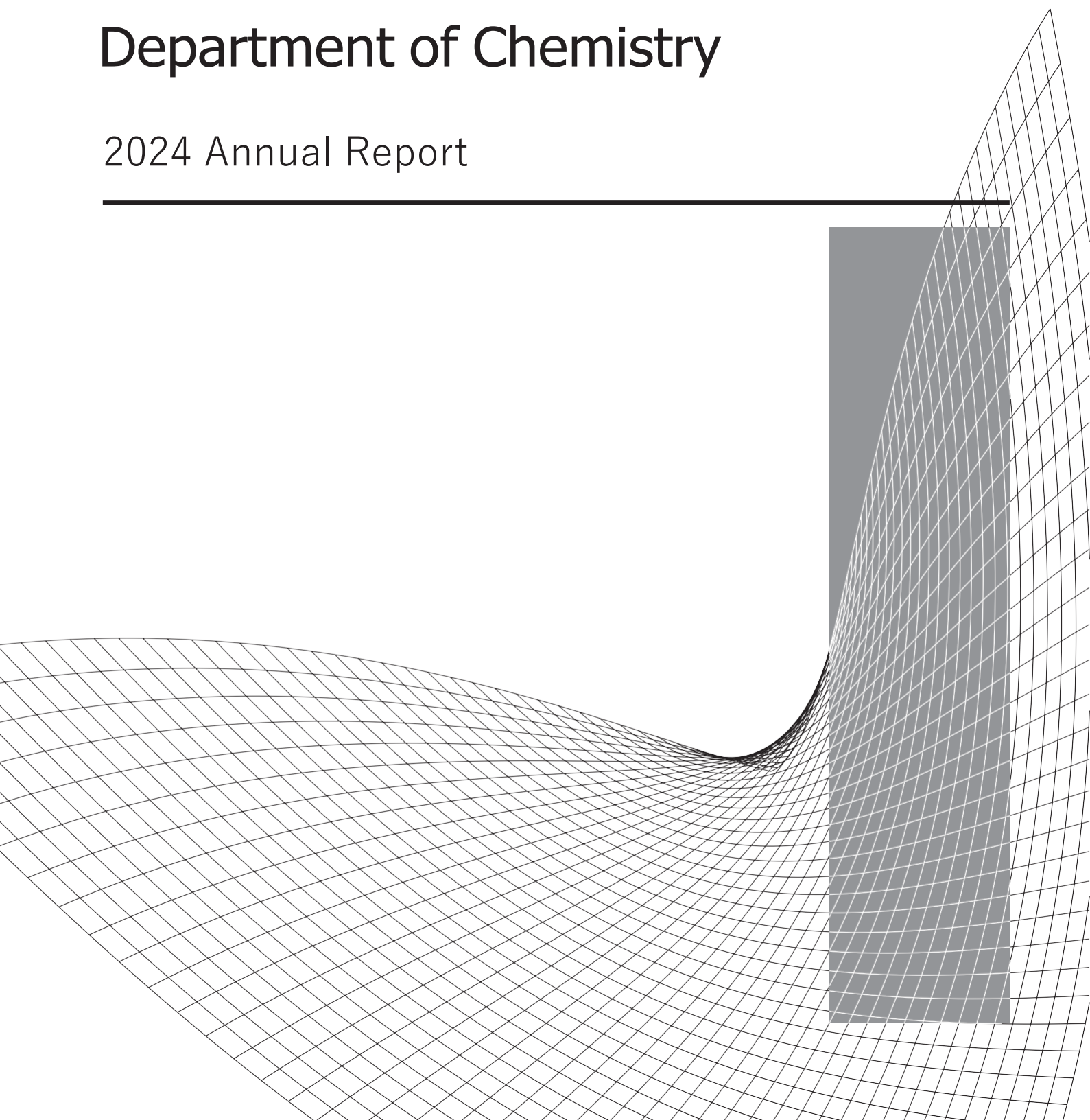


RIKKYO UNIVERSITY

Department of Chemistry

2024 Annual Report



はじめに

立教大学の化学科は、持続可能社会を実現する化学（＝未来化学）の創成を目指して、伝統的な研究分野にとらわれることなく、「マテリアル」、「エネルギー」、「ライフ」を重点領域とした研究を推進しています。実験系の研究室間でのコラボレーションも進められ、多様な成果が産み出されており、中には産業応用が可能なものもあります。また最近では、実験結果の解析や新しい触媒や機能分子を設計するために、実験に併用して計算化学の手法が使われるようになり、研究室間での理論と実験の交流も活発に行われています。

この報告書は、2024年度の化学科の研究成果をまとめたものです。近年の日本における研究環境の変化に伴い、研究成果の報告が以前にも増して重要になってきています。外部からの評価・批判を真摯に受け止め、よりいっそう教育・研究を推進して行く所存です。

立教大学理学部化学科

目次

藤原 宏平	・ ・ ・ ・ ・	4
松下 信之	・ ・ ・ ・ ・	8
箕浦 真生	・ ・ ・ ・ ・	12
三井 正明	・ ・ ・ ・ ・	17
宮部 寛志	・ ・ ・ ・ ・	22
望月 祐志	・ ・ ・ ・ ・	26
森本 正和	・ ・ ・ ・ ・	32
永野 修作	・ ・ ・ ・ ・	36
大多和 正樹	・ ・ ・ ・ ・	40
佐々木 直樹	・ ・ ・ ・ ・	43
田邊 一郎	・ ・ ・ ・ ・	48
和 田 亨	・ ・ ・ ・ ・	51
山中 正浩	・ ・ ・ ・ ・	55

I. 最近の研究成果

Giant antisymmetric magnetoresistance arising across optically controlled domain walls in the magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

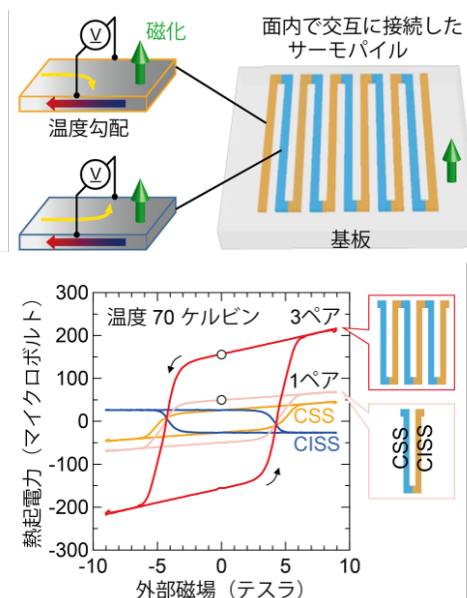
K. FUJIWARA, K. OGAWA, N. YOSHIKAWA, K. KOBAYASHI, K. NOMURA, R. SHINANO, and A. TSUKAZAKI, *Communications Materials* **5**, 239–1–6 (2024).

Domain walls (DWs) in magnetic materials host various interesting magneto-transport phenomena. Recent theoretical proposals focusing on DWs of magnetic Weyl semimetals (mWSMs) suggest the emergence of even more exotic transport owing to topologically protected Weyl domains with opposite chirality. However, techniques for controlling and characterizing DWs in mWSMs have not yet matured sufficiently to identify the distinct features of electrical conduction on DWs. Here, by adopting an optical technique to manipulate magnetic domains in mWSM $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ Hall-bar devices, we discover giant antisymmetric magnetoresistance arising across a DW formed by serially connected upward- and downward-magnetized Weyl domains. This phenomenon originates from the large tangent of the Hall angle associated with the intrinsic anomalous Hall effect in the oppositely magnetized Weyl domains. Furthermore, we quantitatively evaluate DW resistance by systematically controlling the number of DWs. These results underscore the promising avenue of Weyl DW engineering for advanced research on topological magnets.

**Bipolarity of large anomalous Nernst effect in Weyl magnet-based alloy films**

S. NOGUCHI, K. FUJIWARA, Y. YANAGI, M.-T. SUZUKI, T. HIRAI, T. SEKI, K. UCHIDA, and A. TSUKAZAKI, *Nature Physics* **20**, 254–260 (2024).

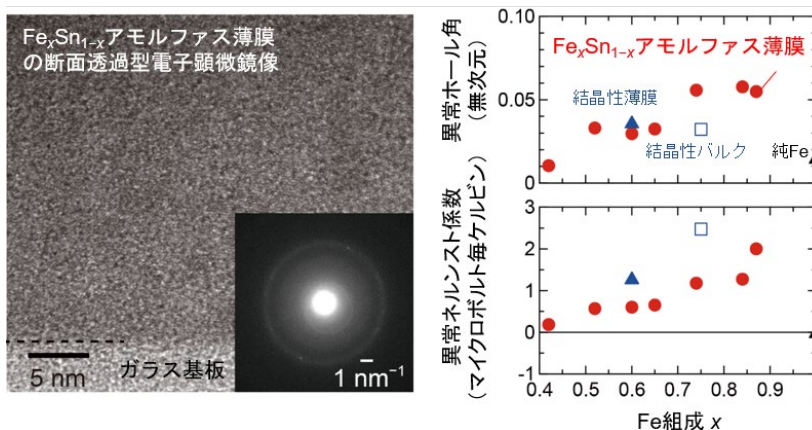
A thermopile device converts thermal energy to electrical energy. Controlling the polarity of the thermoelectric voltage that such a device generates is an important part of enhancing its thermoelectric output. Constructing thermopile devices where the mechanism is based on the anomalous Nernst effect in topological magnets and where one can control the bipolarity is still hard to do. Here we demonstrate the bipolarity of a large anomalous Nernst effect in a series of Weyl ferromagnet $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -based alloy films by tuning the Fermi energy. We illustrate the bipolarity of the anomalous Nernst signal originating from the intrinsic Berry curvature contribution by systematically regulating the Fermi energy by nickel or indium substitution while maintaining a topological band feature of the Weyl ferromagnet. The bipolarity enables the construction of the Weyl magnet-based anomalous Nernst thermopile that generates large thermoelectric output at zero magnetic field. These demonstrations of bipolar large anomalous Nernst effect in $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -based films will stimulate the device development of efficient thermoelectric energy conversion exploiting topological magnets.

**Berry curvature contributions of kagome-lattice fragments in amorphous Fe–Sn thin films**

K. FUJIWARA, Y. KATO, H. ABE, S. NOGUCHI, J. SHIOGAI, Y. NIWA, H. KUMIGASHIRA, Y. MOTOME, and A. TSUKAZAKI, *Nature Communications* **14**, 3399–1–7 (2023).

Amorphous semiconductors are widely applied to electronic and energy-conversion devices owing to their high performance and simple fabrication processes. The topological concept of the Berry curvature is generally ill-defined in amorphous solids, due to the absence of long-range crystalline order. Here, we demonstrate that the Berry curvature in the short-range crystalline order of kagome-lattice fragments effectively contributes to the anomalous electrical and magneto-thermoelectric properties in Fe–Sn amorphous films. The Fe–Sn films on glass substrates

exhibit large anomalous Hall and Nernst effects comparable to those of the single crystals of topological semimetals Fe_3Sn_2 and Fe_3Sn . With modelling, we reveal that the Berry curvature contribution in the amorphous state likely originates from randomly distributed kagome-lattice fragments. This microscopic interpretation sheds light on the topology of amorphous materials, which may lead to the realization of functional topological amorphous electronic devices.



II. 発表論文リスト (2022-2024年度)

“Giant antisymmetric magnetoresistance arising across optically controlled domain walls in the magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ”

K. FUJIWARA, K. OGAWA, N. YOSHIKAWA, K. KOBAYASHI, K. NOMURA, R. SHIMANO, and A. TSUKAZAKI

Communications Materials **5**, 239-1-6 (2024).

“Suppression of cracking induced by epitaxial strain relaxation using a relaxation absorber during the transfer of epitaxial thin films of anatase-type $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ ”

H. NISHIKAWA, A. HIRAOKA, K. SATO, S. ITO, N. KATO, and K. FUJIWARA

Thin Solid Films **807**, 140531-1-8 (2024).

“Strongly pinned skyrmionic bubbles and higher-order nonlinear Hall resistances at the interface of Pt/FeSi bilayer”

T. HORI, N. KANAZAWA, K. MATSUURA, H. ISHIZUKA, K. FUJIWARA, A. TSUKAZAKI, M. ICHIKAWA, M. KAWASAKI, F. KAGAWA, M. HIRAYAMA, and Y. TOKURA

Physical Review Materials **8**, 044407-1-8 (2024).

“Bipolarity of large anomalous Nernst effect in Weyl magnet-based alloy films”

S. NOGUCHI, K. FUJIWARA, Y. YANAGI, M.-T. SUZUKI, T. HIRAI, T. SEKI, K. UCHIDA, and A. TSUKAZAKI, *Nature Physics* **20**, 254-260 (2024).

プレスリリース「トポロジカル磁性体の磁気熱電効果で起電力生成に成功」日経電子版2024/1/8

“Intercorrelated anomalous Hall and spin Hall effect in kagome-lattice $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -based shandite films”

Y.-C. LAU, J. IKEDA, K. FUJIWARA, A. OZAWA, J. ZHENG, T. SEKI, K. NOMURA, L. DU, Q. WU, A. TSUKAZAKI, and K. TAKANASHI, *Physical Review B* **108**, 064429-1-11 (2023).

プレスリリース「トポロジカル物質の潜在的に優れた特性を理論と実験で実証」日経電子版2023/9/5、
「トポロジカル物質 東北大、特性を実証」日刊工業新聞2023/10/12

“Fe-Sn薄膜素子が示す異常ホール効果と磁気抵抗効果を用いた磁気センサ応用”

塩貝 純一, 藤原 宏平, 塚崎 敦, 日本磁気学会第244回研究会資料, 244-4, p.21-25 (2023).

“Berry curvature contributions of kagome-lattice fragments in amorphous Fe-Sn thin films”

K. FUJIWARA, Y. KATO, H. ABE, S. NOGUCHI, J. SHIOGAI, Y. NIWA, H. KUMIGASHIRA, Y. MOTOME, and A. TSUKAZAKI, *Nature Communications* **14**, 3399-1-7 (2023).

プレスリリース「バンドトポロジーの性質、アモルファス薄膜で発見」日経電子版2023/6/13

“Improvement of superconducting properties in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films by tuning topochemical reduction temperature”

M. OSADA, K. FUJIWARA, T. NOJIMA, and A. TSUKAZAKI, *Physical Review Materials* **7**, L051801-1-7 (2023).

“Enhancement of spin-charge conversion efficiency for $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ across transition from paramagnetic to ferromagnetic phase”

T. SEKI, Y.-C. LAU, J. IKEDA, K. FUJIWARA, A. OZAWA, S. IIHAMA, K. NOMURA, and A. TSUKAZAKI, *Physical Review Research* **5**, 013222-1-14 (2023).

“Electrochemical thinning of Co kagome-lattice layers in ferromagnetic $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ thin films by bias-induced Co dissolution”

K. FUJIWARA, J. IKEDA, S. ITO, and A. TSUKAZAKI, *Journal of Applied Physics* **133**, 125302-1–7 (2023).
[Featured Article]

“Composition tuning of Mg/Ir ratio and crystallization of a spinel-related structure in Mg-Ir-O films by pulsed-laser deposition”

M. NEGISHI, K. FUJIWARA, and A. TSUKAZAKI, *Thin Solid Films* **769**, 139740 (2023)-1–6.

“トポロジカル物質を用いた薄膜磁気センサ”

藤原 宏平, 塩貝 純一, 塚崎 敦, 応用物理 **92**, p.20–24 (2023).

“Thin-film magnetic sensors using topological materials (translated paper)”

K. FUJIWARA, J. SHIOGAI, and A. TSUKAZAKI, *JSAP Review* **2023**, 230414 (2023).

“Non-volatile chirality switching by all-optical magnetization reversal in ferromagnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ”

N. YOSHIKAWA, K. OGAWA, Y. HIRAI, K. FUJIWARA, J. IKEDA, A. TSUKAZAKI, and R. SHIMANO, *Communications Physics* **5**, 328-1–9 (2022).

プレスリリース「光でワイル半金属の磁化とカイラリティを反転—トポロジカル物質の光制御に道を拓く—」日経電子版2022/12/20

“A Noble-Metal-Free Spintronic System with Proximity-Enhanced Ferromagnetic Topological Surface State of FeSi above Room Temperature”

T. HORI, N. KANAZAWA, M. HIRAYAMA, K. FUJIWARA, A. TSUKAZAKI, M. ICHIKAWA, M. KAWASAKI, and Y. TOKURA, *Advanced Materials* **35**, 2206801-1–7 (2022).

プレスリリース「鉄シリコン化合物における室温下の電流誘起磁化反転の実現—希少資源を使わない省電力な次世代磁気メモリへ—」日経電子版2022/12/20、「【2023年注目の先端技術特集】東大、理研、東北大の研究グループ 鉄シリコン化合物で室温下の電流誘起磁化反転を実現」電波新聞2023/1/5

“Electrical detection of domain evolution in magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ submicrometer-wide wire devices”

J. SHIOGAI, J. IKEDA, K. FUJIWARA, T. SEKI, K. TAKANASHI, and A. TSUKAZAKI, *Physical Review Materials* **6**, 114203-1–9 (2022).

“A large unidirectional magnetoresistance in Fe-Sn heterostructure devices”

J. SHIOGAI, K. FUJIWARA, T. NOJIMA, and A. TSUKAZAKI, *Japanese Journal of Applied Physics* **61**, 083001-1–5 (2022).

“ $L2_1$ ordering of Co_2FeSn thin films promoted by high-temperature annealing”

K. FUJIWARA, K. SHIBATA, S. NISHIMURA, J. SHIOGAI, and A. TSUKAZAKI, *AIP Advances* **12**, 065030-1–7 (2022).

Kohei FUJIWARA

ORCID: 0000-0002-2164-2462 (<https://orcid.org/0000-0002-2164-2462>)

III. 学会発表 (2024年度)

“スパッタリング法によるカゴメ格子合金 CoSn の薄膜成長” (ポスター)

井川 僚哉、藤原 宏平

大学連携化学シンポジウム、ポスター番号36 (学習院大学・東京 2025/2/27)

“Exploration of Device Functionality Specific to Magnetic Weyl Semimetals Using $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ -Based Thin Films” (招待講演)

K. FUJIWARA and A. TSUKAZAKI

第34回日本MRS年次大会 B3-I16-017 (波止場会館・横浜市 2024/12/16)

IV. 卒業研究・学位論文（2024年度）

卒業論文：

強誘電体基板上に作製したアモルファス酸化物半導体薄膜の物性評価

Pt-Co薄膜における規則合金相の生成

電気二重層デバイスを用いたアモルファスGe合金薄膜の電気化学処理

規則合金MnZnおよびNiZnのエピタキシャル薄膜成長

カゴメ格子合金CoSn薄膜の合成と積層化に関する研究

反応性スパッタリング法による ReO_2 薄膜の作製

高温熱処理によるZn-Ge-OおよびMg-Ge-O薄膜の結晶化

V. 担当講義科目（2024年度）

物理化学 1、物理化学演習、化学実験A、化学実験C、化学の最前線、研究実験 2

VI. その他（2024年度）

外部資金（代表分）：

JST創発的研究支援事業（2023-2025）

科研費基盤研究（B）（2023-2025）

前川報恩会学術研究助成

受賞：

2023年度電子・情報・システム部門査読促進賞（電気学会）

第18回共同利用研究課題最優秀賞（東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター）

特許：出願2件、公開1件

委員会活動等：

Communications Materials, Editorial Board Member

日本学術振興会産学協力委員会R025先進薄膜界面機能創成委員会・委員

R031ハイブリッド量子ナノ技術委員会・委員

電気学会電子材料技術委員会・1号委員

電気学会エコシステム材料技術調査専門委員会・幹事

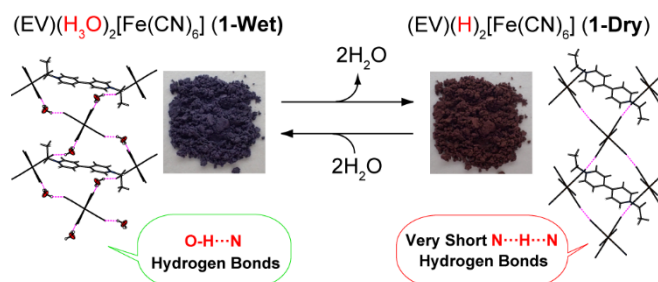
L 最近の研究成果

Web of Science ResearcherID
AAC-1516-2020

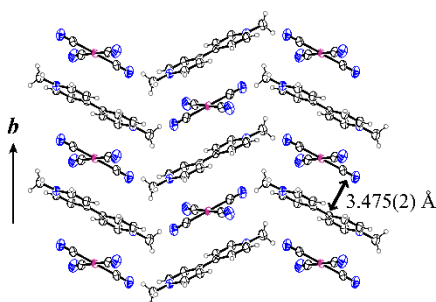
ORCID: 0000-0003-1022-430X

Unique Hydration/Dehydration-Induced Vapochromic Behavior of a Charge-Transfer Salt Comprising Viologen and hexacyanidoferrate(II)Rikako Tanaka, Atsushi Okazawa, Hisashi Konaka, Akito Sasaki, Norimichi Kojima, Nobuyuki Matsushita
Inorganic Chemistry, **2018**, 57, 2209-2217. (doi:10.1021/acs.inorgchem.7b03100)

We successfully prepared and crystallographically characterized the first intermolecular charge-transfer (CT)-based vapochromic compound, (EV)(H₃O)₂[Fe(CN)₆] (**1-Wet**, EV²⁺: 1,1'-diethyl-4,4'-bipyridine-1,1'-dium), an ethyl viologen-containing CT salt. **1-Wet**, which is purple in color, is transformed into a brown powder (**1-Dry**) upon exposure to methanol vapor, drying over silica gel, or heating; **1-Dry** returns to **1-Wet** upon exposure to water vapor. These color changes are induced by hydration and dehydration, and gravimetric analyses suggest that **1-Dry** is the dehydrated form of **1-Wet**, namely (EV)(H)₂[Fe(CN)₆]. Interestingly, desorption of water molecules from the oxonium ions in **1-Wet** produces isolated protons (H⁺) that remain in **1-Dry** as counter cations. Powder X-ray crystal structure analysis of **1-Dry** reveals the presence of very short contacts between the nitrogen atoms of adjacent [Fe(CN)₆]⁴⁻ anions in the crystal. The isolated protons are trapped between the nitrogen atoms of cyanido ligands to form very short N⋯H⋯N hydrogen bonds. A detailed comparison of the crystal structures of **1-Wet** and **1-Dry** reveals that hydration and dehydration induce changes in crystal packing and intermolecular CT interactions, resulting in reversible color changes.

