ワークショップ

2018年2月26日(月)から3月2日(金)まで、大阪大学基礎工学研究科（豊中キャンパス）で開催されます。詳細は、[こちら](#)をご覧ください。



工学研究科附属

アトミックデザイン
研究センター
Center for Atomic and Molecular Technologies

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1
TEL:06-6879-7917
FAX:06-6879-7916
E-mail: info@camt.eng.osaka-u.ac.jp
<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp>

4. 新論文のご紹介

 Manganese(V) Porphycene Complex Responsible for Inert C-H Bond Hydroxylation in a Myoglobin Matrix

Koji Oohora, Hiroyuki Meichin, Yushi Kihira, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, and Takashi Hayashi

J. Am. Chem. Soc., in press

DOI: 10.1021/jacs.7b11288

✦✦ [大阪大学研究ポータルサイト「ResOU」](#)で紹介されました。

単純な構造の酸素貯蔵タンパク質であるミオグロビンに含まれるヘム（ポルフィリン鉄錯体）を除去し、ポルフィセン鉄錯体を挿入した人工酵素において、マンガン5価オキソ種がアルカンの安定なC-H結合の水酸化の活性種として働くことを明らかにしました。EPRや近赤外の吸収スペクトルを用いて、活性種を同定し、さらに活性種とアルカン分子が直接反応することを過渡吸収スペクトル変化により確認しました。

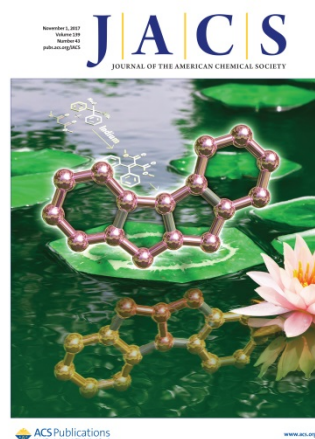
 Synthesis and Characterization of Dibenzo[*a,f*]pentalene: Harmonization of the Antiaromatic and Singlet Biradical Character

Akihito Konishi, Yui Okada, Motohiro Nakano, Kenji Sugisaki, Kazunobu Sato, Takeji Takui, and Makoto Yasuda

J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 15284-15287.

✦✦ 雑誌表紙でハイライト紹介されました。

ジベンゾペンタレンは半導体や太陽電池の色素として盛んに研究が行われている化合物です。今回、従来知られていた化合物の異性体、ジベンゾ[*a,f*]ペンタレンをはじめて合成・単離することが出来ました。ビラジカルとしての性質と反芳香族化合物としての性質を兼ね備える特異な化合物であることを明らかにしました。





A Pyrene-linked Cavity within a β -Barrel Protein Promotes an Asymmetric Diels-Alder Reaction

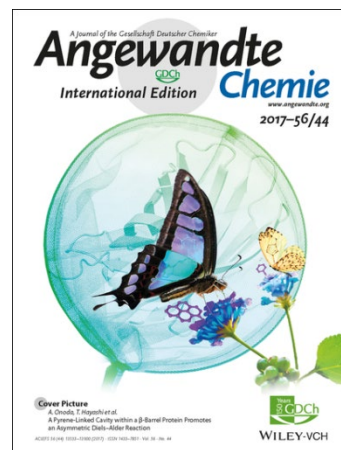
Tomoki Himiyama, Naomasa Taniguchi, Shunsuke Kato, Akira Onoda, and **Takashi Hayashi**

Angew. Chem. Int. Ed., 56, 13618-13622 (2017)

DOI:10.1002/anie.201704524.

雑誌表紙でハイライト紹介されました。

芳香族分子であるピレンを共有結合的に修飾した樽型構造のタンパク質（ニトロバインディン）が、銅イオン存在下でDiels-Alder反応の良い反応場として機能することを見出しました。シクロペンタジエンとアザカルコンの反応において、高い収率、エナンチオおよび立体選択性でDiels-Alder反応生成物が得られました。



CuAAC in a Distal Pocket: Metal Active-Template Synthesis of Strapped-Porphyrin [2]Rotaxanes

Yuta Miyazaki, Christophe Kahlfuss, Ayumu Ogawa, Takashi Matsumoto, Jennifer A. Wytko, Koji Oohora, **Takashi Hayashi**, and Jean Weiss

Chem. Eur. J., 23, 13579-13582 (2017)

DOI:10.1002/chem.201702553

雑誌表紙でハイライト紹介されました。

本論文では、一般的に高収率で合成することが難しいロタキサン分子（環状の分子に軸となる分子が抜け出せないように挿入された分子）が、二箇所の金属結合部位を有するストラップ型ポルフィリンを用いて効率的に合成できることを見出しました。さらに得られたロタキサン分子の構造について結晶構造を用いて明らかにし、ポルフィリン内の金属イオンの有無により構造が変化することを示しました。




ナノスケールの微細構造が流体-固体界面のエネルギー輸送機構に与える影響

芝原正彦

伝熱, 56(236) 25-30, 2017

伝熱面の微細加工や表面修飾を利用する伝熱促進技術の開発においては、ナノメートルスケールの微細構造が流体-固体界面のエネルギー輸送にどのようなメカニズムでどの程度の影響を与えるかという基礎的知見が必要となります。

本論文は、特集「分子が関わる伝熱・熱工学」における解説論文であり、スリット状微細構造やナノ粒子付着が固液界面熱抵抗に与える影響の大きさとそのメカニズム、凝縮伝熱時の界面熱抵抗変化に与える影響について、非平衡分子動力学シミュレーションならびに分子スケールのエネルギー輸送式を用いて論じた研究について概説しています。

 Conformational effects on hydrazine and OH coadsorption on Ni(111): A first-principles investigation,

Mohammad Kemal Agusta, Prasetyo Hadi Purwoko, Adhitya Gandaryus Saputro, Fadjar Fathurrahman, Hermawan K. Dipojono, **Wilson Agerico Diño**

Surface Science, 664, 10, 185–193, 2017年10月

Two often cited major challenges to the success of fuel cell vehicles (FCVs) as a competitive alternative for consumers are: (1) expense associated with the platinum (Pt) catalysts used, and (2) restrictions associated with hydrogen filling and storage. Direct hydrazine (N_2H_4) fuel cell (DHFC) may solve all these problems as it does not need Pt and uses liquid N_2H_4 , instead of hydrogen, as fuel source. N_2H_4 oxidation at the anode (producing N_2 , H_2O and $4e^-$) requires the coadsorption with OH species. Here, we present results of our study on the N_2H_4+OH coadsorption structure. Electronic structure, charge distribution, and work function analyses reveal that electrostatic attractive dipole interaction of the initially adsorbed OH stabilizes adsorption of the N_2H_2 cis-conformation. Alternatively, the N_2H_2 adsorbed in the cis-conformation promotes OH adsorption in its immediate vicinity. This coadsorption mechanism suggest that N_2H_2 dehydrogenation as a mechanistic pathway for N_2H_2 oxidation.

 Control of dislocation morphology and lattice distortion in Na-flux GaN crystals

S. Takeuchi, Y. Mizuta, **M. Imanishi**, **M. Imade**, Y. Mori, K. Sumitani, Y. Imai, S. Kimura, and A. Sakai

Journal of Applied Physics, Vol.122, pp.105303 -1-6 (2017.09)

Naフラックス法を用いたGaN結晶成長において、種結晶のエッチング効果をTEM観察及び放射光X線のナノビームを用いた格子歪み評価により検証しました。エッチングにより種結晶から成長層への転位伝播が抑制できるのに加え、三次元成長モードにも転位伝播抑制効果があることが初めて明らかになりました。