**A Luminescent Nonlinear-chain Tetracyanoplatinate(II) Forming a Charge-transfer Complex with Methylviologen**Daisuke Shiota and Nobuyuki Matsushita
Chemistry Letters, **2008**, 37, 398-399. (doi:10.1246/cl.2008.398)

We display that a tetracyanoplatinate(II) forming a charge-transfer complex with methyl viologen dication in the crystal exhibits intense luminescence despite no direct Pt⋯Pt interaction.



Single crystal X-ray diffraction study of a mixed-valence gold compound, $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ under high pressures up to 18 GPa: Pressure-induced phase transition coupled with gold valence transition

Nobuyuki Matsushita, Hans Ahsbahs, Stefan S. Hafner, Norimichi Kojima
Journal of Solid State Chemistry, **2007**, 180, 1353-1364. (doi:10.1016/j.jssc.2007.01.037)

We performed the single-crystal X-ray diffraction study of a perovskite-type gold mixed-valence compound, $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$, under high pressures up to 18 GPa by using a diamond-anvil-cell with helium gas as an ideal hydrostatic pressure-transmitting medium. The lattice parameters and the variable atomic positional parameters were obtained with reasonable accuracy at various pressures. A structural phase transition at *ca.* 12.5 GPa from $I4/mmm$ to $Pm3m$ was found. The lattice parameters a_0 and c_0 , denoted in the tetragonal cell setting, result in the relationship $2^{1/2}a_0 = c_0$, and the superstructure reflections hkl (l is odd), caused by the shift of the Cl ions from the midpoint of the Au ions, disappeared at pressures above the phase transition. Both elongated $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ and compressed $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_6]$ octahedra in the low-pressure phase smoothly approach regular octahedra with increasing pressure. Above the structural phase transition at 12.5 GPa, all the $[\text{AuCl}_6]$ octahedra are crystallographically equivalent, which proves that the tetragonal-to-cubic phase transition accompanies the valence transition from the $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ mixed-valence state to the Au^{II} single-valence state.

pH-Dependent Color-Change Behavior of Bis(*o*-phenylenediamine)platinum(II) Complex and pH-Dependent Redox of Bis(*o*-semibenzoquinonediimine)platinum(II) complex

Yosuke KONNO and Nobuyuki MATSUSHITA
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **2006**, 79, 1046-1053. (doi:10.1246/bcsj.79.1046)
 “Selected Paper”に選出.

pH-dependent color changes of innocent diamineplatinum(II) complex, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{Cl}_2$ (**[1]** Cl_2), where H_2L is *o*-phenylenediamine, and pH-dependent redox of non-innocent diimineplatinum(II) complexes, $[\text{Pt}(\text{L})_2]$ (**2**) and $[\{\text{Pt}(\text{L})_2\}_2]\text{Cl}_2$ (**[2]** Cl_2), where L is *o*-semibenzoquinonediimine monoanion or neutral *o*-benzoquinonediimine, have been investigated by Vis-NIR spectroscopy and cyclic voltammetry in solutions of various pH. The crystals of **[1]** $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and **[2]** $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been also characterized by X-ray crystallography. **[1]** Cl_2 in aqueous solution changes from colorless either to purple or to yellow-green depending on the pH of the solution. The purple solution gave a neutral complex **2** and the yellow-green solution yielded **[2]** $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In the latter complex, the monocation, **[2]** $^+$ dimerizes forming a weak Pt–Pt bond [3.0109(4) Å] with no bridging ligands. The spectroscopy of **[1]** Cl_2 in the buffer solutions shows that the complex **2** is formed in the range of pH 4.6–5.8, while the complex **[2]** $^+$ is generated in the range of pH 2.1–4.5. These results indicate that the one-electron redox process of **[2]** $^+/\text{2}$ depends on the pH of the solution. Adjusting the pH of the solution by adding acid or base is able reversibly to control this redox process. This behavior is a kind of pH-dependent chromism because of their color being different.

II. 発表論文リスト (2020-2024年度)

“A theoretical study on non-bridging dimer formation of a cationic platinum complex with a redox-active ligand”

Sakamoto, Y.; Kikkawa, S.; Yokojima, S.; Nobuyuki Matsushita, N.; Nakamura, S.
ChemistrySelect, **2022**, 7, e202103827 (9 pages). (doi.org/10.1002/slct.202103827)

“Shape-selective one-step synthesis of branched gold nanoparticles on the crystal surface of redox-active Pd^{II} -macrocycles”

Yamashita, Y.; Tashiro, S.; Ishii, Y.; Uchihashi, T.; Matsushita, N.; Kubota R.; Shionoya, M.
Dalton Transactions, **2022**, 51, 1318-1324. (doi.org/10.1039/d1dt03973c)

“Core-shell metal-macrocycle framework (MMF): spatially selective dye inclusion through core-to-shell anisotropic transport along crystalline 1D-channels connected by epitaxial growth”

Tashiro, S.; Mitsui, S.; Burke, D. W.; Kubota, R.; Matsushita, N.; Shionoya, M.
CrystEngComm, **2020**, 22, 1306-1309. (doi:10.1039/d0ce00120a)

III. 学会発表 (2024 年度)

新規な光応答性分子性導体の開発を目指したジアリールエテン縮環ニッケルジチオレン錯体の合成
若尾 海斗、横森 創、西村 涼、森本 正和、松下 信之

錯体化学会第74回討論会、3PA-53、岐阜大学・柳戸キャンパス（岐阜市）9月18日～20日、2024年

光応答性分子性導体の開発を目指した新規フォトクロミック分子縮環金属ジチオレン錯体の合成
若尾 海斗、横森 創、西村 涼、森本 正和、松下 信之

第18回分子科学討論会2024, 2P028, 京都大学・吉田キャンパス（京都市），9月18日～21日，2024年

可溶性単一成分分子性導体における結晶構造・物性のアルキル鎖長変調効果

横森 創、荒井 翔太、江田 風太、森 初果、松下 信之

第18回分子科学討論会2024, 2C15, 京都大学・吉田キャンパス（京都市），9月18日～21日，2024年

傾角反強磁性単一成分分子性導体における置換基修飾・元素置換による構造・物性への影響

荒井翔太、横森 創、松下 信之

日本化学会第105春季年会, [PB]-2am-08, 関西大学・千里山キャンパス（大阪府吹田市），3月26日～29日，2025年

新規な光応答性分子磁性体・伝導体の開発を目指したフォトクロミック分子縮環金属ジチオレン錯体の合成

若尾海斗、横森 創、西村涼、森本正和、松下 信之

日本化学会第105春季年会, [PB]-2am-10, 関西大学・千里山キャンパス（大阪府吹田市），3月26日～29日，2025年

亜鉛ジチオレン錯体を基盤とした新規発光性結晶の開拓

椋代 菜月、藤原 創也、横森 創、松下 信之

日本化学会第105春季年会, [PB]-2pm-64, 関西大学・千里山キャンパス（大阪府吹田市），3月26日～29日，2025年

Canted Antiferromagnetic Molecular Conductor Showing Ambipolar FET Characteristics Based on Neutral Radical Gold Dithiolene Complex

S. Yokomori, S. Imajo, T. Higashino, M. Ito, T. Fujino, S. Dekura, N. Matsushita, H. Mori

International Conference on Science and Technology of Synthetic Electronic Materials 2024, Internationales Congress Center Dresden, Dresden, 23.6.2024-28.6.2024

IV. 卒業研究・学位論文 (2024 年度)

卒業研究

傾角反強磁性分子性導体における置換基修飾による構造・物性への影響

磁性および電気輸送特性変調を目指した非対称・対称型開殻・閉殻分子の固溶体結晶の合成

テトラシアニド白金(II)錯体を用いたキラル発光物質の合成の試み

溶媒可溶な単一成分分子性導体を目指したヘキシル基修飾配位子および金ジチオレン錯体の合成

凝集誘起発光性亜鉛ジチオレン錯体の合成および光学特性の調査

2次元ヘリンボーン構造を有する電荷移動錯体の物性開拓に向けた新規TTF分子の合成

2次元ヘリンボーン配列の構築を目指した長鎖アルキル、水素結合性対カチオンを有するニッケルジチオレン錯体の合成

V. 担当講義科目 (2024 年度)

無機化学入門，無機化学1，無機化学2，化学の最前線，研究実験1，研究実験2，卒業研究・輪講，学問の世界B（セカンドステージ大学）

VI. その他

・書籍

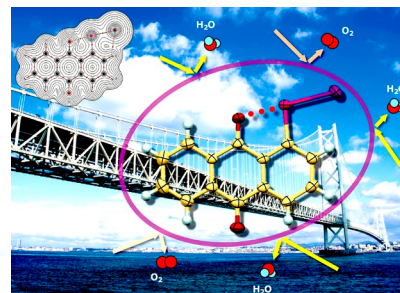
高等学校理科学部科学省検定済教科書「化学基礎」，「化学」，「新編化学基礎」（東京書籍）
分担執筆，（令和4年2月）

I. 最近の研究成果

Extremely Stable System of 1-Haloselanyl-anthraquinones: Experimental and Theoretical Investigations

Ogawa, N.; Suzuki, N.; Katsura, Y.; Minoura, M.; Nakanishi, W.; Hayashi, S.
Dalton Trans., **2024**, 53(24), 10099-10112, (DOI: 10.1039/d4dt00760c)

Highly stable selanyl halides were synthesized and structurally analyzed, including variants with different halogens and substituents. Quantum chemical calculations showed that short oxygen–selenium distances significantly contribute to the compounds' high stability, with interaction strength increasing with halogen electronegativity. QTAIM-DFA analysis revealed that selenium–halogen interactions vary from covalent to halogen bonding with charge transfer, while oxygen–selenium interactions generally involve multicenter bonding with charge transfer. In compounds with hydrogen, carbon, or selenium substituents, selenium bonding is covalent, and oxygen–selenium interactions resemble typical hydrogen bonds without covalency. Stabilization energies from NBO analysis correlated well with structural parameters, supporting the observed trends in interaction strength and stability.



Zn-Based Metal–Organic Frameworks Using Triptycene Hexacarboxylate Ligands: Synthesis, Structure, and Gas-Sorption Properties

Sugamata, K.; Yamada, S.; Yanagisawa, D.; Amanokura, N.; Shirai, A.; Minoura, M.
Chemistry-A Eur. J. **2023**, 29, e202302080, (DOI: 10.1002/chem.202302080)

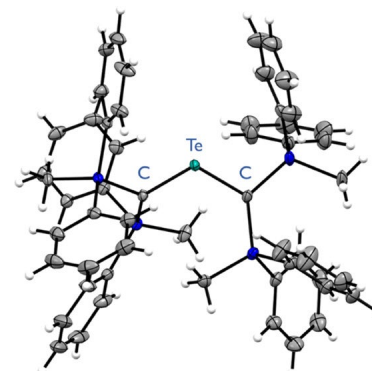
A series of metal–organic frameworks (MOFs) based on zinc ions and two triptycene ligands of different size have been synthesized under solvothermal conditions. Structural analyses revealed that they are isostructural 3D-network MOFs. The high porosity and thermal stability of these MOFs can be attributed to the highly rigid triptycene-based ligands. Their BET specific surface areas depend on the size of the triptycene ligands. In contrast to these surface-area data, the H₂ and CO₂ adsorption of these MOFs is larger for MOFs with small pores. Consequently, we introduced functional groups to the bridge-head position of the triptycene ligands and investigated their effect on the gas-sorption properties. The results unveiled the role of the functional groups in the specific CO₂ binding via an induced interaction between adsorbates and the functional groups. Excellent H₂ and CO₂ properties in these MOFs were achieved in the absence of open metal sites.



Tellurium-Centered Bent Allenes: Synthesis, Characterization, and Reactivity

Sugamata, K.; Asakawa, T.; Urao, Y.; Minoura, M.
Inorganic Chemistry, **2022**, 61(44), 17641-17645, (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02697)

Compounds with multiple bonds between elements of the second and fifth periods are extremely unstable, and systematic investigations into their properties remain elusive. Herein, we report a tellurium-centered heteroallene that contains multiple bonds between carbon and tellurium. This compound is the first example of bis(methylene)- λ^4 -tellane, which was synthesized and fully characterized using multinuclear NMR spectroscopy and X-ray crystallography. In the solid state, this λ^4 -tellane exhibits a bent allene structure for the C=Te=C moiety and unsaturated Te–C bonds. Interestingly, the allene-type structure is retained in the solution, which is reflected in an absorption band due to the π – π^* transition at 610 nm. This λ^4 -tellane also exhibits unique reactivity toward dihalogermynes, which yielded rare cyclic telluragermetanes.



II. 発表論文リスト (2022-2024年度)

“Synthesis of a Dilithiobutadiene Bearing Extremely Bulky Silyl Substituents and Its Reactivity Toward Functionalized Silanes” Munster K.; Kudo S.; Kuwabara T.; Shimamura E.; Furukawa S.; Yoshida Y.; Ishida S.; Iwamoto T.; Tanifuji K.; Ohki Y.; Minoura M.; Saito M., *Dalton Trans.*, **2025**, 54(10), (DOI: 10.1039/d4dt03537b)

“Sn(IV) Complexes of 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoids: A Promising Platform for Evaluating the 20π -Electron Antiaromaticity” Suzuki, H.; Minoura, M.; Furukawa, K.; Nakano, H.; Matano, Y., *Chem. Eur. J.*, **2025**, 31(9), e202404092, (DOI: 10.1002/chem.202404092)

“2-Aryl-3H-1,3-benzazaphosphole Oxides: Synthesis, Optical Properties, and Excited State Intramolecular Proton Transfer” Nakagomi, H.; Murayama, N.; Takegami, R.; Fujii, K.; Kitakado, R.; Kimura, Y.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y., *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30(33), e202400807, (DOI: 10.1002/chem.202400807)

“Reactivity of a Linear 2-Germapropadiene with Acids, Ketones, and Amines” Sugamata, K.; Asakawa, T.; Minoura, M., *Chem. Asian J.*, **2024**, 19(12), e202400262, (DOI: 10.1002/asia.202400262)

“Extremely Stable system of 1-Hhaloselanyl-anthraquinones: Experimental and Theoretical Investigations” Ogawa, N.; Suzuki, N.; Katsura, Y.; Minoura, M.; Nakanishi, W.; Hayashi, S., *Dalton Trans.*, **2024**, 53(24), 10099-10112, (DOI: 10.1039/d4dt00760c)

“A Tin Analogue of Propadiene with Cumulated C=Sn Double Bonds” Sugamata, K.; Asakawa, T.; Minoura, M., *Chem. Sci.*, **2024**, 15(19), 7072-7078, (DOI: 10.1039/d4sc00093e)

“Synthesis, Structural Analysis, and Gas-adsorption Properties of a Dibenzothiophene-based Hydroxamate/zinc Metal-organic framework” Sugamata, K.; Kobayashi, S.; Shirai A.; Amanokura N.; Minoura M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2024**, 97(3), (DOI: 10.1093/bulcsj/u0ae017)

“Alkoxy-Functionalized Hydroxamate/Zinc Metal-Organic Frameworks and the Effects of Substituents and Acid Addition on Their Structures” Sugamata, K.; Zhang, Y.; Amanokura, N.; Shirai, A.; Minoura, M., *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(5), 2454-2459, (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c03438)

“Improved Synthesis of Free Bases of 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrinoid for Conversion to Silicon(IV) Complexes” Suzuki, H.; Furukawa, K.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2024**, 97(2), (DOI: 10.1093/bulcsj/uoad022)

“Phosphoramidate-Based Metal-Organic Frameworks for Effective Gas Adsorption” Sugamata, K.; Kobayashi, S.; Amanokura, N.; Shirai, A.; Minoura, M., *Chemistry*, **2024**, 30(31), e202400962, (DOI: 10.1002/chem.202400962)

“5-*N,N*-Diarylaminothiazoles with Electron-Accepting Groups and Their Application for the Detection of Hydrazine Hydrate” Murai, T.; Tanaka, N.; Takekoshi, K.; Hoshaku, M.; Minoura, M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2023**, 27(3), e202301036, (DOI: 10.1002/ejoc. 202301036)

“Zn-Based Metal-Organic Frameworks Using Triptycene Hexacarboxylate Ligands: Synthesis, Structure, and Gas-Sorption Properties” Sugamata, K.; Yamada, S.; Yanagisawa, D.; Amanokura, N.; Shirai, A.; Minoura, M., *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29(64), e202302080, (DOI: 10.1002/chem.202302080)

“Synthesis, Structure, and Redox and Optical Properties of 5,10,15,20-Tetraaryl-5-azaporphyrinium Salts” Kudoh, Y.; Suzuki, E.; Ochiai, H.; Ise, K.; Kimura, Y.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y., *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29(61), e202302148, (DOI: 10.1002/chem.202302148)

“A Linear C:Ge:C Heteroallene with a Di-coordinated Germanium Atom” Sugamata, K.; Asakawa, T.; Hashizume, D.; Minoura, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(24), e202302836, (DOI: 10.1002/anie.202302836)

“Controlling the Flexibility of Carbazole-Based Metal-Organic Frameworks by Substituent Effects” Sugamata, K.; Shirai, A.; Minoura, M., *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29(25), e202203442, (DOI: 10.1002/chem.202203442)

“Synthesis and Structural Analysis of Organic Cyclic Polyselenides Obtained from the Reaction of a Bissilylcarbenoid with Selenium” Sugamata, K.; Asakawa, T.; Minoura, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 26(11), e202200780, (DOI: 10.1002/ejic.202200780)

“Two-Step Transesterification of Phosphates, Phosphorothioates, and Phosphonates with a Binaphthyl” Endo, C.; Inoue, Y.; Maruyama, T.; Minoura, M.; Murai, T., *Synthesis*, **2023**, 55(6), 934-944, (DOI: 10.1055/a-1948-3003)

“Development of Porous Coordination Polymers for Gas Storage and Separation Materials” Sugamata, K.; Shirai, A.; Minoura, M., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **2023**, 81(1), 46-52, (DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.81.46)

“A Zirconium-based Metal-Organic Framework with Dibenzothiophene Linkers: Synthesis, Structural Analysis, and Gas-adsorption Properties” Sugamata, K.; Kobayashi, S.; Amanokura, N.; Shirai, A.; Minoura, M., *J. Coord. Chem.*, **2023**, 76(16-24), 1817-1824, (DOI: 10.1080/00958972.2023.2287970)

“A Novel Hydrogen-Bonded Organic Framework Constructed by Triptycene-2,3,6,7,14, 15-Hexacarboxylic Acid” Sugamata, K.; Yamada, S.; Yanagisawa, D.; Minoura, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, 96(9), 977-979, (DOI: 10.1246/bcsj.20230153)

“Two-Step Substitution Reaction of Phosphonates Carrying a Binaphthyl Group with Grignard Reagents Leading to the Formation of P-Chirogenic Phosphine Oxides” Ono, S.; Sugiyama, A.; Sakamoto, N.; Kuwabara, K.; Minoura, M.; Murai, T., *Synlett*, **2022**, 34(12), 1502-1506, (DOI: 10.1055/a-1979-6245)

“Tellurium-Centered Bent Allenes: Synthesis, Characterization, and Reactivity” Sugamata, K.; Asakawa, T.; Urao, Y.; Minoura, M., *Inorg. Chem.*, **2022**, 61(44), 17641-17645, (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02697)

“9-(Diphenylphosphoryl)-10-(phenylethynyl)anthracene Derivatives: Synthesis and Implications for the Substituent and Solvent Effects on the Light-Emitting Properties” Murayama, N.; J. H. Jorolan; Minoura, M.; Nakano, H.; Ikoma, T.; Matano, Y., *Chem. Photo Chem.*, **2022**, 6(9), e202200100, (DOI: 10.1002/cptc.202200100)

“Synthesis and Optical Properties of 1,2,5,10-Tetraphenylanthra[2,3-b]phosphole Derivatives” Kudoh, Y.; Fujii, K.; Kimura, Y.; Minoura, M.; Matano, Y., *J. Org. Chem.*, **2022**, 87(15), 10943-10500, (DOI: 10.1021/acs.joc.2c01107)

“Copper(II) Complexes of 10,20-Diaryl-5,15-diazaporphyrin: Alternative Synthesis, Excited State Dynamics, and Substituent Effect on the ¹O₂-Generation Efficiency” Ochiai, H.; Miura, T.; Ikoma, T.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2022**, 95(3), 427-432, (DOI: 10.1246/bcsj.20220002)

“Stereoselective Transesterification of P-Chirogenic Hydroxybinaphthyl Phosphinates” Kawajiri, A.; Udagawa, T.; Minoura, M.; Murai, T., *ChemistryOpen*, **2022**, 11(11) (DOI: 10.1002/open.202100294)

III. 学会発表 (2024年度)

- 1) “Synthesis of 2-Stannapropadiene having Bulky Silyl Substituents” Asakawa T.; Sugamata K.; Minoura M., 国際典型元素化学会議(ISMEC-2024)(ポスター発表, P2), つくば国際会議場 (茨城) 2024年5月11日
- 2) “Reactivity of 2-Germapropadiene” Asakawa T.; Sugamata K.; Minoura M., 第20回国際有機ケイ素化学シンポジウム (ISOS-20)(ポスター発表, 1P51), 広島国際会議場 (広島) 2024年5月13日
- 3) “Synthesis and Properties of a Linear 2-Germapropadiene” Sugamata K.; Asakawa T.; Minoura M., 第20回国際有機ケイ素化学シンポジウム (ISOS-20)(口頭発表, 4CO08), 広島国際会議場 (広島) 2024年5月16日
- 4) “橋頭位にアルキル基を導入した拡張トリプチシル基を有する高反応性14族元二価化学種の合成と反応” 若狭優惟・箕浦真生, 第34回基礎有機化学討論会(ポスター発表, 2P162), 札幌コンベンションセンター (札幌) 2024年9月12日
- 5) “四員環1,3-ビス(スタンニレン)の合成と性質” 浅川哲平・菅又 功・箕浦真生, 第34回基礎有機化学討論会(口頭発表, 2B08), 札幌コンベンションセンター (札幌) 2024年9月12日
- 6) “かさ高いケイ素置換基を有するジアルキルスタンニレンの合成と構造” 浅川哲平, 菅又功, 箕浦真生, 第28回ケイ素化学協会シンポジウム(ポスター発表, P29), 法政大学市ヶ谷キャンパス (東京) 2024年11月8日
- 7) “結晶成長の改善を指向した立体保護基の開発と高反応性化学種への応用” 若狭 優惟・箕浦真生, 日本結晶学会年会(ポスター発表, PB-I-10), 名古屋大学豊田講堂 (名古屋) 2024年11月8日
- 8) “結晶成長の改善を指向した立体保護基の開発と高反応性化学種への応用” 若狭 優惟・箕浦真生, 日本結晶学会年会(口頭発表, OB-II-06), 名古屋大学豊田講堂 (名古屋) 2024年11月10日
- 9) “Recent Advances in the Development of Triptycene-based Compounds: Can Curiosity-driven Research Contribute to Green Chemistry?” Minoura M., XXV International Symposium Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds (特別講演, PL-06), CMMS, Poland Academy of Science, Łódź (Poland) 2024年11月21日
- 10) “2-スタナプロパジエンから誘導される新規スズ化合物の構造と反応” 浅川哲平・菅又功・箕浦真生, 第51回有機典型元素化学討論会(口頭発表, 2O-11), 京都大学吉田キャンパス (京都) 2024年12月6日
- 11) “NHC安定化1-Stannavinylideneの合成と構造、反応” 浅川哲平・菅又功・箕浦真生, 第105春季年会(口頭発表, [B]A301-2vn-04), 関西大学千里山キャンパス (大阪) 2025年3月27日
- 12) “反応場を有するNHC配位子を用いたパラジウム錯体の合成と反応” 白橋侑哉・箕浦真生, 第105春季年会(ポスター発表, [PB]-2pm-30), 関西大学千里山キャンパス (大阪) 2025年3月27日
- 13) “拡張トリプチシル基を有する含ゲルマニウムおよびスズ不飽和化学種の合成” 若狭優惟・箕浦真生, 第105春季年会(口頭発表, [F]2304-3pm-15), 関西大学千里山キャンパス (大阪) 2025年3月28日
- 14) “アントラセンをプラットフォームとした σ 非局在電子系の拡張” 高橋櫻・小林大晃・古川俊輔・箕浦真生・斎藤雅一, 第105春季年会(口頭発表, [F]2201-3vn), 関西大学千里山キャンパス (大阪) 2025年3月28日

IV. 卒業研究・学位論文

拡張トリプチシルメチル基を用いたジゲルミン前駆体の合成
かさ高い置換基を導入したカルバゾール配位子を有するMOFの触媒能
新規 β ジケトン配位子を有するユウロピウム錯体の合成と蛍光特性調査
脱炭素材料を指向した金属有機構造体(MOF)の賦形化
トリプチシル基を有する共結晶性有機分子の合成
カルバゾール配位子を用いた柔軟なMOFを利用したCO₂変換触媒の開発
新規アレン型分子2-ゲルマおよび2-スタンナプロパジェンの合成と性質解明

V. 担当講義科目

有機化学 2、有機合成化学、化学の最前線、化学実験 A、化学実験 B、研究実験 1-2、輪講
ゼミナール、学問の世界 B

VI. その他

- ・ 大学基準協会、評価委員
- ・ 文部科学省、技術審査委員（科学技術学術政策局）
- ・ 文部科学省、事業企画評価委員
- ・ 国立青少年教育振興機構、事業委員
- ・ 日本科学振興協会、学生アイデアファクトリー 審査委員長
- ・ 日本化学会、*Bull. Chem. Soc. Jpn.* Associate Editor（有機化学・編集委員）
- ・ 日本化学会、*Chem. Lett.* Associate Editor（有機化学・編集委員）

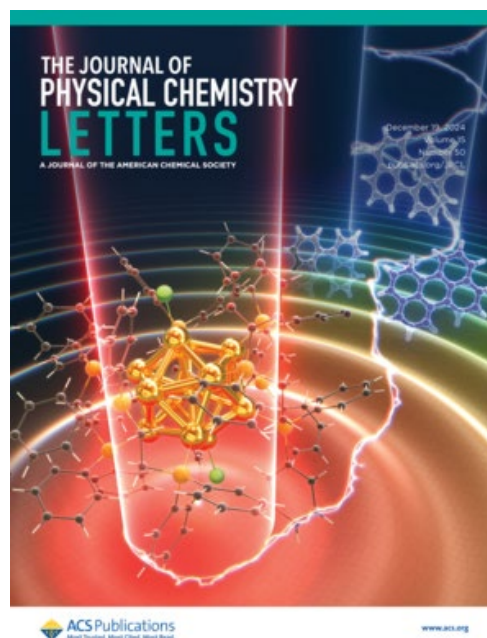
I. 最近の研究成果

“Recent advances in understanding triplet states in metal nanoclusters: their formation, energy transfer, and applications in photon upconversion”

Mitsui, M.* *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15, 12257–12268. (DOI: 10.1021/acs.jpcllett.4c03003)

Invited to “Perspective”, Selected as “Supplementary Journal Cover”

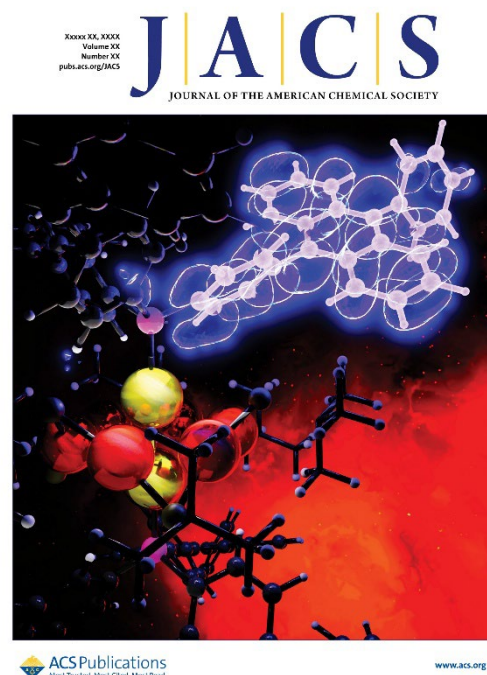
Recent experimental findings, rapidly accumulating over the past few years, has revealed that in the electronic excited states of metal nanoclusters (MNCs) composed of noble metal atoms (e.g., Cu, Ag, or Au), triplet states are generated with remarkably high efficiency, exerting a pivotal influence over the photophysical properties of the MNCs, notably their photoluminescence characteristics. As a result, MNCs are increasingly recognized as promising luminescent nanomaterials that exhibit room-temperature phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence. Furthermore, the significance of triplet-state-mediated energy transfer and charge transfer in intermolecular photophysical processes is gaining increasing recognition, particularly in the applications of MNCs as photosensitizers for singlet oxygen and organic molecular triplets. This Perspective focuses on recent advances in understanding of the formation and photophysics of triplet states in MNCs. Additionally, a brief overview is provided of a series of studies exploring the use of MNCs as triplet sensitizers for photon upconversion via triplet–triplet annihilation, and future prospects for this emerging application are discussed.

**“Triplet-Mediator Ligand-Protected Metal Nanocluster Sensitizers for Photon Upconversion”**

Arima, D.; Hidaka, S.; Yokomori, S.; Niihori, Y.; Negishi, Y.; Oyaizu, R.; Yoshinami, T.; Kobayashi, K.*; Mitsui, M.* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 16630–16638. (DOI: 10.1021/jacs.4c03635)

Selected as “Supplementary Journal Cover”

Triplet–triplet annihilation photon upconversion (TTA-UC) are attracting a great deal of attention as a viable approach to exploit unutilized wavelengths of light in solar-driven devices. Recently, ligand-protected metal nanoclusters have emerged as a compelling platform for serving as triplet sensitizers for TTA-UC. In this study, we developed an atomically precise, triplet-mediator ligand (TL)-protected metal nanocluster, $\text{Au}_2\text{Cu}_6(\text{S-Adm})_6[\text{P}(\text{DPA})_3]_2$ ($\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$). In $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$, the excitation of the Au_2Cu_6 core rapidly generates a metal-to-ligand charge transfer state, followed by the formation of the long-lived triplet state (approximately 150 μs) at a DPA site in the TL. By combining $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$ with a DPA annihilator, we achieved a red-to-blue upconversion quantum yield (Φ_{UC}) of $20.7 \pm 0.4\%$ (50% max.) with a low threshold excitation intensity of 36 mWcm^{-2} at 640 nm. This quantum yield almost reaches the maximum limit achievable using a DPA annihilator and establishes a record-setting value, outperforming previously reported nanocrystal and nanocluster sensitizers. Furthermore, strong upconversion emission based on a pseudo-first-order TTA process was observed under 1-sun illumination, indicating that the $\text{Au}_2\text{Cu}_6\text{DPA}$ sensitizer holds promise for applications in solar-energy-based systems



II. 発表論文リスト (2022-2024年度)

- 1) **M. Mitsui**,* Recent advances in understanding triplet states in metal nanoclusters: their formation, energy transfer, and applications in photon upconversion. *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 12257–12268 (2024). **Invited to “Perspective”, Selected as “Supplementary Journal Cover”**
- 2) **M. Mitsui**,* Y. Miyoshi, D. Arima, Tailoring sensitization properties and improving near-infrared photon upconversion performance through alloying in superatomic molecular Au₂₅ nanoclusters. *Nanoscale* **16**, 14757–14765 (2024).
- 3) **三井正明**, 「光エネルギーを保持する配位子で修飾した金属クラスター：その開発とフォトンアップコンバージョンへの応用」, 光アライアンス, 第35巻第10号, pp.14-19 (2024).
- 4) D. Arima, S. Hidaka, S. Yokomori, Y. Niihori, Y. Negishi, R. Oyaizu, T. Yoshinami, K. Kobayashi,* **M. Mitsui**,* Triplet-mediator ligand-protected metal nanocluster sensitizers for photon upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 16630–16638 (2024). **Selected as “Supplementary Journal Cover”**
- 5) D. Arima, S. Hidaka, S. Yokomori, Y. Niihori, Y. Negishi, R. Oyaizu, T. Yoshinami, K. Kobayashi,* **M. Mitsui**,* Triplet-mediator ligand-protected metal nanocluster sensitizers for photon upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 16630–16638 (2024), **Selected as “Supplementary Journal Cover”**
- 6) **M. Mitsui**,* A. Uchida, Triplet properties and intersystem crossing mechanism of PtAg₂₈ nanocluster sensitizers achieving low threshold and efficient photon upconversion. *Nanoscale* **16**, 3053–3060 (2024).
- 7) K. Yoshida, D. Arima, **M. Mitsui**,* Dissecting triplet-state properties and intersystem crossing mechanism of the ligand-protected Au₁₃ superatom. *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 10967–10973 (2023). **Selected as “Supplementary Journal Cover”**
- 8) S. Biswas, S. Hossain, T. Kosaka, J. Sakai, D. Arima, Y. Niihori, **M. Mitsui**, D.-e. Jiang, S. Das, S. Wang, Y. Negishi, Nested Keplerian Architecture of [Cu₅₈H₂₀(SPr)₃₆(PPh₃)₈]²⁺ Nanocluster. *Chem. Commun.* **59**, 9336–9339 (2023). **Selected as “Outside Front Cover”**
- 9) D. Arima, **M. Mitsui**,* Structurally flexible Au-Cu alloy nanoclusters enabling efficient triplet sensitization and photon upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 6994–7004 (2023).
- 10) **三井正明***, 有馬大地, 内田惇木, 吉田航多, 荒居大和, 新堀佳紀, 「配位子保護貴金属クラスターにおける励起状態の三重項性と酸素消光」 ナノ学会会報 **21(2)**, 61–69 (2023).
- 11) **M. Mitsui**,* D. Arima, A. Uchida, K. Yoshida, Y. Arai, K. Kawasaki, Y. Niihori, Charge-transfer-mediated mechanism dominates oxygen quenching of ligand-protected noble-metal cluster photoluminescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 9272–9278 (2022).
- 12) **M. Mitsui**,* D. Arima, Y. Kobayashi, E. Lee, Y. Niihori, On the origin of photoluminescence enhancement in biicosahedral Ag_xAu_{25-x} nanoclusters ($x = 0-13$) and their application to triplet-triplet annihilation photon upconversion. *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2200864 (2022).
- 13) **M. Mitsui**,* Y. Wada, R. Kishii, D. Arima, Y. Niihori, Evidence for triplet-state-dominated luminescence in biicosahedral superatomic molecular Au₂₅ clusters. *Nanoscale*, **14**, 7974–7979 (2022). **Selected as “2022 Nanoscale Hot Article Collection” and “Outside Front Cover”**
- 14) D. Arima, Y. Niihori, **M. Mitsui**,* Unravelling the origin of dual photoluminescence in Au₂Cu₆ clusters by triplet sensitization and photon upconversion. *J. Mater. Chem. C*, **10**, 4597–4606 (2022). **Invited Article to Themed Collection: Materials for thermally activated delayed fluorescence and/or triplet fusion upconversion,**

Selected as “Outside Front Cover”

III. 学会発表リスト (2024年度)

- 1) 有馬大地, 三好悠月, 三井正明, 異原子ドーピングによる Au_{25} 超原子分子の近赤外光増感特性チューニング, ナノ学会第 22 回大会, 2024 年 5 月, 東北大学, **若手優秀ポスター発表賞**
- 2) 三浦佑大, 内田惇木, 有馬大地, 小柳津竜一, 小林健二, 三井正明, 三重項媒介配位子保護 Ag_{29} クラスタによる高効率かつ超低閾値なフォトンアップコンバージョン, ナノ学会第 22 回大会, 2024 年 5 月, 東北大学
- 3) 有馬大地, 三井正明, 配位子保護 Au_2Cu_6 クラスタにおける熱活性化遅延蛍光の誘起とその機構解明, 第 17 回分子科学討論会, 2023 年 9 月, 大阪大学 **分子科学会優秀講演賞**
- 4) Kouta Yoshida · Daichi ARIMA · Ryuichi Oyaizu · Kenji Kobayashi · Masaaki MITSUI, Photon upconversion using triplet-mediator ligand protected M@Au_{12} ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pd}$) clusters, 2024 年光化学討論会, 2024 年 9 月, 九州大学
- 5) Yudai Miura · Daichi ARIMA · Ryuichi Oyaizu · Kenji Kobayashi · Masaaki MITSUI, Ultralow threshold intensity and high-efficiency photon upconversion by triplet mediator ligand-protected Ag_{29} clusters, 2024 年光化学討論会, 2024 年 9 月, 九州大学
- 6) 有馬大地 · 三井正明, 配位子保護 Ag-Au 合金クラスタ増感剤を用いた近赤外光アップコンバージョン, 2024 年光化学討論会, 2024 年 9 月, 九州大学
- 7) 三井正明 · 有馬大地, $\text{Au}_2\text{Cu}_6(\text{SR})_6$ 構造を基盤とした光機能創出: 遅延蛍光、三重項増感、フォトンアップコンバージョン, 第 18 回分子科学討論会, 2024 年 9 月, 京都大学
- 8) 有馬大地 · 三井正明, 配位子最適化による $\text{Ag}_{15}\text{Cu}_{12}$ クラスタの近赤外発光と三重項増感特性の飛躍的向上, 第 18 回分子科学討論会, 2024 年 9 月, 京都大学
- 9) 日高史温 · 有馬大地 · 小柳津竜一 · 小林健二 · 三井正明, 三重項媒介配位子保護 Au_2Cu_6 クラスタを用いたフォトンアップコンバージョン固体材料の開発, 第 18 回分子科学討論会, 2024 年 9 月, 京都大学

IV. 卒業研究・学位論文 (2024年度)

卒業論文:

「配位子交換による Au_2Cu_6 クラスタの高効率な熱活性化遅延蛍光の誘起」

「 $\text{Ag}_{15}\text{Cu}_{12}$ クラスタ増感剤を用いた高効率な近赤外光-可視光アップコンバージョンの実現」

「三重項媒介配位子保護 Ag_{29} クラスタによる高効率・超低閾値フォトンアップコンバージョン」

修士学位論文:

「三重項増感特性の向上を指向した新規 Au_{13} クラスタの創製とフォトンアップコンバージョン特性の評価」

「三重項媒介配位子保護 Au_2Cu_6 クラスタを用いたフォトンアップコンバージョン固体材料の開発」

V. 講義担当科目 (2024年度)

物理化学入門、光物理化学、化学の最前線、基礎化学実験、化学実験C、研究実験1,2、輪講 (4 年)、輪講1~4、卒業研究 (4 年)、特別研究1~3、輪講A, B、修士論文指導演習、特別研究指導物性解析

VI. その他

【プレスリリース】

★「金属クラスターを用いた近赤外—可視光変換」に世界で初めて成功 —立教大発の光アップコンバージョン材料を創製へ— (2021/2/18)

本成果はドイツ化学会の *Angewandte Chemie, International Edition* の *Communication* 論文として掲載され、表紙と Hot paper に選定されました。

★光エネルギーを保持する有機配位子で修飾した金属クラスターを開発し、太陽光照射で効率20%を超える赤色光-青色光アップコンバージョンを実現 (2024/6/5)

本成果は、アメリカ化学会の *J. Am. Chem. Soc* 誌に掲載され、表紙に選定されました。



★当研究室の研究成果 (*J. Mater. Chem. C* 2022, 10, 4597) が、

Advances in Engineering (AIE) 社の

Featured Papers に選定され、AIE のウ

ェブサイトで紹介されました。カナダ

のリサーチ会社である AIE は、全工学分野における主

要な国際学術誌から特に優れた研究論文を選定し

て、自社のウェブサイトで紹介しています。同社の

選考委員は世界のトップ大学の副学長や学部長、著

名な学術誌の編集委員長などで構成されており、工

学の全分野から1週間あたり20報の論文(全出版数の

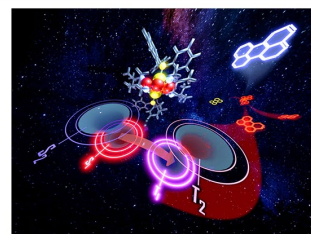
0.1%以下)が選ばれます。今回、AIE で取り上げら

れたことから、本論文の学術的・工学的価値が高い

ことが示されました。



In summary, the phosphorescence and fluorescence properties of Au_2Cu_2 -based clusters at room temperature were successfully demonstrated. The results also established the high probability that the excited triplet states might be involved in different excited-state relaxation processes like the photoluminescence phenomena. To this end, the presented metal cluster-induced triplet sensitization approach would be useful in establishing the origin of photoluminescence in clusters. In a statement to *Advances in Engineering*, Professor Masaaki Mitsui, the lead and corresponding author said their research work will deepen our understanding of the photophysical properties of metal clusters and further expand their applications as optical and photoenergy conversion nanomaterials.



About the author

Masaaki Mitsui
Professor
Department of Chemistry, College of Science,
Rikkyo University

Professor Mitsui's research interests include the investigation of photophysical properties and excited state dynamics of highly luminescent organic chromophores, metal nanoclusters, and their composite systems based on ensemble and single-molecule level spectroscopic measurements. In particular, he is recently focusing on elucidating the triplet nature of ligand-protected metal clusters and their application to photoenergy conversion materials such as triplet-triplet annihilation photon upconversion and sensitized solar cells.

【最近の受賞】

2024 年 第 9 回分子科学国際学術賞

三井 正明

2024 年 第 18 回分子科学討論会 分子科学会優秀ポスター賞

有馬

2024 年 ナノ学会第 22 回大会 若手優秀ポスター発表賞

有馬

2023 年 化学科 卒業研究業績報告会優秀講演者賞

三好

2023 年 第 17 回分子科学討論会 分子科学会優秀講演賞

有馬

2023 年 光化学討論会 優秀学生発表賞(ポスター)

有馬

2023 年 ナノ学会第 21 回大会 若手優秀ポスター発表賞 (2 名)

有馬、内田

2022 年 化学科 卒業研究業績報告会優秀講演者賞

吉田

2022 年 光化学討論会 優秀学生発表賞(ポスター)

有馬

2022 年 ナノ学会第 20 回大会 若手優秀ポスター発表賞

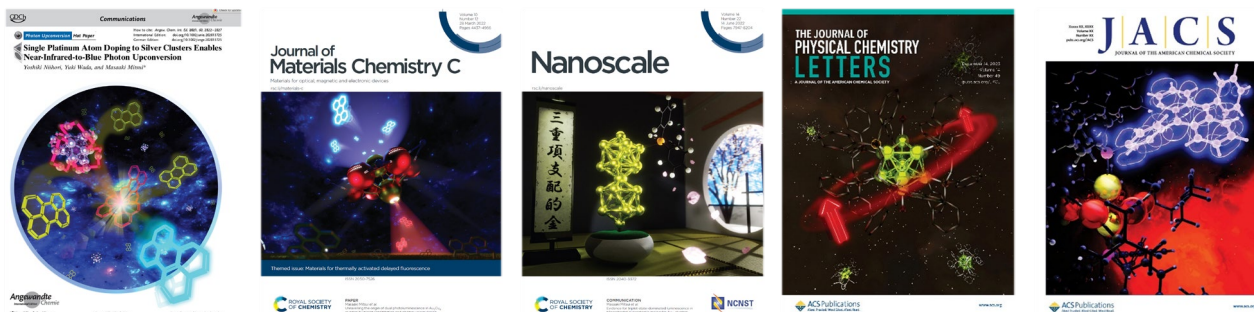
有馬

2022 年 日本化学会 第 72 回 進歩賞

新堀 佳紀 博士 (2017~2021 助教)



【国際学術論文誌に掲載されたカバーアート】



【最近の学外委員・非常勤講師】

2022–2024年 分子科学会 運営委員会 監査

2019, 2020年 独立行政法人日本学術振興会 特別研究員等審査専門委員および国際事業委員会書面審査
委員・書面評価委員

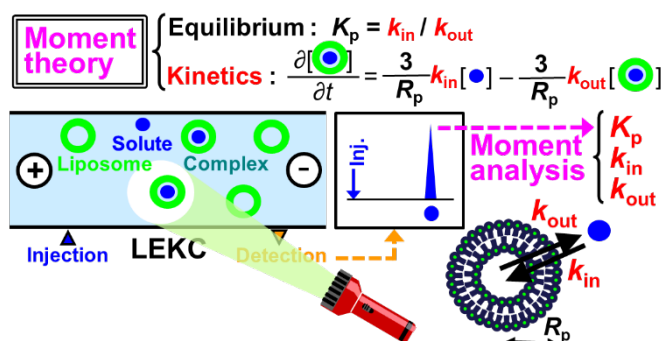
2016–2025年 文部科学省 科学技術政策研究所科学技術動向研究センター 専門調査員

2017–2025年 埼玉大学大学院理工学研究科 連携教授

I. 最近の研究成果

Moment Analysis Method for Determination of Permeation Kinetics of Coumarin at Lipid Bilayers of Liposomes by Using Capillary ElectrophoresisMiyabe, K.; Sakai, M.; Inaba, S. *Electrophoresis* **2024**, 45, 1885-1894.

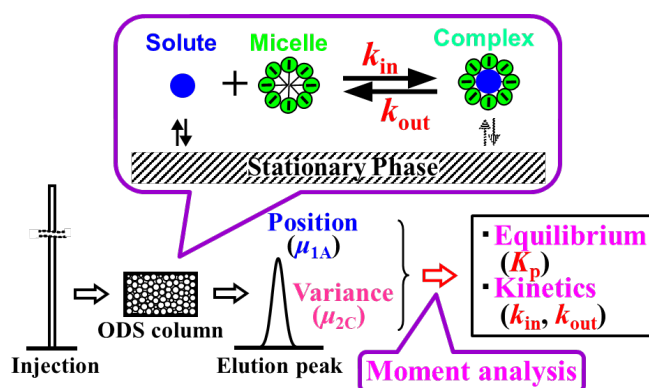
A method was developed for studying mass transfer kinetics at lipid bilayers of liposomes. Elution peaks of coumarin were measured by liposome electrokinetic chromatography (LEKC). Four types of phospholipids having different alkyl chains were used for preparing liposomes, which were used as pseudo-stationary phases in LEKC systems. Rate constants of permeation across lipid bilayers of



liposomes or of adsorption at lipid membranes were determined by analyzing the first absolute and second central moments of the elution peaks measured by LEKC. The rate constants of permeation or adsorption tend to decrease with an increase in the carbon number of the alkyl chains of phospholipids. It was demonstrated that moment analysis of elution peak profiles measured by LEKC is effective for determining lipid membrane permeability or adsorption kinetics. Compared with other conventional techniques, the method has some advantages for studying mass transfer kinetics at lipid bilayers. Solute permeation across or solute adsorption at real lipid bilayers of liposomes is analyzed. The principle of the method is the analysis of separation behavior in LEKC, which is different from that of the other ones. It is expected that the method contributes to the kinetic study of mass transfer at lipid bilayers from various perspectives.

Moment Analysis Method for Determination of Rate Constants of Solute Permeation across Interface of Spherical Molecular Aggregates by Means of High-Performance Liquid ChromatographyMiyabe, K.; Ito, U. *J. Chromatogr. A* **2024**, 1730, 465160.

A moment analysis method was developed for the study of solute permeation at the interface of spherical molecular aggregates. At first, new moment equations were developed for determining the partition equilibrium constant (K_p) and permeation rate constants (k_{in} and k_{out}) of solutes from the first absolute (μ_{1A}) and second central (μ_{2C}) moments of elution peaks measured by using high-performance liquid chromatography (HPLC). Then, the method was applied to the



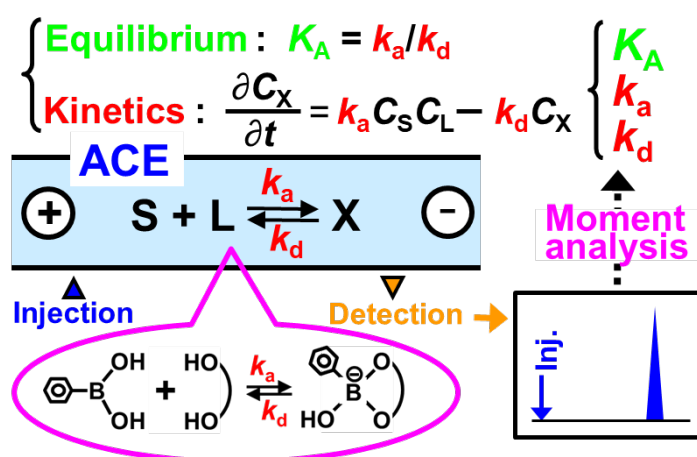
analysis of mass transfer phenomena of three solutes, i.e., hydroquinone, resorcinol, and catechol, at the interface of sodium dodecylsulfate (SDS) micelles. HPLC data were measured by using an ODS column and an aqueous phosphate buffer solution (pH = 7.0) as the mobile phase solvent. Pulse response experiments were conducted while changing SDS concentration (5 - 20 mmol dm⁻³) in the mobile phase under the conditions that the surface of ODS stationary phase was dynamically coated by SDS monomers. In order to demonstrate the effectiveness of the moment analysis method using HPLC, the values of K_p , k_{in} , and k_{out} were determined for the three solutes as 35 - 69, 2.4×10^{-8} - 1.4×10^{-6} m s⁻¹, and 7.0×10^{-10} - 2.1×10^{-8} m s⁻¹, respectively. Their values increase with an increase in

the hydrophobicity of the solutes. The method has some advantages for the study of interfacial solute permeation of molecular aggregates. For example, neither immobilization nor chemical modification of both solute molecules and molecular aggregates is required when elution peaks are measured by using HPLC. Interfacial solute permeation takes place in the mobile phase without any chemical reaction or physical action on molecular aggregates. The values of K_p , k_{in} , and k_{out} were analytically determined from those of μ_{1A} and μ_{2C} by using the moment equations. The results of this study must contribute to the dissemination of an opportunity for studying the interfacial solute permeation of molecular aggregates to many researchers because of extremely high versatility of HPLC.

Moment Analysis for Study of Reaction Kinetics between Phenylboronic Acid and Monosaccharides by Affinity Capillary Electrophoresis

Miyabe, K.; Oya, M.; Imaizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoae104.

A moment analysis method was applied to the study of intermolecular interactions between phenylboronic acid and monosaccharides to demonstrate its effectiveness. The values of first absolute and second central moments of elution peaks measured by affinity capillary electrophoresis (ACE) were analyzed on the basis of the moment theory to determine those of association equilibrium constant and association and dissociation rate constants of the intermolecular interactions. Their values were fairly in agreement with corresponding results reported in previous studies. The moment analysis method using ACE has some advantages in comparison with conventional spectroscopic methods. For example, neither immobilization nor fluorescence labelling of solute and/or ligand molecules is required when ACE data are measured. Because the principle of the method is different from those of ordinary spectroscopic ones, it contributes to the kinetic study of intermolecular interactions from various perspectives. It was also tried to compare some intrinsic characteristics of the moment analysis method with those of two historical ones, which were developed by Whitesides' group and Krylov's group. Some restrictive features of the moment analysis method were also explained. It was concluded that the moment analysis method using ACE is effective as one of experimental methods for the analysis of intermolecular interactions.



II. 発表論文リスト(2022-2024年度)

- 1) Miyabe, K.; Ito, U. Moment Analysis of Solute Permeation Kinetics at the Interface of Spherical Molecular Aggregates by Using Partial Supplying High-Performance Liquid Chromatography. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2025**, 64, 1241-1251. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03661>
- 2) Miyabe, K.; Hiyama, K. Moment analysis of intermolecular interactions between plural solute molecules and one ligand molecule by means of high-performance liquid chromatography. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, 98, uoaf024. <https://doi.org/10.1093/bulcsj/uoaf024>
- 3) Miyabe, K.; Sakai, M.; Inaba, S. Moment analysis method for the determination of permeation kinetics of coumarin at lipid bilayers of liposomes by using capillary electrophoresis. *Electrophoresis* **2024**, 45, 1885-1894. <https://doi.org/10.1002/elps.202400100>

- 4) Miyabe, K.; Ito, U. Moment analysis method for determination of rate constants of solute permeation across interface of spherical molecular aggregates by means of high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **2024**, *1730*, 465160.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465160>
- 5) Miyabe, K.; Oya, M.; Imaizumi, M. Moment analysis by affinity capillary electrophoresis for study of reaction kinetics between phenylboronic acid and monosaccharides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97*, uoae104. <https://doi.org/10.1093/bulcsj/uoae104>
- 6) Miyabe, K.; Ishitobi, A.; Hiyama, K.; Kubotani, F. Moment Analysis Method for Measurement of Reaction Equilibrium and Rate Constants by Using High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **2024**, *96*, 4553-4561.
- 7) Miyabe, K.; Umeda, M.; Inaba, S.; Senoo, S. Analysis of Mass Transfer Kinetics at Lipid Bilayer Membranes of Liposome by Means of Electrokinetic Chromatography and Moment Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, *63*, 2822-2830.
- 8) Miyabe, K.; Inaba, S.; Umeda, M. A Study on Attempt for Determination of Permeation Kinetics of Coumarin at Lipid Bilayer of Liposomes by Using Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2023**, *1687*, 463691.
- 9) Miyabe, K. Moment Equations for Partial Filling Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis* **2022**, *43*, 559-570.
- 10) Miyabe, K. Moment Theory of Affinity Capillary Electrophoresis for Analysis of Reaction Kinetics of Intermolecular Interactions. *J. Chromatogr. A* **2022**, *1684*, 463557.
- 11) Miyabe, K.; Aoki, K. Moment Analysis of Solute Permeation Kinetics at Interface of Mixed Micelles of Anionic and Nonionic Surfactants. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2022**, *95*, 1715-1722.

III. 学会発表(2024年度)

- 1) 宮部寛志、石飛天音、檜山佳乃子、窪谷文月
逆相液体クロマトグラフィーによるクラウンエーテルと金属陽イオンとの包接反応の解析
日本分析化学会第84回分析化学討論会 (2024)
- 2) 宮部寛志、酒井美緒、稲葉隼汰
リポソーム脂質二分子膜におけるクマリン透過速度のキャピラリー電気泳動法を利用するモーメント解析
日本分析化学会第73年会 (2024)
- 3) 宮部寛志、稲葉隼汰
リポソーム脂質二分子膜における透過速度係数および拡散係数のキャピラリー電気泳動とモーメント解析理論の組合せによる測定
日本化学会第105春季年会 (2025)

IV. 卒業研究・学位論文(2024年度)

- ・高速液体クロマトグラフィーを用いた包接反応系の分子間相互作用の速度解析
- ・部分供給法を用いた高速液体クロマトグラフィーの定量的解明
- ・アシル基の不飽和結合数の異なるリン脂質を用いて調製したリポソーム界面における物質透過現象のモーメント解析
- ・アシル基の炭素数の異なるリン脂質を用いて調製したリポソーム界面における物質透過現象のモーメント解析
- ・高速液体クロマトグラフィーによる金属イオンとクラウンエーテルの内部空孔サイズ比に基づく包接錯体形成のモーメント解析
- ・高速液体クロマトグラフィーによる α -シクロデキストリンとクロトン酸の包接反応のモーメント解析
- ・高速液体クロマトグラフィーによるコレステロール添加リポソームの物質透過性のモーメント解析

V. 担当講義科目(2024年度)

分析化学入門、分析化学2、化学実験A、化学実験B、化学実験C、化学の最前線、研究実験1、研究実験2、化学と自然、現代化学の成果と社会生活（セカンドステージ大学科目）

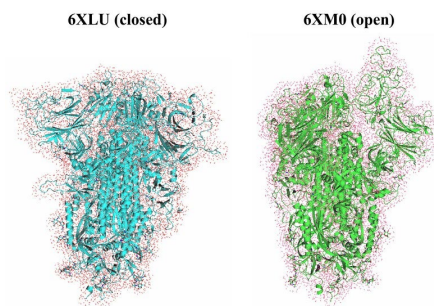
VI. その他

- ・作業環境測定士登録講習講師（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・総合精度管理委員会委員（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・受験準備講習講師（公益社団法人日本作業環境測定協会）

I. 最近の研究成果

"Large-scale FMO-MP2 calculations of the spike protein droplet model"

H. Doi, T. Nakano, K. Sakakura, K. Akisawa, K. Okuwaki, Y. Hirano, E. Yamamoto, K. Yasuoka, S. Ohshima, T. Katagiri, and Y. Mochizuki*, *Journal of Computational Chemistry*, **46** (2025) e70052-1-6. Open Access Paper.
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcc.70052>>

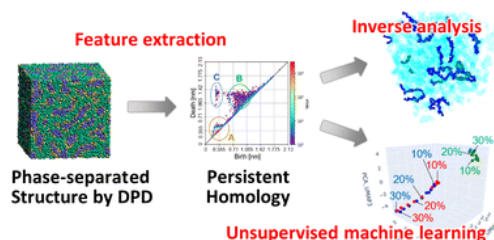


The spike protein of SARS-CoV-2 is a challenging target for theoretical approaches. Here we report a benchmark calculation of the spike protein droplet model by the fragment molecular orbital (FMO) at the second-order Møller-Plesset perturbation (MP2) level on the supercomputer Fugaku. One hundred structure samples from molecular dynamics (MD) simulations were used for both the closed and open forms of this protein (PDB IDs 6XLU and 6XM0 respectively). The number of total fragments is about 20,000, and the job time per structure was about 2 h on 8 racks of Fugaku.

"Feature vectorization of microphase-separated structures in polymeric materials using dissipative particle dynamics and persistent homology for machine learning applications"

Y. Higashi, K. Okuwaki, Y. Mochizuki, T. Fujigaya, and K. Kato*, *Digital Discovery*, **4** (2025) 1339-1351. Open Access Paper.
<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/dd/d4dd00376d>>

Recently, materials informatics (MI) has gained attention as an efficient approach for materials development. However, its application to polymers has been limited owing to the complexity and significance of the higher-order structures unique to these materials. This study focuses on microphase-separated structures, among the higher-order structures, as they influence many functional polymeric materials that support modern society. To implement MI that accounts for specific higher-order structures, such as microphase-separated structures, these structures must be quantified and converted into features. This approach addresses a gap in current materials informatics, in which traditional methods do not adequately account for the complex structures of polymers. Persistent homology (PH), a topological data analysis method, was used to extract features from the microphase-separated structures of polymeric materials. A coarse-grained simulation method known as dissipative particle dynamics (DPD) was used to generate the microphase-separated structures for PH analysis. The method was validated using electrolyte membranes for fuel cells, where microphase-separated structures are critical. Topological feature extraction was successfully performed on Nafion™ and its analogs, Aquivion® and Flemion™. Additionally, the correlation between the extracted features and proton conductivity was analyzed using unsupervised machine learning, which indicated that these features can be used to predict proton conductivity. The combination of DPD and PH can effectively convert microphase-separated structures into features. This method may be applicable to a wide range of polymeric materials influenced by microphase-separated structures, as it is not limited to proton exchange membranes or proton conductivity. This research marks a significant step toward advancing polymer informatics by incorporating the microphase-separated structures of polymers.



II. 発表論文リスト (2022-2024 年度)

"Extension of the K-orbital method and its demonstration in conjunction with spin-adapted large-scale parallelized CASCI", K. Tanaka*, T. Ishikawa, and Y. Mochizuki, Chem. Lett., 54 (2025) upaf112-1-4.

"Feature vectorization of microphase-separated structures in polymeric materials using dissipative particle dynamics and persistent homology for machine learning applications", Y. Higashi, K. Okuwaki, Y. Mochizuki, T. Fujigaya, and K. Kato*, Dig. Discov., 4 (2025) 1339-1351.

"Concurrent processing of VQE-UCCSD calculations with the FMO scheme", H. Doi, K. Sugisaki, T. Nakano, T. Katagiri, and Y. Mochizuki*, submitted to a peer review journal / the first draft is available at <<https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/67c6875afa469535b9d8b7fa>>.

"FMO-based interaction analysis on DEET/icaridin - AgamOBP1 complex", K. Akisawa, Y. Sakuma, A. Tsukamoto, H. Doi, K. Okuwaki, Y. Hirano, E. Yamamoto, K. Yasuoka, and Y. Mochizuki*, Chem. Lett., 54 (2025) upaf030-1-5.

"Large-scale FMO-MP2 calculations of the spike protein droplet model", H. Doi, T. Nakano, K. Sakakura, K. Akisawa, K. Okuwaki, Y. Hirano, E. Yamamoto, K. Yasuoka, S. Ohshima, T. Katagiri, and Y. Mochizuki*, J. Comp. Chem., 46 (2025) e70052-1-6.

"Acceleration of Environmental Electrostatic Potential Using Cholesky Decomposition with Adaptive Metric (CDAM) for Fragment Molecular Orbital-based Molecular Dynamics (FMO-MD) Simulation", T. Nakano*, Y. Komeiji, Y. Okiyama, and Y. Mochizuki, J. Comp. Chem. Jpn. Intern. Ed., 10 (2024) Article ID: 2023-0038-1-8.

"Geometry Optimization using the Frozen Domain and Partial Dimer Approach with the Fragment Molecular Orbital Method: Implementation, Benchmark, and Application for Ligand-Binding Site of Proteins", K. Okuwaki, N. Watanabe, K. Kato, C. Watanabe, N. Nakayama, A. Kato, Y. Mochizuki, T. Nakano, T. Honma, and K. Fukuzawa*, J. Chem. Inform. Model., 64 (2024) 9449-9458.

"Size-consistency and orbital-invariance issues revealed by VQE-UCCSD calculations with the FMO scheme", K. Sugisaki*, T. Nakano, and Y. Mochizuki, J. Comp. Chem., 45 (2024) 2204-2213.

"DPD simulation to reproduce lipid membrane microdomains based on fragment molecular orbital calculations", H. Doi*, Y. Osada, Y. Tachino, K. Okuwaki, M. W. S. Goh, R. Tero, and Y. Mochizuki, Appl. Phys. Express, 17 (2024) 055001-1-5.

"Towards tailoring hydrophobic interaction with uranyl(VI) oxygen for C-H activation", S. Tsushima*, J. Kretzschmar, H. Doi, K. Okuwaki, M. Kaneko, Y. Mochizuki, and K. Takao, Chem. Comm., 60 (2024) 4769-4772.

"Enhancement of energy decomposition analysis in fragment molecular orbital calculations", S. Matsuoka, S. Sakakura, Y. Akinaga, K. Akisawa, K. Okuwaki, H. Doi, and Y. Mochizuki*, J. Comp. Chem., 45 (2024) 898-902.

"Prediction of Binding Pose and Affinity of Nelfinavir, a SARS-CoV-2 Main Protease Repositioned Drug, by Combining Docking, Molecular Dynamics, and Fragment Molecular Orbital Calculations", Y. Handa, K. Okuwaki, Y. Kawashima, R. Hatada, Y. Mochizuki, Y. Komeiji, S. Tanaka, T. Furuishi, E. Yonemochi, T. Honma, and K. Fukuzawa*, J. Phys. Chem. B, 128 (2024) 2249-2265.

"Development of Reverse Mapping System Bridging Dissipative Particle Dynamics and Fragment

Molecular Orbital Calculation", K. Okuwaki, H. Doi, T. Ozawa, and Y. Mochizuki*, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) 110902-1-4.

"Dissipative particle dynamics simulation for peptoid nanosheet with non-empirical parameter set", Y. Tachino, K. Okuwaki, H. Doi, K. Akisawa, and Y. Mochizuki*, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) 090902-1-6.

"Bayesian phase difference estimation algorithm for direct calculation of fine structure splitting: accelerated simulation of relativistic and quantum many-body effects", K. Sugisaki*, V. S. Prasanna, S. Ohshima, T. Katagiri, Y. Mochizuki, B. K. Sahoo, and B. P. Das, Electr. Struct., 5 (2023) 035006-1-10.

"Machine learning to improve efficiency of non-empirical interaction parameter for dissipative particle dynamics (DPD) simulation", H. Doi*, S. Matsuoka, K. Okuwaki, R. Hatada, S. Minami, R. Suhara, and Y. Mochizuki, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) 070901-1-6.

"Bifurcated hydrogen bonds in a peptide crystal unveiled by X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy", K. Motai, N. Koishihara, T. Narimatsu, H. Ohtsu, M. Kawano, K. Akisawa, K. Okuwaki, T. Mori, J.-S. Kim, Y. Mochizuki, and Y. Hayamizu*, Cryst. Growth Des., 23 (2023) 4556-4561&6988.

"Practical computational chemistry course for a comprehensive understanding of organic, inorganic, and physical chemistry: from molecular interactions to chemical reactions", N. Kuroki, Y. Mochizuki, and H. Mori*, J. Chem. Educ., 100 (2023) 647-654.

"Bayesian phase difference estimation algorithm for direct calculation of fine structure splitting: quantum simulation of relativistic quantum chemistry", K. Sugisaki*, V. S. Prasanna, S. Ohshima, T. Katagiri, Y. Mochizuki, and B. P. Das, Electr. Struct., 5 (2023) 035006-1-10.

"Lattice folding simulation of peptide by quantum computation", R. Saito, K. Okuwaki, Y. Mochizuki*, R. Nagai, T. Kato, K. Sugisaki, and Y. Minato, J. Comp. Chem. Jpn. Intern. Ed., 9 (2023) ID: 2022-0036.

"Variational quantum eigensolver simulations with the multireference unitary coupled cluster ansatz: a case study of the C_{2v} quasi-reaction pathway of beryllium insertion into a H_2 molecule", K. Sugisaki*, T. Kato, Y. Minato, K. Okuwaki, and Y. Mochizuki, Phys. Chem. Chem. Phys., 24 (2022) 8439-8452.

"Collective residue interactions in trimer complexes of SARS-CoV-2 spike proteins on the basis of fragment molecular orbital method", K. Okuwaki, K. Akisawa, R. Hatada, Y. Mochizuki, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, and S. Tanaka*, Appl. Phys. Express, 15 (2022) 017001-1-9.

"FMO 法の相互作用情報を用いた相分離シミュレーションとの連携", 奥脇弘次*, 土居英男, 小沢拓, 望月祐志, J. Comp. Chem. Jpn., 23 (2024) 105-114.

"ABINIT-MP プログラムの現状と今後", 望月祐志*, 中野達也, 坂倉耕太, 土居英男, 奥脇弘次, 加藤季広, 滝沢寛之, 大島聡史, 星野哲也, 片桐孝洋, J. Comp. Chem. Jpn., 23 (2024) 85-97.

"FMODB からのデータ取得用 Python スクリプトの開発", 松岡壮太, 柿沼紗也果, 奥脇弘次, 土居英男, 望月祐志*, J. Comp. Chem. Jpn., 23 (2024) 45-49.

"フラグメント分子軌道計算による開殻・多参照の量子系の扱い", 望月祐志*, 中野達也, 坂倉耕太, 杉崎研司, 田中成典, 計算工学, 29 (2024) 4813-4817.

"FMO プログラム ABINIT-MP の整備状況 2023", 望月祐志*, 中野達也, 坂倉耕太, 奥脇弘次, 土

居英男, 加藤季広, 滝沢寛之, 成瀬彰, 大島聡史, 星野哲也, 片桐孝洋, J. Comp. Chem. Jpn., 23 (2024) 4-8.

ネクスト「富岳」向けの"計算科学ロードマップ 2023", FMO 計算関係の執筆と取り纏め, 2023/12/26 公開, <<https://cs-forum.github.io/roadmap-2023/>>.

"タンパク質に関する FMO-DPD シミュレーション用パラメータ算定と試行", 太刀野雄介, 土居英男, 奥脇弘次, 平野秀典, 望月祐志*, J. Comp. Chem. Jpn., 22 (2023) 15-17.

"「富岳」時代のフラグメント分子軌道計算", 望月祐志*, 「化学」, 2023 年 8 月号, 12-15.

"量子アプリケーション", 杉崎研司*, 望月祐志, 映像情報メディア学会誌, 77 (2023) 43-48.

"FMO プログラム ABINIT-MP の整備状況 2022", 望月祐志*, 中野達也, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 佐藤伸哉, 奥脇弘次, 秋澤和輝, 土居英男, 大島聡史, 片桐孝洋, J. Comp. Chem. Jpn., 21 (2022) 106-110.

"量子コンピュータを利用したタンパク質の畳み込みモデル", 齊藤瑠偉, 奥脇弘次, 望月祐志*, 永井隆太郎, 加藤拓己, 杉崎研司, 湊雄一郎, J. Comp. Chem. Jpn., 21 (2022) 39-42.

III. 学会発表 (2024 年度)

"フラグメント分子軌道法と変分量子アルゴリズムに基づく量子化学計算とユニタリー結合クラスター法における Trotter 分解の影響について" (口頭) 杉崎研司*, 中野達也, 望月祐志, 理論化学討論会, つくば, 2024/5/21.

"第 Xa 因子阻害薬の MM-MD/FMO 連携による相互作用解析" (口頭) 芳根僚平*, 平野秀典, 土居英男, 北原駿, 秋澤和輝, 奥脇弘次, 山本詠士, 泰岡顕治, 望月祐志, 日本コンピュータ化学会 2023 年春季年会, 東京, 2024/6/6.

"MD/FMO 連携による PPAR- γ に結合するチアゾリジン系リガンドの相互作用解析" (口頭) 新井大貴*, 北原駿, 土居英男, 奥脇弘次, 平野秀典, 山本 詠士, 泰岡顕治, 海東和麻, 山西芳裕, 望月祐志, 日本コンピュータ化学会 2023 年春季年会, 東京, 2024/6/6.

"DPD シミュレーション用パラメータの非経験的算定の機械学習による効率化#2" (口頭) 土居英男*, 松岡壮太, 太刀野雄介, 奥脇弘次, 平野秀典, 望月祐志, 第 29 回計算工学講演会, 神戸, 2024/6/11.

"FMO プログラム ABINIT-MP の GPU 化への対応" (口頭) 坂倉耕太*, 望月祐志, 中野達也, 成瀬彰, 大島聡史, 星野哲也, 片桐孝洋, 第 29 回計算工学講演会, 神戸, 2024/6/12.

"FMO 法を用いた粗視化粒子間パラメータ算定における多体効果の取込み" (口頭) 奥脇弘次*, 土居英男, 小沢拓, 望月祐志, 第 29 回計算工学講演会, 神戸, 2024/6/12.

"ABINIT-MP プログラムによるフラグメント分子軌道(FMO)計算 1,2" (オンライン依頼講義) 望月祐志*, 理研 - 配信講義 計算科学技術特論 B (2024), 2022/6/6&2022/6/13. <<https://www.r-ccs.riken.jp/outreach/schools/20240411-0725/>>.

"ABINIT-MP を使った非経験的フラグメント分子軌道(FMO)計算の現況と高分子科学への応用" (依頼講義) 望月祐志*, 奥脇弘次, 土居英男, 小沢拓, 中野達也, 坂倉耕太, 大島聡史, 片桐孝洋, 第 28 回高分子計算機科学研究会講座, 2024/7/11.

"FMO プログラム ABINIT-MP の現状と今後" (口頭) 望月祐志*, 坂倉耕太, 土居英男, 奥脇弘次, 加藤季広, 滝沢寛之, 成瀬彰, 大島聡史, 星野哲也, 片桐孝洋, 分子科学討論会 2024, 京都, 2024/9/19.

"FMO 法を用いた粗視化粒子間相互作用パラメータ算定における多体効果の導入" (口頭) 奥脇弘次*, 馬場剛史, 土居英男, 小沢拓, 望月祐志, 分子科学討論会 2024, 京都, 2024/9/19.

"ノイラミニダーゼ阻害薬の MM-MD/FMO 相互作用解析" (口頭) 土居英男*, 鉄川大陸, 濱俊也, 松岡壮太, 秋澤和輝, 奥脇弘次, 平野秀典, 山本詠士, 泰岡顕治, 望月祐志, 応用物理学会秋期年会 2024, 新潟, 2024/9/18.

"AlphaFold2 によるタンパク質の予測構造の検証#1" (ポスター) 奥谷星太郎*, 新井大貴, 芳根僚平, 土居英男, 望月祐志, 応用物理学会秋期年会 2024, 新潟, 2024/9/20.

"モノアミン酸化酵素(MAO)B とリガンドの FMO 相互作用解析" (ポスター) 新井大貴*, 土居英男, 奥脇弘次, 平野秀典, 山本詠士, 泰岡顕治, 海東和麻, 山西芳裕, 望月祐志, 応用物理学会秋期年会 2024, 新潟, 2024/9/20.

"低コストの FMO 計算からの定量的相互作用エネルギー算定の試み#1" (ポスター) 芳根僚平*, 土居英男, 松岡壮太, 奥脇弘次, 望月祐志, 応用物理学会秋期年会 2024, 新潟, 2024/9/20.

"水中 X 線吸収分光法による脂質二重膜のイオン配位構造解析" (口頭) 金城ゆう*, 長坂将成, 奥脇弘次, 望月祐志, 手老龍吾, 応用物理学会秋期年会 2024, 新潟, 2024/9/20.

"FMO 計算に基づく非経験的な α パラメータ算定手法の開発と応用" (依頼講演) 奥脇弘次*, 土居英男, 小沢拓, 望月祐志, 第 73 回高分子討論会, 新潟, 2024/9/26.

"FMO プログラム ABINIT-MP の高速化と大規模系対応" (依頼講演) 坂倉耕太, 中野達也, 望月祐志*, 第 5 回スーパーコンピュータ「不老」ユーザ会, 名古屋, 2024/10/2.

"Structural Characterization of Ion Coordination in Lipid Bilayers Using X-ray Absorption Spectroscopy in Water" (Oral) Y. Kinjo*, M. Nagasaka, K. Okuwaki, Y. Mochizuki, R. Tero, 10-th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), Kita-Kyushu, 2024/10/22.

"QUBO/HOBO 形式によるタンパク質の格子モデルの畳み込みシミュレーション" (口頭) 豊田信太郎, 安田翔也, 土居英男, 奥脇弘次, 太刀野雄介, 湊雄一郎, 杉崎研司, 望月祐志*, 2024 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会 合同討論会, 京都, 2024/12/18.

"機械学習を利用した FMO 計算のハイスループット化" (ポスター) 土居英男*, 芳根僚平, 奥脇弘次, 小沢拓, 望月祐志, RadonPy コンソーシアム研究交流会, 東京, 2025/1/14.

"FMO プログラムの俯瞰 –これまでとこれから–" (口頭) 望月祐志*, 「FMO セミナー –これまでとこれから–」, 神戸, 2025/2/8.

"FMO スキームによる VQE-UCCSD シミュレーションの事例" (口頭) 望月祐志*, 土居英男, 杉崎研司, 中野達也, 片桐孝洋, 情報処理学会第 87 回全国大会, 茨木, 2025/3/15.

"FMO プログラム ABINIT-MP の GPU による高速化" (口頭) 坂倉耕太*, 中野達也, 成瀬彰, 大島聡史, 星野哲也, 片桐孝洋, 情報処理学会第 87 回全国大会, 茨木, 2025/3/15.

"FMO による有効パラメータを用いたタンパク質の格子モデル畳み込み" (口頭) 豊田信太郎, 安田翔也, 土居英男, 奥脇弘次, 太刀野雄介, 湊雄一郎, 杉崎研司, 望月祐志*, 応用物理学会春期

年会 2025, 野田, 2025/3/16.

"AlphaFold によるタンパク質の予測構造の系統的精度検証#2" (口頭) 奥谷星太郎*, 新井大貴, 芳根僚平, 土居英男, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2025, 野田, 2025/3/16.

"低コストの FMO 計算からの定量的相互作用エネルギー算定の試み-#2" (口頭) 芳根僚平*, 土居英男, 松岡壮太, 奥脇弘次, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2025, 野田, 2025/3/16.

"チアゾリジン系リガンドと受容体タンパク質の相互作用解析" (口頭) 新井大貴*, 土居英男, 奥脇弘次, 平野秀典, 山本詠士, 泰岡顕治, 海東和麻, 山西芳裕, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2025, 野田, 2025/3/16.

"タイヤゴムとシリカナノ粒子の混合に関する DPD シミュレーション" 近藤海斗, 太刀野雄介, 土居英男*, 奥脇弘次, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2025, 野田, 2025/3/17.

"電圧印加条件における脂質二重膜挙動の FMO による詳細解析 2" (口頭) 奥脇弘次*, 中島亮太, 土居英男, 住友弘二, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2025, 野田, 2025/3/17.

IV. 卒業研究・学位論文 (2024 年度)

2023 年度は 4 年次生の 7 名が、助教の土居英男氏との共同教育にて

- ・部分グラフ構造によるフラグメント分割ツールの開発
- ・AlphaFold によるタンパク質の予測構造の系統的精度検証
- ・タイヤゴムとシリカ NP の混合状態に関する DPD シミュレーション
- ・学部 2 年次向けの計算化学実習の教材作成の試み
- ・チロキシン結合タンパク質の MD-FMO 連携による相互作用解析
- ・パーシステントホモロジーを用いたリガンド-タンパク質の相互作用エネルギー予測
- ・量子アニーリングによるタンパク質の畳み込みシミュレーション

の卒業研究を行って卒業されました。これら 7 つの研究が、FMO 相互作用解析、FMO-DPD シミュレーション、機械学習などに渡っていることがお分かりいただけると思います。

V. 担当講義科目 (2024 年度)

数学 (化)、基礎化学実験、化学実験 B、情報科学 (化)、分子軌道論、研究実験 1、研究実験 2、物理化学基礎特論、物理化学応用特論 4

VI. その他

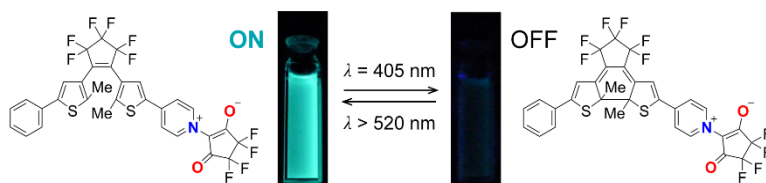
望月研究室では、活動の柱としてフラグメント分子軌道(FMO)法の研究開発と先導的な応用計算を自主開発のプログラム ABINIT-MP を使って展開しています。2020 年からは、世界有数の性能を誇るスーパーコンピュータ「富岳」も利用していますが、計算機科学の専門家との共同研究としてコードの高速化も併せて進めています。また、大規模 FMO 計算では結果のデータ量が膨大となりますので、機械学習やデータ科学を使った準自動解析を整えてきました。さらに、2030 年稼働予定の「富岳 NEXT」を念頭に GPU 処理対応の改造も進めています。

粗視化シミュレーション手法の一つである散逸粒子動力学(DPD)の有効パラメータを FMO 計算から算定する FMO-DPD 法もオリジナルで、機械学習によって計算コストを下げる試みも成功しました。また、FMO-DPD で生成された粗視化構造をリバースマッピングによって原子レベル構造に復元して FMO の相互作用解析を可能とするシステムも整備しました。FMO-DPD は化学系の産業界からも注目いただいております、「富岳」を使う産学連携プロジェクト(産業課題)を進めています。

I. 最近の研究成果

A visible-light-responsive fluorescent diarylethene having a betaine structureNishimura, R.; Kaisho, N.; Morimoto, M. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202403076.

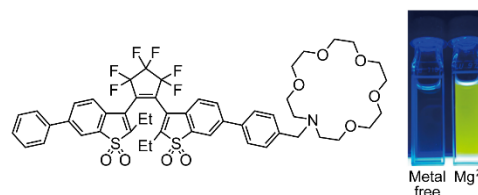
As a new molecular scaffold of photoswitchable fluorophore, we developed a photochromic diarylethene containing a betaine structure based on pyridinium *N*-enolate. A facile reaction of a pyridyl-substituted dithienylperfluorocyclopentene derivative with octafluorocyclopentene constructed the betaine structure. The introduction of the betaine moiety provided the diarylethene molecule with bathochromically shifted optical absorption and fluorescing ability, thus enabling the molecule to function as a visible-light-responsive turn-off mode photoswitchable fluorophore. The molecule in the open-ring form emitted bright bluish green fluorescence. Upon irradiation with 405 nm light, the molecule underwent cyclization isomerization to form the closed-ring isomer and the fluorescence intensity significantly decreased. The turn-off mode fluorescence photoswitching was observed not only in solution but also in polymer films.

**Mechanically induced transient fluorescence of photochromic diarylethene crystals for sensing and security material**Nishimura, R.; Kobayashi, Y.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Morimoto, M. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2400143.

Luminescent materials responding to mechanical stimulation can visualize the strain and mechanical damage applied to objects. Mechanofluorochromism is a well-known phenomenon induced by the mechanical force on fluorescent crystalline materials. However, simple application of the mechanofluorochromism is unsuitable for temporally and spatially detecting stress in detail because the fluorescent state is kept for rather long period. Here, the dynamic stress-sensing luminescent solid material of a photochromic diarylethene with a fluorescent moiety is reported. Under the stress applied to the crystalline state, this material emitted cyan-colored transient fluorescence that is rapidly diminished within a few second. This dynamic fluorescence phenomenon is well controlled by the combination of light irradiation and other external stimuli (organic solvent vapor and/or heat). In addition, the luminescence period is regulated by the excitation wavelength and magnitude of applied force. By utilizing these responses, the rewritable dynamic information encryption is successfully demonstrated. This material with transient fluorescence overcomes the persistence of fluorescence color of mechanochromism and present results provide a new principle for multifunctional light-emitting materials responding to mechanical stimulation.

**A turn-on mode fluorescent diarylethene having an azacrown ether receptor: Metal-ion-gated enhancement of the photoreactivity and fluorescence**Takaku, S.; Nishimura, R.; Morimoto, M. *Dyes Pigm.* **2023**, *216*, 111354.

This paper reports the metal-ion-gated enhancement of the photoreaction and fluorescence of a newly synthesized photoswitchable fluorescent diarylethene derivative having an azacrown ether receptor. In the absence of metal ions, the diarylethene molecule underwent the photoisomerization and turn-on mode switching of fluorescence, but the photoreactivity and fluorescing ability were suppressed by intramolecular photoinduced electron transfer (PET) from the azacrown ether moiety to the diarylethene unit. Upon binding of a metal ion to the azacrown ether, the PET process was blocked, and the photoreactivity and fluorescence were significantly enhanced. Such photoswitchable fluorescent molecules that change their photoresponsive properties upon recognizing metal ions have the potential to function as metal-ion chemosensors and molecular probes in metal-ion-sensitive super-resolution fluorescence microscopy.



II. 発表論文リスト (2022-2024年度)

“Deciphering the optical switching mechanism of CdSe/CdS QDs luminescence by diarylethene molecular photoswitches: A stochastic model analysis” Yamamoto, M.; Morimoto, M.; Irie, M.; Eguchi, D.; Tamai, N. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 19758-19766.

“A visible-light-responsive fluorescent diarylethene having a betaine structure” Nishimura, R.; Kaisho, N.; Morimoto, M. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202403076.

“Reversible change of luster color from pale yellow to wine red in microcrystalline film by photochromic diarylethene having a naphthyl group” Shiromae, R.; Nakagawa, Y.; Watanabe, S.; Nishimura, R.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *CrystEngComm* **2024**, *26*, 5090-5098.

“Molecular design of pyrene and its derivatives to make microcrystalline films with silver luster effect using drop-casting method” Maeda, T.; Nakagawa, Y.; Nishimura, R.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 4563-4571.

“Near-infrared two-photon absorption and excited state dynamics of a fluorescent diarylethene derivative” Sotome, H.; Nagasaka, T.; Konishi, T.; Kamada, K.; Morimoto, M.; Irie, M.; Miyasaka, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2024**, *23*, 1041-1050.

“Mechanically induced transient fluorescence of photochromic diarylethene crystals for sensing and security material” Nishimura, R.; Kobayashi, Y.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Morimoto, M. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2400143.

“Self-assembly of chiral diarylethene microcrystals by the sublimation process to form foliage scroll pattern” Nishimura, R.; Fujimoto, A.; Kamitanaka, T.; Sugiyama, H.; Sekine, A.; Yasuda, N.; Hattori, Y.; Morimoto, M.; Mayama, H.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 2791-2798.

“Straightforward fabrication of double roughness structures on a microcrystalline film of a diarylethene derivative” Hashimoto, Y.; Hase, A.; Shiromae, R.; Nishimura, R.; Morimoto, M.; Hattori, Y.; Mayama, H.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Langmuir* **2024**, *40*, 7661-7668.

“Photoinduced multi-step bending of 7-acetoxy-4-methylcoumarin crystal” Kitagawa, M.; Nakagawa, Y.; Ii, T.; Nishimura, R.; Morimoto, M.; Kirito, K.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 913-922.

“A turn-on mode fluorescent diarylethene having an azacrown ether receptor: Metal-ion-gated enhancement of the photoreactivity and fluorescence” Takaku, S.; Nishimura, R.; Morimoto, M. *Dyes Pigm.* **2023**, *216*, 111354.

“Dual-radical-based molecular anisotropy and synergy effect of semi-conductivity and valence tautomerization in a photoswitchable coordination polymer” Dai, J.-W.; Li, Y.-Q.; Li, Z.-Y.; Zhang, H.-T.; Herrmann, C.; Kumagai, S.; Damjanović, M.; Enders, M.; Nojiri, H.; Morimoto, M.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Yamashita, M. *Nat. Sci. Rev.* **2023**, *10*, nwad047.

“Efficient surface peeling, a photoinduced result of photochromic diarylethene crystal by multistep light irradiation” Nakagawa, Y.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Cryst. Growth Des.* **2023**, *23*, 1581-1591.

“Diarylethene isomerization by using triplet-triplet annihilation photon upconversion” Larsson, W.; Morimoto, M.; Irie, M.; Andréasson, J.; Albinsson, B. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203651.

“Multicolor photochromism of two-component diarylethene crystals containing oxidized and unoxidized benzothiophene groups” Nishimura, R.; Nagakawa, Y.; Morimoto, M. *Crystals* **2022**, *12*, 1730.

“Phototunable golden luster microcrystalline film of photochromic diarylethene” Nakagawa, Y.; Nishimura, R.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1438-1444.

“White light emission generated by two stacking patterns of a single organic molecular crystal” Nakagawa, Y.; Kinoshita, K.; Kasuno, M.; Nishimura, R.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Hatakeyama, M.; Sakamoto, Y.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Mater. Adv.* **2022**, 3, 6466-6473.

“Turn-on mode fluorescent diarylethene containing neopentyl substituents that undergoes all-visible-light switching” Nishimura, R.; Fujisawa, E.; Ban, I.; Iwai, R.; Takasu, S.; Morimoto, M.; Irie, M. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 4715-4718.

“Photoinduced cytotoxicity of photochromic symmetric diarylethene derivatives: the relation of structure and cytotoxicity” Nakagawa, Y.; Hishida, T.; Hatano, E.; Sumaru, K.; Morishita, K.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 3211-3217.

“Visualization of the microstructure and the position-dependent diffusion coefficient in a blended polymer solid using photo-activation localization microscopy combined with single-molecule tracking based on one-color fluorescence-switching of diarylethene” Ito, S.; Funaoka, M.; Hanasaki, I.; Takei, S.; Morimoto, M.; Irie, M.; Miyasaka, H. *Polym. Chem.* **2022**, 13, 736-740.

Masakazu MORIMOTO

ORCID: 0000-0002-7494-0404 (<http://orcid.org/0000-0002-7494-0404>)

III. 学会発表（2024年度）

機械刺激駆動光反応と動的発光挙動を示すフォトクロミック結晶

西村涼・森本正和，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，口頭発表

ジアリールエテン結晶における弾性と塑性の光ON-OFFスイッチングおよび亀裂の光誘起と光修復

福地純・森本正和・西村涼，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，口頭発表

アリール部位にチエノチオフェン環を有するジアリールエテンの溶液中および結晶中での光反応特性

古仙愛美・金子響・森本正和・西村涼，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，ポスター発表

光スイッチングメカノフォアの創出へ向けたジアリールエテンDiels-Alder付加体の合成

三瓶将弥・西村涼・森本正和，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，ポスター発表

機械刺激に応答して蛍光するジアリールエテン結晶の創製

菊地萌・小林優加・森本正和・西村涼，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，ポスター発表

チエノチオフェン環を有するジアリールエテンの合成とフォトクロミック特性の評価

金子響・森本正和・西村涼，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，ポスター発表

ビスベンゾチエニルエテンの蛍光スイッチング特性に対する5位置換基の効果

長谷川雄大・西村涼・五月女光・宮坂博・入江正浩・森本正和，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，ポスター発表

高分子鎖を有するジアリールエテンのフォトクロミズムとメカノ反応性

大引岳人・西村涼・入江正浩・森本正和，2024年光化学討論会，九州大学伊都キャンパス（福岡市），2024年9月3-5日，ポスター発表

ベンゾチオフェンジオキシドを有する非対称ジアリールエテンのフォトクロミズムと蛍光

西克海・西村涼・森本正和, 2024年光化学討論会, 九州大学伊都キャンパス (福岡市), 2024年9月3-5日, ポスター発表

光誘起セルフヒーリング現象を示すフレキシブルジアリールエテン結晶

西村涼・福地純・森本正和, 第34回基礎有機化学討論会, 札幌コンベンションセンター (札幌市), 2024年9月11-13日, 口頭発表

弾性・塑性変形を示すジアリールエテン結晶における変形能の光ON-OFFスイッチングと亀裂の光誘起・修復

福地純・西村涼・森本正和, 第33回有機結晶シンポジウム, 東京科学大学大岡山キャンパス (東京都), 2024年10月26-27日, 口頭発表

IV. 卒業研究・学位論文 (2024年度)

多環芳香族置換基を有する蛍光性ジアリールエテンの合成

ジメチルジヒドロピレン型新規逆フォトクロミック分子の合成

反応点にベンジル基を有するジアリールエテンの合成と光反応性の評価

動的メカノフルオロクロミズムに対する分子間水素結合の効果

機械刺激によって異性化するクロミック分子の開発

マルチカラー蛍光スイッチングを示すジアリールエテン混晶の作製

光誘起亀裂・自己修復機能を示す結晶の創製

フォトメカニカル分子結晶と機能性高分子材料の複合化

高分子鎖を有するジアリールエテンのメカノ開環反応 (修士論文)

チエノチオフェン環を有するジアリールエテンの合成とフォトクロミック特性の評価 (修士論文)

ベンゾチオフェンジオキシドを有するジアリールエテンの光応答特性の溶媒効果 (修士論文)

ビスベンゾチエニルエテンの蛍光スイッチング特性に対する5位置換基の効果 (修士論文)

V. 担当講義科目 (2024年度)

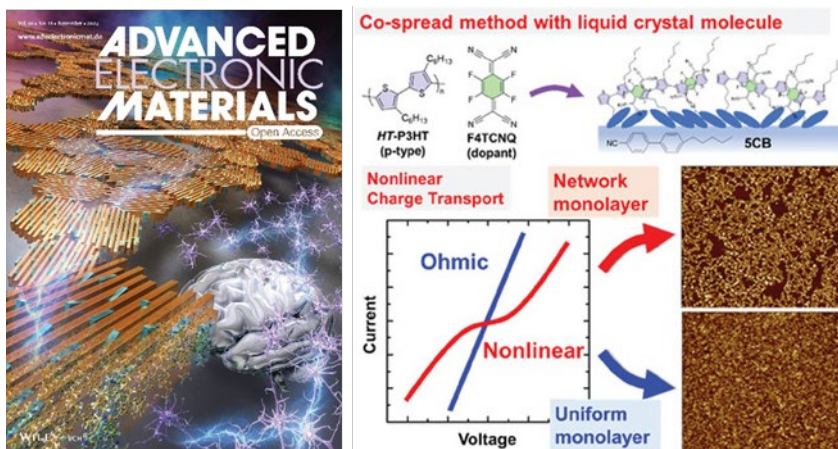
有機構造決定法, 有機化学3, 高分子化学, 化学の最前線, 化学実験A, 化学実験B, 研究実験1, 研究実験2, 有機化学基礎特論 (大学院), 有機化学応用特論2 (大学院), 化学と自然 (全学共通科目)

I. 最近の研究成果

Formation of Conjugated Polymer Monolayer Networks on Water Surface and Nonlinear Charge Transport

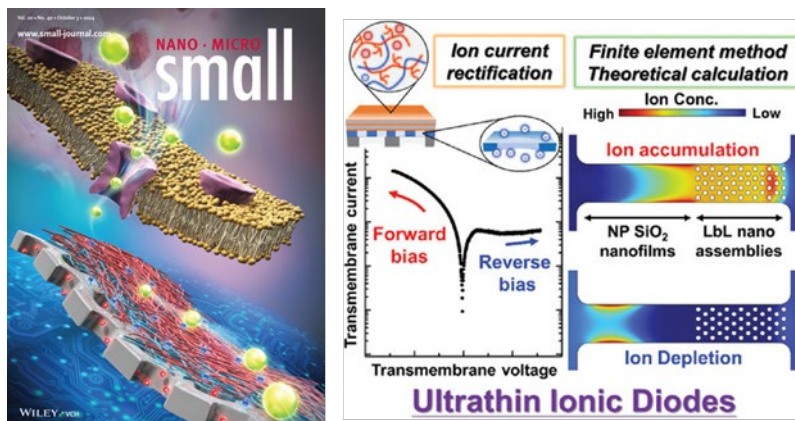
Ishizaki-Betchaku, Y.; Hara, N.; Matsuda, T.; Matsui, J.; Seki, T.; Nagano, S. *Adv. Electron. Mater.*, 10 (11), 2400427 1-11) (2024).

Material-networked conduction paths provide nonlinear electronic properties, which are essential components of computing and physically mimic the brain. In this study, the formation of conjugated polymer monolayer networks and their nonlinear charge transport is demonstrated. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) monolayer networks doped with 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) is fabricated using the co-spread method with an amphiphilic liquid crystal molecule at the air–water interface. Atomic force microscopy and Ultraviolet–visible–near-infrared absorption spectroscopy measurements reveal the network surface morphologies and doped electronic states. The correlation between the nonlinear electronic characteristics and network structures of the P3HT/F4TCNQ monolayer networks is further systematically investigated through current–voltage and voltage–time measurements for various doping levels, network densities, and numbers of transferred layers. The current–voltage characteristics of the P3HT/F4TCNQ monolayer network device with a simple two-terminal structure exhibit nonlinear and ohmic conduction behavior, which depend strongly on the network density and geometric dimension (number of transferred layers). It is concluded that the nonlinear properties arise from the limited and unique network of 2D conduction passes. This study highlights the unique features of conducting polymer monolayer networks, paving the way for neuromorphic device applications including conjugated semiconducting polymer-based material reservoirs with controllable nanostructures.

**Ultrathin Ionic Diodes with Electrostatically Heterogeneous Hybrid Interfaces of Nanoporous SiO₂ Nanofilms and Polymer Layer-by-Layer Multilayers**

Ishizaki-Betchaku, Y.; Kumakura, N.; Yamamoto, S.; Nagano, S.; Mitsuishi, M. *Small*, 20 (40), 2470293 (2024).

Nanofluidic ionic diodes have attracted much attention due to their unique functions as unidirectional ion transportation ability and promising applications from molecular sensing, and energy harvesting to emerging neuromorphic devices. However, it remains a challenge to fabricate diode-like nanofluidic systems with ultrathin film thickness <100 nm. Herein the formation of ultrathin ionic diodes from hybrid nanoassemblies of nanoporous (NP) SiO₂ nanofilms and polyelectrolyte layer-by-layer (LbL) multilayers is described. Ultrathin ionic diodes are prepared by integrating polyelectrolyte multilayers onto photo-oxidized NP SiO₂ nanofilms obtained from silsesquioxane-containing block copolymer thin films as a template. The obtained ultrathin ionic diodes exhibit ion current rectification (ICR) properties with high ICR factor = ≈ 20 under low ionic strength and asymmetric pH conditions. It is concluded that this ICR behavior arises from effective ion accumulation and depletion at the interface of NP SiO₂ nanofilms and LbL multilayers attributed to high ion selectivity by combining the experimental data and theoretical calculations using finite element methods. These results demonstrate that the hybrid nano assemblies of NP SiO₂ nanofilms and polyelectrolyte LbL multilayers have potential applications for (bio)sensing materials and integrated ionic circuits for seamless connection of human-machine interfaces.



II. 発表論文リスト (2022-2024 年度)

- “Interfacial bottom-up fabrication of ultrathin nanoporous films: techniques, characterization and applications,” Ishizaki-Betchaku, Y.; Yamamoto, S.; Nagano, S.; Mitsuishi, M. *Jap. J. App. Phys.*, 64, 030801 (2024). Review
- “Reversible photoswitching of proton conduction in hetero-smectic lamellar structures formed by side-chain liquid crystalline copolymer thin films,” Ishizaki-Betchaku, Y.; Suetsugu, K.; Hara, M.; Nagao, Y.; Matsui, J.; Seki, T.; Nagano, S. *Polym. International*. doi:10.1002/pi.6741
- “Formation of Conjugated Polymer Monolayer Networks on Water Surface and Nonlinear Charge Transport,” Y. Ishizaki-Betchaku, Y.; Hara, N.; Matsuda, T.; Matsui, J.; Seki, T.; Nagano, S. *Adv. Electron. Mater.*, 10 (11), 2400427 1-11) (2024).
- “Effects of Alkyl Side Chain Length on the Structural Organization and Proton Conductivity of Sulfonated Polyimide Thin Films,” Honbo, T.; Ono, Y.; Suetsugu, K.; Hara, M.; Taborosi, A.; Aoki, K.; Nagano, S.; Koyama, M.; Nagao, Y. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 6(21), 13217-13227 (2024).
- “Crystalline Formation Enhances Hydrogen Evolution Reaction Property of Copper Azaphthalocyanine on Carbon Electrodes,” Ishibashi, K.; Liu, T.; Ishizaki, Y.; Nagano, S.; Yoshida, J.; Ono, S.; Takahashi, Y.; Kumatani, A.; Yabu. H. *ACS Appl. Energy Mater.* 7 (22), 10466–10473 (2024).
- “Ultrathin Ionic Diodes with Electrostatically Heterogeneous Hybrid Interfaces of Nanoporous SiO₂ Nanofilms and Polymer Layer-by-Layer Multilayers,” Ishizaki-Betchaku, Y.; Kumakura, N.; Yamamoto, S.; Nagano, S.; Mitsuishi, M. *Small*, 20 (40), 2470293 (2024).
- “Order-Order Transition in Statistical Copolymer Thin Film Induced by LCST-Type Behavior,” Kikuchi, M.; Hara, M.; Nagano, S.; Ebe, H.; Matsui, J. *J. Phys. Chem. B*, 128 (31), 7681-7689 (2024).
- “Assembly Structure Formation in Bulk and Ultrathin Films of Poly (substituted methylene) Having an Azobenzene Side Chain,” Kawakami, C.; Hara, M.; Nagano, S.; Shimomoto, H.; Yorimoto, Y.; Yamada, T.; Oda, S.; Ihara, E.; Seki, T. *Langmuir*, 40, 21, 11297–11306 (2024).
- “Influence of Humidity on Layer-by-Layer Growth and Structure in Coordination Networks,” Aoki, K.; Matsuzawa, T.; Suetsugu, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Nagao, Y. *Inorg. Chem.*, 63 (15), 6674-6682 (2024).
- “Mechanism of High Proton Mobility in the Two-Dimensional Nanospace at the Interlayer of a Multilayer Polymer Nanosheet Film,” Inoue, M.; Sakashita, R.; Kagaya, S.; Gemmei-Ide, M.; Yao, Y.; Suwansoonorn, A.; Nagano, S.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Nagao, Y.; Matsui J. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127, 24046.
- “Effect of the Poly (ethylene glycol) Diacrylate (PEGDA) Molecular Weight on Ionic Conductivities in Solvent-Free Photo-Cross-Linked Solid Polymer Electrolytes,” Grewal, M. S.; Ishibashi, K.; Hara, M.; Ishizaki, Y.; Nagano, S.; Yabu H. *Langmuir*, 2023, 39, 10209.
- “Photoalignment and Photofixation of Chromonic Mesophase in Ionic Linear Polysiloxanes Using a Dual Irradiation System,” Hara, M.; Masuda, A.; Nagano, S.; Seki T. *Crystals*, 2023, 13, 326.
- “Janus metallic film with gold and silver luster by electroless deposition of silver using poly (dopamine acrylamide) thin film,” Ohke, M.; Akaishi, R.; Tachibana, K.; Kohri, M.; Nagano, S.; Ebe, H.; Matsui J. *RSC Adv.*, 2023, 13, 28104.
- “Induced Smectic E Phase in a Binary Blend of Side - Chain Liquid Crystalline Polymers,” Hida, N.; Nakajima, T.; Hara, M.; Seki, T.; Nagano, S. *Macromol. Rapid Commun.*, 2023, 44, 2200761.
- “Lyotropic Liquid Crystalline Property and Organized Structure in High Proton-Conductive Sulfonated Semialicyclic Oligoimide Thin Films,” Yao, Y.; Watanabe, H.; Hara, M.; Nagano, S.; Nagao, Y. *ACS Omega*, 2023, 8, 7470-7478
- “Photoalignment and Photofixation of Chromonic Mesophase in Ionic Linear Polysiloxanes Using a Dual Irradiation System,” Hara, M.; Masuda, A.; Nagano, S.; Seki, T. *Crystals*, 2023, 13, 326.
- “Order–order transitions in poly (N-octadecyl acrylamide-co-hydroxyethyl acrylamide) statistical copolymer films,” Kikuchi, M.; Saito, N.; Ohke, M.; Nagano, S.; Nishitsuji, S.; Matsui, J. *Soft Matter*, 2023, 19, 3058.
- “Induction of Highly Ordered Liquid Crystalline Phase of an Azobenzene Side Chain Polymer by Contact with 4'-Pentyl-4-cyanobiphenyl: An in Situ Study,” Kawakami, C.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Langmuir*, 2023, 39, 619-626.
- “Fast-Coating Process Based on Elongated Rodlike Preaggregate for Highly Oriented Thin Film of Donor–Acceptor π -Conjugated Polymer,” Minowa, Y.; Yabuuchi, Y.; Nagano, S.; Nagamatsu, S.; Fujii, A.; Ozaki, M. *ACS Appl. Mater.*

Interfaces, 2022, 14, 50112-50119.

“The Effect of a Topcoat with Amorphous Polymer Layers on the Mesogen Orientation and Photoalignment Behavior of Side Chain Liquid Crystalline Polymer Films,” Furuichi, M.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Appl. Sci.* 2022, 12, 9410.

“Hydration and OH⁻/Br⁻ Conduction Properties of Fluorene–Thiophene-Based Anion Exchange Thin Films Tethered with Different Cations,” Wang, F.; Nagano, S.; Hara, M.; Nagao, Y. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, 4, 5965-5974.

“Humidity-Induced Self-Assembled Nanostructures via Ion Aggregation in Ionic Linear Polysiloxanes,” Hara, M.; Kodama, A.; Washiyama, S.; Fujii, Y.; Nagano, S.; Seki, T. *Macromolecules*, 2022, 55, 4313-4319.

“Crystallization-Induced Uniform Nanodot Formation of Titanium Dioxide Films,” Hara, M.; Oguri, R.; Sarkar, S.; Nagano, S.; Seki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2022, 95, 216-220.

“Supramolecular Helical Assemblies of Dirhodium (II) Paddlewheels with 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octane: A Remarkable Substituent Effect on the Helical Sense Preference and Amplification of the Helical Handedness Excess of Metallo-Supramolecular Helical Polymers,” Okuda, S.; Ousaka, N.; Iwata, T.; Ishida, R.; Urushima, A.; Suzuki, N.; Nagano, S.; Ikai, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 2775-2792.

“Band-like transport of charge carriers in oriented two-dimensional conjugated covalent organic frameworks,” Ghosh, S.; Tsutsui, Y.; Kawaguchi, T.; Matsuda, W.; Nagano, S.; Suzuki, K.; Kaji, H.; Seki, S. *Chem. Mater.* 2022, 34, 736-745.

“Water-Retentive/Lipophilic Amphiphilic Surface Properties Attained by Hygroscopic Polysiloxane Ultrathin Films,” Hara, M.; Ueno, Y.; Nagano, S.; Seki, T. *J. Fiber Sci. Technol.*, 2022, 78, 169-177.

“State-and water repellency-controllable molecular glass of pillar [5] arenes with fluoroalkyl groups by guest vapors,” Onishi, K.; Ohtani, S.; Kato, K.; Fa, S.; Sakata, Y.; Akine, S.; Ogasawara, M. Asakawa, H.; Nagano, S.; Takashima, Y.; Mizuno, M.; Ogoshi, T. *Chem. Sci.*, 2022, 13 (14), 4082-4087.

“Synthesis of π -extended oxacenes and their application to organic field-effect transistors,” Hayasaka, C.; Nagano, S.; Nakano, K. *Organic Electronics*, 2022, 100, 106335.

“Ultra-Highly Oriented Thin Film Realized by Uniaxial Coating Process Utilizing Pre-Aggregation of DA Type Conjugated Polymer,” Yabuuchi, Y.; Minowa, Y.; Fujii, A.; Nagamatsu, S.; Nagano, S.; Kajii, H.; Ozaki, M. *IEICE Tech. Rep.*, 2022, 121 (316), 23-28.

Shusaku NAGANO

ORCID: 0000-0002-3929-6377 (<https://orcid.org/0000-0002-3929-6377>)

III. 学会発表 (2024年度)

“Nonlinear Electronic Characteristics of Conjugated Polymer Monolayer Network,” N. Hara, Y. Ishizaki, S. Nagano, 14P-1-48, MNC 2024, 2024 Nov. 14, Kyoto Brighton Hotel, Kyoto.

“Nonlinear Electrical Characteristics of Self-Doped PEDOT Thin Films and Effect of Polymer Orientation,” M. Onishi, Y. Ishizaki, H. Yano, H. Okuzaki, S. Nagano, 14P-1-51, MNC 2024, 2024 Nov. 14, Kyoto Brighton Hotel, Kyoto.

“Orientational Control and Thermal Diffusivity of SideChain Liquid Crystalline Polymers with Smectic Phase,” K. Kobayashi, Y. Ishizaki, T. Seki, S. Nagano, 14P-1-52, MNC 2024, 2024 Nov. 14, Kyoto Brighton Hotel, Kyoto.

“Effects of molecular weight and main chain structures on photoinduced phase separation in compatible binary liquid crystalline polymer blends,” Y. Yokota, Y. Ishizaki, M. Hara, T. Seki, S. Nagano, 14P-1-56, MNC 2024, 2024 Nov. 14, Kyoto Brighton Hotel, Kyoto.

“Orientation Control of Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Films by Solvent Vapor-Assisted Photoalignment and Formation of through-plane Nanopores,” K. Morimoto, Y. Ishizaki, S. Nagano, 14P-1-58, MNC 2024, 2024 Nov. 14, Kyoto Brighton Hotel, Kyoto.

“スメクチック相を示す側鎖型液晶高分子の配向制御と熱拡散率,” 小林 葉菜, 石崎 裕也, 永野 修作, P2-111, 第14回CSJ化学フェスタ2024, タワーホール船堀.

“導電性高分子単分子膜ネットワーク構築と非線形電荷輸送特性,” 原 直希, 石崎 裕也. 永野 修作, P2-117, 第14回CSJ化学フェスタ2024, タワーホール船堀.

“プロトン伝導性を有する光応答性側鎖型液晶高分子の合成と非線形応答,” 田中 駿之介, 石崎 裕也, 永野

修作, P3-118, 第14回CSJ化学フェスタ2024, タワーホール船堀.

“異種メソゲンの相互作用により発現する相溶系液晶高分子ブレンドの光相分離における分子量と主鎖構造の効果,” 横田 優乃, 石崎 裕也, 原 光生, 関 隆広, 永野 修作, P4-102, 第14回CSJ化学フェスタ2024, タワーホール船堀 [優秀ポスター賞受賞].

“プロトン伝導性ヘテロスメクチックラメラ構造の創出と面内光配向による伝導異方性,” 熊本 旺一郎, 石崎 裕也, 永野 修作, P4-107, 第14回CSJ化学フェスタ2024, タワーホール船堀 [優秀ポスター賞受賞].

“異主鎖液晶高分子ブレンドによるハイブリッド液晶相の発現,” 大工原 汐恩, 肥田 直己, 石崎 裕也, 原 光生, 関 隆広, 永野 修作, P5-121, 第14回CSJ化学フェスタ2024, タワーホール船堀.

“側鎖型スメクチック液晶高分子の薄膜における分子配向と熱拡散率,” 小林 栞菜, 石崎 裕也, 関 隆広, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 1Pa037, 仙台国際センター.

“異種メソゲン側鎖型高分子ブレンドの光相転移における分子量と主鎖構造の効果,” 横田 優乃, 小久保 伎, 石崎 裕也, 原 光生, 関 隆広, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 2024/6/5, 1Pa039, 仙台国際センター.

“ピリジンおよびアゾベンゼン側鎖を有する液晶性超分子ブロック共重合体の合成と薄膜の構造解析,” 町田 優希, 石崎 裕也, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 2024/6/5, 1Pb040, 仙台国際センター.

“導電性高分子のネットワーク状単分子膜の調製と非線形電気特性,” 原 直希, 石崎 裕也, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 2024/6/5, 1Pf050, 仙台国際センター [優秀ポスター賞受賞]

“液晶混合展開法を用いた金ナノ粒子・導電性高分子ネットワークの構築と非線形電気伝導,” 松田 大海, 石崎 裕也, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 2024/6/5, 1Pe051, 仙台国際センター.

“自己ドーブ型ポリチオフェン薄膜の非線形電気特性,” 大西 質彬, 石崎 裕也, 箭野 裕一, 奥崎 秀典, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 2024/6/5, 1Pf052, 仙台国際センター.

“薄膜イオンダイオードの構築を目指した液晶ブロック共重合体の合成と多孔質薄膜の作製,” 森本 虎太郎, 石崎 裕也, 永野 修作, 第73回高分子年次大会, 2024/6/5, 1Pe053, 仙台国際センター.

他、応用物理学会学術講演会、高分子討論会等 41件

IV. 卒業論文・学位論文 (2024年度)

薄膜イオンダイオードの作製を目指した液晶ブロック共重合体の配向制御および多孔質薄膜化
自己ドーブ型ポリチオフェン配向膜を用いた非線形デバイスの作製
構造制御可能な物理リザーバデバイスにむけた金ナノ粒子-導電性高分子複合ネットワークの構築
かご型シルセスキオキサンを有する液晶ブロック共重合体の合成とマイクロ相分離構造の光配向制御
液晶性超分子ブロック共重合体の合成とマイクロ相分離パターンの面内光配向
異主鎖液晶高分子ブレンドによる超格子ラメラ構造の発現
マイクロ相分離構造の面内配向制御と異方イオン電導
プロトン伝導性を有する光応答性側鎖型液晶高分子の合成と非線形応答
プロトン伝導性ヘテロスメクチックラメラ構造の創出と面内光配向による伝導異方性

V. その他

・学外活動

横浜国立大学非常勤講師、大分大学非常勤講師、東京工業大学非常勤講師, 高分子学会男女共同参画委員, 日本化学会関東支部事業委員会副委員長

・招待講演 (2022-2024年度)

“導電性高分子2次元ネットワークによる非線形電気特性,” 永野修作, 日本化学会第105回春季年会 (2025) 神経型インマテリアル演算の化学, 2025年3月28日, 関西大学千里山キャンパス, 大阪.

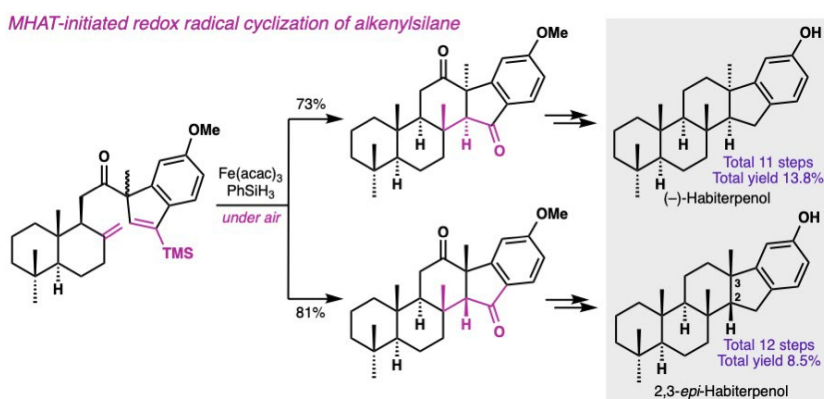
“永野修作, “自由界面をデザインする側鎖型液晶高分子薄膜の配向制御,” 2024年日本液晶学会小サマースクール (SSS2024), 2024年7月12日, マホロバマインズ三浦, 神奈川.

I. 最近の研究成果

Concise syntheses of habiterpenol and 2',3'-*epi*-habiterpenol via redox radical cyclization.

Taguchi, H.; Kawaguchi, M.; Nagamitsu, T.*; **Ohtawa, M.*** *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 6129-6133.

Efficient total syntheses of (-)-habiterpenol and (+)-2,3-*epi*-habiterpenol, as microbial G2 checkpoint inhibitors with potential anticancer applications, have been achieved. The synthesis of (-)-habiterpenol was achieved in 11 steps from commercially available starting materials, (3aR)-(+)-sclareolide and 6-methoxyindanone, with a commendable total yield of 13.8%. A significant advancement in this approach was the regioselective coupling of TMS-indene

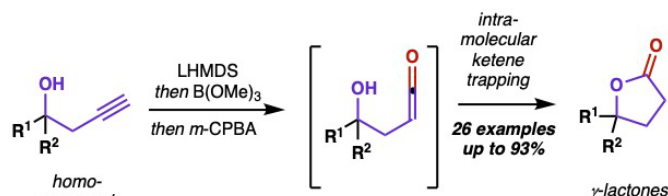


with the corresponding aldehyde, where the TMS group proved crucial for controlling the regioselectivity of the reaction and constructing the C3 quaternary stereocenter. Furthermore, the construction of the C ring was accomplished through a facile metal hydride hydrogen atom transfer (MHAT)-initiated redox radical cyclization of alkenylsilane under ambient air conditions, leading to the formation of corresponding diketones. This streamlined methodology offers a more concise route than previous syntheses, facilitating the exploration of various derivatives for comprehensive structure-activity relationship (SAR) studies and future improvements in drug metabolism and pharmacokinetics (DMPK).

One-pot γ -lactonization of homopropargyl alcohols *via* intramolecular ketene trapping.

Yamane, D.; Tanaka, H.; Hirata, A.; Tamura, Y.; Takahashi, D.; Takahashi, Y.; Nagamitsu, T.*; **Ohtawa, M.*** *Org. Lett.* **2021**, 23, 2831-2835.

A novel one-pot γ -lactonization method for homopropargyl alcohols, achieved through a sequence of alkyne deprotonation, boronation, and subsequent oxidation, was described. The key to this transformation is the in situ generation of a ketene intermediate upon oxidation of the alkynyl boronate, which is then intramolecularly trapped by the adjacent hydroxyl group to form the γ -lactone. The developed method is efficient and utilizes readily available and inexpensive reagents. The researchers



- Simple method and cheap reagents
- One-pot sequence
- Broad substrate generality

optimized the reaction conditions and investigated the substrate scope, demonstrating its broad applicability with 30 examples and yields up to 93%. This straightforward approach offers a practical synthetic route to γ -lactones, important structural motifs in many natural products and pharmaceuticals. This one-pot strategy's simplicity and high efficiency make it a valuable addition to synthetic organic chemistry. This paper introduces a highly efficient one-pot method for synthesizing γ -lactones from homopropargyl alcohols. The process involves a deprotonation, boronation, and oxidation sequence of the terminal alkyne, generating a ketene intermediate intramolecularly trapped by an adjacent hydroxyl group to form the γ -lactone. This method is notable for its simplicity, use of inexpensive and readily available reagents, and broad substrate generality, with 30 examples demonstrating yields up to 93%.

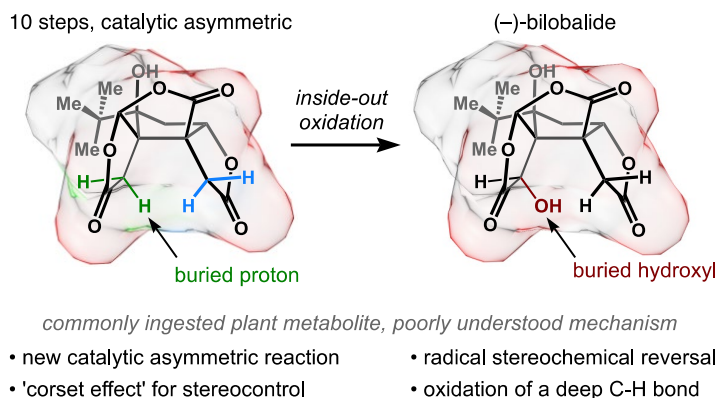
Concise asymmetric synthesis of (-)-bilobalide.

Baker, M. A.; Demoret, R. M.; **Ohtawa, M.***; Shenvi, R. A.* *Nature* **2019**, 575, 643-647.

Bilobalide is a biologically active terpene trilactone from *Ginkgo biloba* with neuroprotective effects and potential to treat cognitive deficits, such as those seen in Down syndrome. However, its structural complexity, instability, and steric congestion have hindered biological studies and synthetic access. This paper presents a concise, asymmetric total synthesis of (-)-bilobalide in just 10 steps with high enantioselectivity.

The synthesis strategy exploits the unique reactivity of bilobalide's architecture, particularly through a late-stage deep oxidation that symmetrizes the molecule's core. Key steps include an asymmetric Reformatsky reaction, solvent-controlled Mukaiyama hydration, and a regio- and stereoselective alkyne oxidation. A notable innovation is the formation of an oxetane acetal intermediate that controls stereochemistry and enables the installation of a challenging quaternary carbon.

The final oxidation to install a buried hydroxyl group at C10 is achieved via skeletal rearrangement and acidification, overcoming previously insurmountable steric challenges. This new approach dramatically simplifies synthesis and opens the door for analog development and biological investigations of bilobalide and related compounds, including ginkgolides.



II. 発表論文リスト (2022-2024年度)

“Concise syntheses of habiterpenol and 2',3'-*epi*-habiterpenol via redox radical cyclization.” Taguchi, H.; Kawaguchi, M.; Nagamitsu, T.*; **Ohtawa, M.*** *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 6129-6133.

“One-pot γ -lactonization of homopropargyl alcohol *via* intramolecular ketene trapping. ~ Its discovery, optimization, and application ~” **Ohtawa, M.*** *TCI Mail* **2023**, 192, 2-10.

“Concise Syntheses of (-)-11-*O*-Debenzoyleltashironin and (-)-Bilobalide” **Ohtawa, M.***, Shenvi, R. A. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2022**, 80, 766-777.

“Synthesis and evaluation of habiterpenol analogs.” Konya, M.; Arima, S.; Lee, D.; **Ohtawa, M.**; Shimoyama, K.; Fukuda, T.; Uchida, R.; Tomoda, H.; Yamaotsu, N.; Tanaka, N.; Nagamitsu, T.* *Chem. Pharm. Bull.* **2022**, 70, 261-268.

“Comprehensive Studies on the Synthetic Organic Chemistry of Unique Bioactive Natural Products; Total Synthesis, Drug Discovery, and Development of New Reactions” **Ohtawa, M.*** *Yakugakuzasshi* **2022**, 142, 1067-1075.

Masaki Ohtawa

ORCID: 0000-0001-7129-012X (<https://orcid.org/0000-0001-7129-012X>)

III. 学会発表 (2024年度)

天然物合成を指向したブテノリドの'two-way'ラジカル二量化反応の開発 (優秀発表賞受賞)

○ 小田 みづき、勅使川原 壮平、國府田 隆司、長光 亨、**大多和 正樹**

第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

Shodoamide C の全合成と絶対立体配置の決定

○ 植木 翔梧、八木 瑛穂、平田 晃大、供田 洋、内田 龍児、長光 亨、**大多和 正樹**

第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

Shodoamide D の全合成研究

○ 福山 遥風、植木 翔梧、八木 瑛穂、供田 洋、内田 龍児、長光 亨、大多和 正樹
第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

Lamellolactone 類の合成研究

○ 井上 謙聖、布施 侑叶、大手 聡、大城 太一、長光 亨、大多和 正樹
第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

ブテノリドのラジカル二量化反応を鍵とする biatractylolide の合成研究

○ 國府田 隆司、川口 真由子、長光 亨、大多和 正樹
第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

ブテノリドに対するMHAT/RPC反応を経た多環式 γ -ブチロラクトン骨格構築の検討

○ 文 煥喜、天野 桃花、長光 亨、大多和 正樹
第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

ブテノリドダイマーの異性化の発見と反応機構の解析

○ 小田 みづき、吉田 智喜、田中 信忠、長光 亨、大多和 正樹
第13回 北里化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス、2024年12月21日

天然物合成を指向したブテノリドのtwo-wayラジカル二量化反応の開発

○ 小田 みづき、勅使川原 壮平、國府田 隆司、長光 亨、大多和 正樹
第87回有機合成化学協会関東支部シンポジウム-前橋シンポジウム-、前橋市中央公民館、2024年11月30日

天然物合成を基盤とする幅広い有機合成化学

○ 大多和 正樹 (招待講演)
2024年度有機合成化学協会北海道支部若手研究者のための有機化学札幌セミナー、北海道大学薬学部、2024年10月31日

天然物合成を指向したブテノリドのtwo-wayラジカル二量化反応の開発

○ 小田 みづき、勅使川原 壮平、國府田 隆司、長光 亨、大多和 正樹
第50回反応と合成の進歩シンポジウム、神戸国際会議場、2024年10月27日

核酸化学から始まった有機合成化学

○ 大多和 正樹 (招待講演)
第2回核酸化学を基盤とする医薬品化学シンポジウム、北里大学白金キャンパス大村記念ホール、2024年9月9日

Shodoamide C の全合成と絶対立体配置の決定

○ 植木 翔梧、八木 瑛穂、平田 晃大、供田 洋、内田 龍児、長光 亨、大多和 正樹
第66回天然有機化合物討論会、同志社大学室町キャンパス 寒梅館ハーディーホール、2024年9月4日

IV. 卒業研究・学位論文 (2024年度)

なし

V. 担当講義科目 (2024年度)

なし

VI. その他

<最近の主な受賞歴>

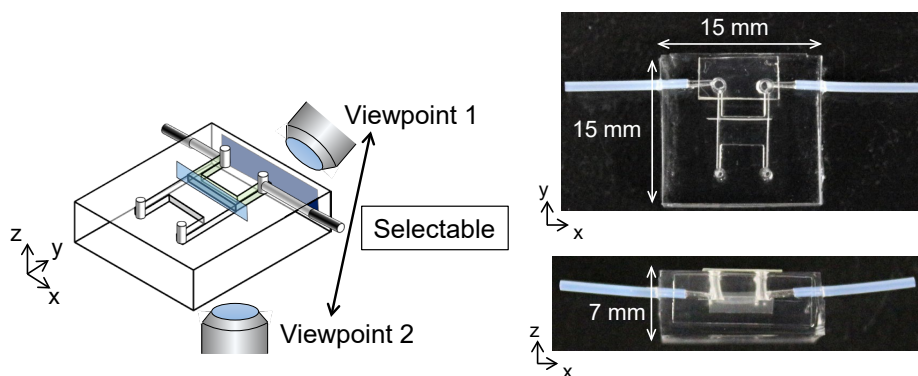
- 2021 年 有機合成化学協会 帝人ファーマ研究企画賞
- 2021 年 日本薬学会関東支部奨励賞
- 2020 年 北里大学同窓会研究奨励賞
- 2013 年 第31回メディシナルケミストリーシンポジウム優秀賞

I. 最近の研究成果

A Two-Way Membrane-Integrated Microfluidic Device for Evaluation of Anti-Inflammatory Drug through Immunohistochemical Analysis and Permeability Assay of Keratinocyte Cell Layers

Marika SUGIMOTO, Naoko TAKAHASHI-ANDO, Naoki SASAKI, *Talanta Open*, 9, 100330 (2024).

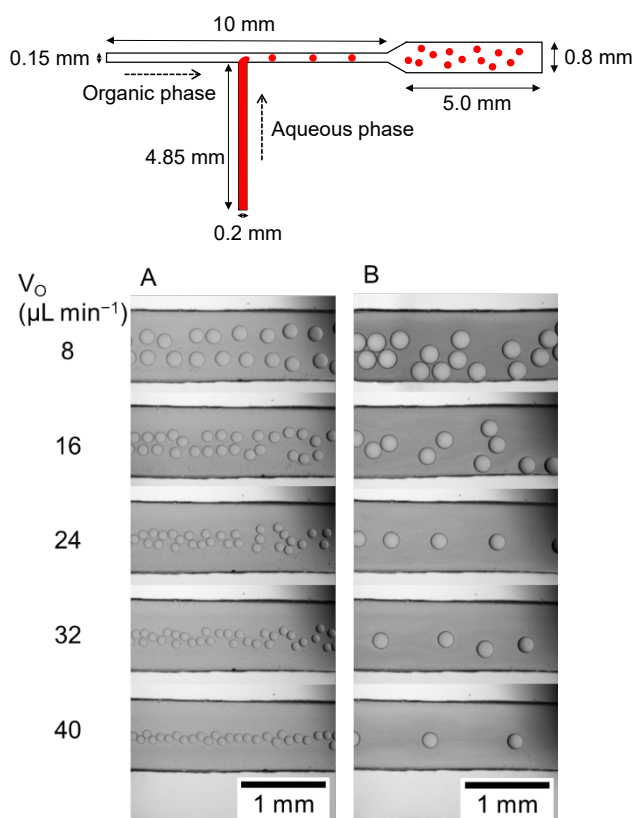
Evaluation of anti-inflammatory drug on a two-way membrane-integrated microfluidic device (TMMD) is presented. Insertion of a porous membrane into a microfluidic device in a vertical direction and attachment of a cover glass to the lateral side of the microfluidic device enabled us to observe the device from two orthogonal directions. HaCaT, a human epidermal keratinocyte, was cultured in the TMMD. The localization of ZO-1, a tight junction protein, between the HaCaT cells was confirmed by immunohistochemical analysis. Permeability of the HaCaT cell layer increased after stimulation by potassium dichromate, whereas the pretreatment of the HaCaT by dexamethasone prior to the stimulation kept the permeability unchanged. Deoxynivalenol, an anti-inflammatory drug candidate, kept the permeability unchanged with lower concentrations compared to dexamethasone. We expect that the present TMMD is applicable to various anti-inflammatory drug candidates to evaluate their efficacy.



Fabrication of a T-Shaped Microfluidic Channel Using a Consumer Laser Cutter and Application to Monodisperse Microdroplet Formation

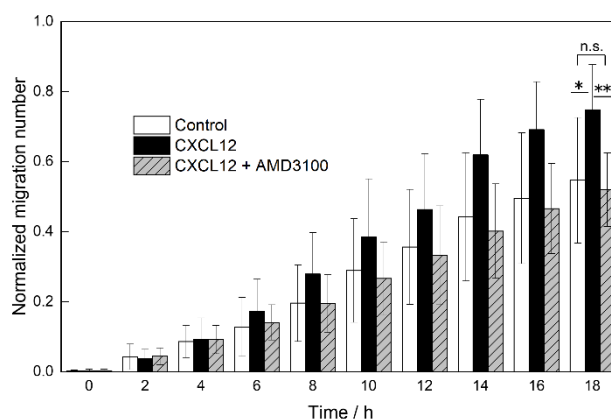
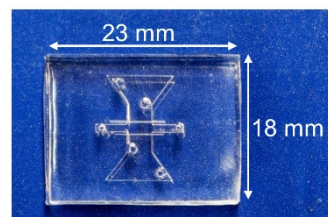
Naoki SASAKI, Eisuke SUGENAMI *Micromachines*, 12(2), 160 (2021).

The use of micrometer-sized droplets for chemical and biochemical analysis has been widely explored. Photolithography is mainly used to fabricate microfluidic devices, which is often employed to form monodisperse microdroplets. Although photolithography enables precise microfabrication, it is not readily available to biochemists because it requires specialized equipment such as clean room and mask aligners, and expensive consumables such as photoresist and silicon wafers. In this study, we fabricated a microfluidic device using a consumer laser cutter and applied it to droplet formation. Monodisperse microdroplets were formed by using an oil phase for droplet digital polymerase chain reaction (PCR) as the continuous phase and phosphate-buffered saline or polyethylene glycol solution as the dispersed phase. The droplet size decreased as the flow rate of the continuous phase increased and approached a constant value. The method developed in this study can be used to realize microdroplet-based biochemical analysis with simple devices or to construct artificial cells.



Photolithography-free Vessel-on-a-chip to Simulate Tumor Cell ExtravasationYuichiro ASAUMI and Naoki SASAKI, *Sensors and Materials*, 33(1), 241–250 (2021).

A photolithography-free vessel-on-a-chip (VOC) to simulate tumor cell extravasation is presented. A microfluidic device integrated with two pieces of porous membranes was fabricated without using photolithography. The directional migration of MDA-MB-231 cells, a metastatic tumor cell line, was observed in the presence of a concentration gradient of fetal bovine serum (FBS). Migration assays toward CXCL12 demonstrated the directional migration of the cells in the presence of a concentration gradient of chemokines. The migration was inhibited by pre-incubating the cells with AMD3100, a known inhibitor. Transendothelial migration assays with human umbilical vein endothelial cells cultured on the porous membrane revealed that there is a delay time prior to the migration of MDA-MB-231 cells through the endothelial cell layer. The present VOC will be utilized to clarify the mechanism of transendothelial migration of tumor cells as well as to screen antimetastatic drug candidates.

**II. 発表論文リスト (2021-2025年度)**

“Microfluidic devices integrated with track-etched porous membranes for cell-based bioanalysis” Naoki SASAKI, *Analytical Sciences*, in press.

"Synthesis and characterization of boron-containing biocompatible polymer-coated Gd₂O₃ nanoparticles for neutron capture therapy-based theranostics" Yu TAKAI, Ki Chul PARK, Naokazu IDOTA, Naoki SASAKI, Takehiko TSUKAHARA, *Colloids and Surfaces A*, 711, 136328 (2025).

"A Two-Way Membrane-Integrated Microfluidic Device for Evaluation of Anti-Inflammatory Drug through Immunohistochemical Analysis and Permeability Assay of Keratinocyte Cell Layers" Marika SUGIMOTO, Naoko TAKAHASHI-ANDO, Naoki SASAKI, *Talanta Open*, 9, 100330 (2024).

“Release of liposomally formulated near-infrared fluorescent probes included in giant cluster vesicles by ultrasound irradiation” Kota SEO, Yiting ZHANG, Taro TOYOTA, Hideki HAYASHI, Shinnosuke HIRATA, Tadashi YAMAGUCHI, Kenji YOSHIDA, *Ultrasonics*, 134, 107102 (2023).

"Bead-Based Padlock Rolling Circle Amplification under Molecular Crowding Conditions: The Effects of Crowder Charge and Size" Naoki SASAKI, Chikako KASE, Kae SATO, *Analytical Sciences*, 37(5), 727-732 (2021).

“Fabrication of a T-Shaped Microfluidic Channel Using a Consumer Laser Cutter and Application to Monodisperse Microdroplet Formation” Naoki SASAKI, Eisuke SUGENAMI, *Micromachines*, 12(2), 160 (2021).

“Photolithography-free Vessel-on-a-chip to Simulate Tumor Cell Extravasation” Yuichiro ASAUMI, Naoki SASAKI, *Sensors and Materials*, 33(1), 241-250 (2021).

Naoki SASAKI

ORCID: 0000-0003-1267-1744 (<https://orcid.org/0000-0003-1267-1744>)

Yiting ZHANG

ORCID: 0000-0003-4346-2208 (<https://orcid.org/0000-0003-4346-2208>)**III. 学会発表 (2024年度)**

M2型マクロファージを組み込んだマイクロ腫瘍モデルの構築とナノ粒子取り込み評価への応用
初田理紗、目野敬大、神澤大志、章逸汀、岸村顕広、佐々木直樹
日本化学会 第105春季年会、C402-3pm-01、関西大学千里山キャンパス、2025年3月26日-29日

親水/疎水コンポジットデバイスを用いたリポソームの形成に関する研究

章逸汀、佐々木直樹

第8回分子ロボティクス年次大会、O1、東京大学駒場1キャンパス、2025年3月12日-13日

M2型マクロファージを組み込んだマイクロ腫瘍モデルにおけるスフェロイドのナノ粒子取り込み評価

初田理紗、目野敬大、神澤大志、章逸汀、岸村顕広、佐々木直樹

令和6年度 分析イノベーション交流会、UP-05、東京たま未来メッセ、2024年12月23日-24日 **(優秀ポスター
賞受賞)**

血管新生実験と薬物評価に向けた並行多孔膜組み込みマイクロ流体デバイスの開発

加藤はる香、章逸汀、佐々木直樹

令和6年度 分析イノベーション交流会、UP-11、東京たま未来メッセ、2024年12月23日-24日

親水/疎水コンポジットデバイスによるリポソーム形成条件の検討

章逸汀、佐々木直樹

化学とマイクロ・ナノシステム学会 第50回研究会、26P3-PC-09、仙台国際センター、2024年11月25日-28日

ナノ粒子取り込み評価用マイクロ腫瘍モデルにおけるスフェロイドとM2型マクロファージの共培養法の検討

初田理紗、章逸汀、佐々木直樹

令和6年度 日本分析化学会関東支部若手交流会、P-13、益子館里山リゾートホテル、2024年11月22日-23日

血管新生アッセイのための並行多孔膜組み込みマイクロ流体デバイスの開発

加藤はる香、章逸汀、佐々木直樹

令和6年度 日本分析化学会関東支部若手交流会、P-14、益子館里山リゾートホテル、2024年11月22日-23日

腫瘍微小環境を構成する様々な細胞種の共培養下における細胞密度と細胞接着性の評価

田口真央、章逸汀、佐々木直樹

令和6年度 日本分析化学会関東支部若手交流会、P-15、益子館里山リゾートホテル、2024年11月22日-23日

酵素反応と自然乳化を利用した水性二相マイクロ液滴内での双方向相変換

藤田夏葉、章逸汀、佐々木直樹

令和6年度 日本分析化学会関東支部若手交流会、P-16、益子館里山リゾートホテル、2024年11月22日-23日

マイクロ流体デバイスで作製したリポソームからの制御された物質放出

細川真穂、章逸汀、佐々木直樹

令和6年度 日本分析化学会関東支部若手交流会、P-17、益子館里山リゾートホテル、2024年11月22日-23日

マイクロ流体デバイスで作製したリポソームからの物質放出時間の制御

細川真穂、章逸汀、佐々木直樹

第14回CSJ化学フェスタ2024、P2-066、タワーホール船堀、2024年10月22日-24日

腫瘍微小環境を構成する様々な細胞種の共培養下における細胞密度と細胞接着性の評価

田口真央、章逸汀、佐々木直樹

第14回CSJ化学フェスタ2024、P5-041、タワーホール船堀、2024年10月22日-24日

並行多孔膜組み込みマイクロ流体デバイスを用いた血管新生モデルの開発

加藤はる香、章逸汀、佐々木直樹

第14回CSJ化学フェスタ2024、P6-010、タワーホール船堀、2024年10月22日-24日

マイクロ流体デバイスを用いる細胞サイズゼラチン微粒子の作製とアビジン修飾

高木美紀、章逸汀、佐々木直樹

第14回CSJ化学フェスタ2024、P7-011、タワーホール船堀、2024年10月22日-24日

M2型マクロファージを組み込んだ多孔膜垂直配置マイクロ腫瘍モデルの開発

初田理紗、章逸汀、佐々木直樹

第14回CSJ化学フェスタ2024、P7-023、タワーホール船堀、2024年10月22日-24日

水性二相マイクロ液滴内での双方向相変換に基づく細胞内相分離モデルの構築

藤田夏葉、章逸汀、佐々木 直樹

第14回CSJ化学フェスタ2024、P9-028、タワーホール船堀、2024年10月22日-24日

A simple method of forming liposome by using hydrophilic-hydrophobic composite microfluidic devices

Yiting Zhang, Naoki Sasaki

The 28th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2024), T506.b, Montréal, Canada, October 13-17, 2024

親水/疎水コンポジットマイクロ流体デバイスを用いるリポソーム作製

章逸汀、佐々木直樹

日本分析化学会第73年会、G2004、名古屋工業大学、2024年9月11-13日

Bidirectional phase transition in aqueous two-phase microdroplets as a model of liquid-liquid phase separation in living cells

Natsuha Fujita, Yiting Zhang, Naoki Sasaki

RSC-JAIMA Symposium on Analytical Chemistry 2024, No. 68, Makuhari Messe, Chiba, Japan, September 5-6, 2024.

Development of a dual-membrane microfluidic device for angiogenesis assays

Haruka Kato, Yiting Zhang, Naoki Sasaki

RSC-JAIMA Symposium on Analytical Chemistry 2024, No. 71, Makuhari Messe, Chiba, Japan, September 5-6, 2024.

Formation of liposomes and controlled release of their contents on microfluidic devices

Maho Hosokawa, Yiting Zhang, Naoki Sasaki

RSC-JAIMA Symposium on Analytical Chemistry 2024, No. 74, Makuhari Messe, Chiba, Japan, September 5-6, 2024.

A microfluidic model to evaluate nanoparticle uptake by tumor cells in the presence of M2 macrophages

Risa Hatsuta, Yiting Zhang, Naoki Sasaki

RSC-JAIMA Symposium on Analytical Chemistry 2024, No. 85, Makuhari Messe, Chiba, Japan, September 5-6, 2024.

Investigation of cell types suitable for the reconstitution of cancer tissue

Mao Taguchi, Yiting Zhang, Naoki Sasaki

RSC-JAIMA Symposium on Analytical Chemistry 2024, No. 86, Makuhari Messe, Chiba, Japan, September 5-6, 2024.

細胞様液滴は薬剤評価系になりうるか

佐々木直樹 (特別講演)

第21回次世代を担う若手のためのフィジカル・ファーマフォーラム (PPF2024)、レクトーレ葉山 湘南国際村、2024年8月22-23日

細胞共培養可能な多孔膜垂直配置マイクロ腫瘍モデルにおけるナノ粒子の取り込み評価

初田理紗、章逸汀、佐々木直樹

第84回分析化学討論会、Y1008、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、2024年5月18-19日

マイクロ流体デバイスを用いる細胞サイズゼラチン微粒子の作製と表面機能化

高木美紀、章逸汀、佐々木直樹

第84回分析化学討論会、Y1009、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、2024年5月18-19日

物質放出能を持つリポソームのマイクロ流体デバイスによる作製と評価

細川真穂、章逸汀、佐々木直樹

第84回分析化学討論会、Y1013、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、2024年5月18-19日 (若手ポスター賞受賞)

並行多孔膜組み込みマイクロ流体デバイスを用いた血管新生実験の実証

加藤はる香、章逸汀、佐々木直樹

第84回分析化学討論会、Y1014、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、2024年5月18-19日

酵素反応と自然乳化を利用した水性二相マイクロ液滴の可逆相分離

藤田夏葉、章逸汀、佐々木直樹

第84回分析化学討論会、Y1015、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、2024年5月18-19日

腫瘍組織に関連する様々な細胞種の共培養下における細胞密度と接着性の評価

田口真央、章逸汀、佐々木直樹

第84回分析化学討論会、Y1016、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス、2024年5月18-19日

IV. 卒業研究・学位論文 (2024年度)

M2型マクロファージを組み込んだマイクロ腫瘍モデルの構築とナノ粒子取り込み評価への応用

マイクロ流体デバイスを利用するプロテオリポビーズの作製と接着制御

細胞サイズゼラチンゲル微粒子のマイクロ流路内形成の試み

フード3Dプリンタ用ゼラチンゲル微粒子の異種粒子凝集法の開発

腫瘍細胞／骨髄由来抑制細胞スフェロイドを組み込んだマイクロ腫瘍モデルの構築

フード3Dプリンティングのための単分散ゼラチンゲル微粒子の調製

マイクロ流体デバイスを用いる魚ゼラチン微粒子の作製と血管内皮細胞の培養

アルカリ処理ゼラチンを用いる細胞サイズゲル微粒子の作製

V. 担当講義科目 (2024年度)

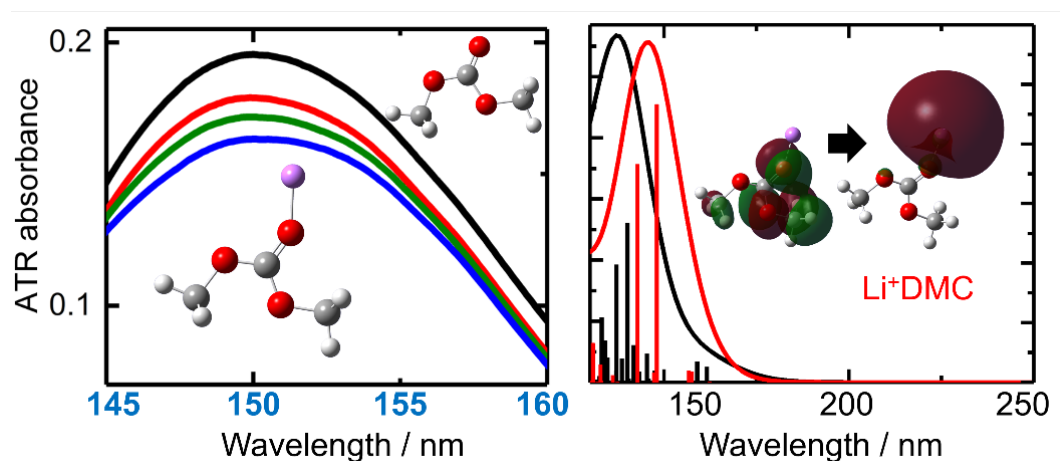
分析化学 1，化学の最前線，化学実験 A，化学実験 B，化学実験 C，研究実験 1，研究実験 2，自然科学の探求，科学英語(化)，分析化学応用特論 1

I. 最近の研究成果

Electronic interaction between dimethyl carbonate and Li^+ studied by attenuated total reflectance far-ultraviolet spectroscopy

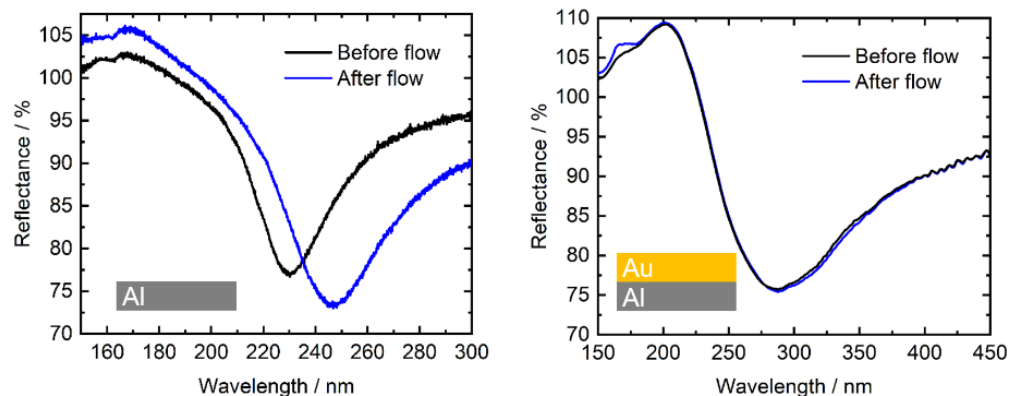
H. Sato, N. Ueno* and I. Tanabe*, Chem. Commun., 60, 6375 (2024).

Organic electrolytes with Li^+ were analyzed by far-ultraviolet (<200 nm) spectroscopy, achieved by an attenuated total reflectance setup. The spectra showed a redshift with Li^+ addition, attributed to the charge transfer, as revealed by quantum chemical calculations. Multivariate analysis successfully decomposed the spectra into pure solvent and Li-coordinated solvent components.

**Improved stability of aluminum surface plasmon resonance sensor by protective gold layer**

I. Tanabe*, K. Tanaka, T. Hikida, T. Fujita and N. Ueno, Sens. Actuators A, 375, 115528 (2024).

The surface plasmon resonance (SPR) sensing in the ultraviolet (UV) region, achieved through the optimization of aluminum (Al) film conditions, has attracted attention due to its heightened energy levels and more plentiful molecular electronic transitions compared to the visible region. In this research, the stability of the UV-SPR sensor is improved by applying a protective thin layer of gold (Au) onto the Al film. This reduces spectral alterations observed when the Al film was uncoated in water pre and post flow system measurements. This exploration presents the initial experimental confirmation of the reliability of Al-Au bilayer coatings as SPR sensors in the UV region, highlighting advancements in UV-SPR sensor technology.

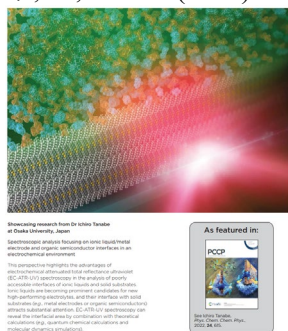


II. 発表論文リスト (2022-2024 年度)

- “Shifting surface plasmon resonance wavelength to the far-ultraviolet region with aluminum-based sensors” T. Fujita, N. Ueno and I. Tanabe*, **Spectrochim. Acta, Part A**, 331, 125792 (2025).
- “Molecular insight into the dynamics at the lithium-containing ionic liquid/gold film electrode interface using electrochemical attenuated total reflection spectroscopies” T. Kakinoki, A. Imanishi, S. Kondou, I. Tanabe and K. Fukui*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 27, 6056-6063 (2025).
- “Improved stability of aluminum surface plasmon resonance sensor by protective gold layer” I. Tanabe*, K. Tanaka, T. Hikida, T. Fujita and N. Ueno, **Sens. Actuators A**, 375, 115528 (2024).
- “Electronic interaction between dimethyl carbonate and Li⁺ studied by attenuated total reflectance far-ultraviolet spectroscopy” H. Sato, N. Ueno* and I. Tanabe*, **Chem. Commun.**, 60, 6375-6378 (2024). [Selected as the Outside Front Cover of the issue]
- “ATR-Far-ultraviolet Spectroscopy in Condensed Phase—Challenge to new σ chemistry” Y. Ozaki*, Y. Morisawa* and I. Tanabe*, **Chem. Soc. Rev.**, 53, 1730-1768 (2024). [Review], [Selected as the Outside Front Cover of the issue]
- “Voltammetric and In Situ Spectroscopic Investigations on the Redox Processes of Trioxotriangulene Neutral Radicals on Graphite Electrodes” S. Kitano, I. Tanabe, N. Shioya, T. Hasegawa, T. Murata, Y. Morita, R. Tsuji, and K. Fukui*, **Langmuir**, 39, 6846-6854 (2023).
- “Solvation properties of silver ions in ionic liquids using attenuated total reflectance ultraviolet spectroscopy” M. Imai, I. Tanabe*, Y. Ozaki and K. Fukui*, **J. Mol. Liq.**, 364, 119998 (2022).
- “Local Structures and Dynamics of Interfacial Imidazolium-Based Ionic Liquid depending on the Electrode Potential using Electrochemical Attenuated Total Reflectance Ultraviolet Spectroscopy” M. Imai, I. Tanabe*, T. Sato and K. Fukui*, **Spectrochim. Acta, Part A**, 273, 121040 (2022).
- “Spectroscopic Analysis Focusing on Ionic Liquid/Metal Electrode and Organic Semiconductor Interfaces in Electrochemical Environment” I. Tanabe*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 24, 615-623 (2022). [Perspective] [Selected as the Back Cover of the issue], [Selected as the 2021 PCCP HOT Articles]

【その他出版物】

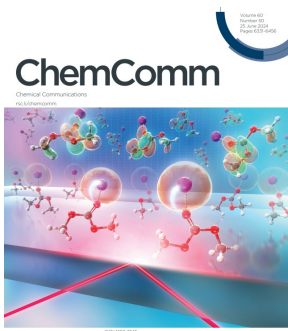
- “紫外プラズモニクスによる蛍光増強” 田邊一郎, **ぶんせき**, 2025 (1), 21 (2025).
- “遠・深紫外域で動作する表面プラズモン共鳴センサー” 田邊一郎, **分光研究**, 73 (4), 107-112 (2024).
- “電気化学ATR紫外界面分光法の開発” 田邊一郎, **光アライアンス**, 35 (6), 12-16 (2024).
- “電気化学界面の減衰全反射型紫外可視分光” 田邊一郎, **表面と真空**, 67, 218-223 (2024).
- “Electrochemical attenuated total reflectance spectroscopy at solid-liquid interface” I. Tanabe, **Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces** (2023).
- “減衰全反射 (ATR) 紫外可視分光法による電極界面イオン液体研究” 田邊一郎, **溶融塩および高温化学**, 66, 95-101 (2023).



PCCP (2022).



Chem. Soc. Rev. (2024).



Chem. Commun. (2024).

III. 学会発表 (2024年度)

- 有機半導体積層膜に対する減衰全反射(ATR)紫外分光の入射角度依存性：原歩那, 上野那美, 田邊一郎、日本化学会第105春季年会、関西大学千里山キャンパス、C303-4pm-05、2025年3月29日 (口頭)
- 有機半導体薄膜の減衰全反射(ATR)紫外可視分光研究：枝村詩音, 上野那美, 田邊一郎、日本化学会第105春季年会、関西大学千里山キャンパス、C303-4pm-05、2025年3月29日 (口頭)
- 遠紫外域の光で応答する表面プラズモン共鳴(SPR)センサーの開発および性能の向上：藤田崇義、上野那美、田邊一郎、第13回CSJ化学フェスタ2023、タワーホール船堀、P1-009、2024年10月22日 (ポスター)
- 有機半導体二層膜の減衰全反射紫外可視分光法による解析：田中佑樹、上野那美、田邊一郎、第13回CSJ化学フェスタ2023、タワーホール船堀、P3-013、2024年10月22日 (ポスター)
- 減衰全反射遠紫外分光法による炭酸ジメチルとLi⁺の電子的相互作用と遷移帰属：佐藤ひとみ、上野那美、田邊一郎、第13回CSJ化学フェスタ2023、タワーホール船堀、P3-017、2024年10月22日 (ポスター)
- Influence of solvation structure variations induced by organic solvent molecular structures and salts on the electronic states of lithium electrolytes: N. Ueno, S. Kudo, I. Tanabe, SCiX 2024 (Raleigh, USA), SPSJ-04.1, October/24/2024 (Invited speaker)
- Attenuated Total Reflectance UV-Vis Spectroscopy Applied for Organic Semiconductor Films: I. Tanabe, PRiME 2024 (Honolulu, Hawaii) , October/8/2024 (Invited speaker)
- 遠紫外(FUV)域の光で応答する表面プラズモン共鳴(SPR)センサーの開発：藤田崇義、上野那美、田邊一郎、2024年度日本分光学会年次講演会、東工大大岡山キャンパス、PII-03、2024年6月20日 (ポスター)
- 有機半導体薄膜の減衰全反射紫外可視分光法による解析：田中佑樹、上野那美、田邊一郎、2024年度日本分光学会年次講演会、東工大大岡山キャンパス、PII-02、2024年6月20日 (ポスター)
- FUV領域の電子状態に対する溶媒・アニオン依存性をベースとしたリチウム塩電解質の溶媒和構造解析：上野那美、工藤智志、田邊一郎、2024年度日本分光学会年次講演会、東工大大岡山キャンパス、AI-03、2024年6月19日 (口頭)
- 高性能エネルギー・環境デバイス開発に向けた界面分析研究：田邊一郎、第36回環境工学連合講演会、日本学術会議講堂、P-04、2024年5月28日 (招待講演)

IV. 卒業研究 (2024年度)

- スマートゲルの電子状態解明を指向した水溶性高分子の水和過程の要因解明
- 有機半導体薄膜の減衰全反射(ATR)紫外可視分光研究
- 遠紫外分光法による高濃度Li塩電解質の溶媒和構造解析
- ラマン分光法によるLi⁺への溶媒和構造研究
- 紫外可視分光法によるP3HT薄膜形成に対する乾燥速度依存性の検討
- 有機半導体積層膜に対するATR紫外分光の入射角度依存性
- 紫外SPRバイオセンサー開発に向けた金属表面へのチオール修飾
- 遠紫外分光法によるPVA ハイドロゲルの電子状態研究

V. 担当講義科目 (2024年度)

物理化学2, 物理化学3, 化学の最前線, 自然科学の探求, 理数教育企画, 化学実験A, 化学実験B, 化学実験C, 研究実験1, 研究実験2, 物理化学基礎特論, 物理化学応用特論3

VI. その他 (2024年度)

- 2024年度日本分光学会年次講演会 実行委員
- オプトロニクスセミナー-分光基礎セミナー2024- 講師
- ものづくり分析評価技術研究会ー赤外分光法を基礎から学ぶー講師
- 日本表面真空学会 関東支部幹事
- 日本分析化学会 関東支部若手の会幹事
- 日本分光学会 紫外フロンティア分光部会幹事、企画委員

I. 最近の研究成果

Water oxidation utilizing a ruthenium complex featuring a phenolic moiety inspired by the oxygen-evolving centre (OEC) of photosystem II

Y. Kumagai, R. Takabe, T. Nakazono, M. Shoji, H. Isobe, K. Yamaguchi, T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, T. Wada, *Sustainable Energy & Fuels* **2024**, 8, 905-913.

<https://doi.org/10.1039/d3se01610b>

In this manuscript, we present the synthesis of a ruthenium complex [**1**]²⁺ bearing a phenolic moiety, of which design draws inspiration from the oxygen-evolving centre (OEC) of photosystem II. In comparison to its analogue, [Ru(OH₂)(bpy)(trpy)]²⁺ (**2**)²⁺, where bpy = 2,2'-bipyridine and trpy = 2,2':6',2''-terpyridine), which lacks the phenolic moiety, [**1**]²⁺ exhibits a 50 mV reduction in onset-overpotential at pH 10, an augmented turnover number (TON = 1900) and frequency (TOF = 0.54 s⁻¹) for electrochemical water oxidation at pH 9, clearly indicating the promoting influence of the phenolic moiety on catalytic activity. Electrochemical and electron paramagnetic resonance (EPR) experiments have elucidated the formation of a Ru^{IV}=O species with either a phenol cation radical or a phenoxyl radical under oxidative conditions. Theoretical investigations provided robust support for the water oxidation mechanism, predicated upon a nucleophilic attack by OH⁻ onto Ru^{IV}=O, concomitant with electron transfer to the phenol cation radical. This electron transfer effectively lowers the activation energy associated with the nucleophilic attack of OH⁻ onto Ru^{IV}=O. A ruthenium complex bearing a phenolic moiety inspired by the OEC of photosystem II exhibits a high catalytic activity for electrochemical water oxidation, clearly indicating the promoting influence of the phenolic moiety on the catalytic activity.

The Catalytic Mechanism of a Highly Active Cobalt Chlorin Complex for Photocatalytic Water Oxidation

T. Nakazono, R. Mitsuda, K. Hashimoto, T. Wada, H. Tamiaki, Y. Yamada, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 24041-24048.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04764>

Highly active catalysts for electrocatalytic and photocatalytic water oxidation are strongly demanded to realize artificial photosynthesis. A cobalt complex with a chlorin derivative ligand (Co^{II}Ch) exhibited high activity for electrocatalytic water oxidation with an overpotential of 0.45 V at pH 9.0. Spectroelectrochemistry (UV-vis) unveiled the formation of two intermediates by successive one-electron oxidations. Also, the Pourbaix diagram depicted by the pH dependence of redox potentials indicated that the water oxidation proceeded after the oxidation of both the central cobalt ion and chlorin ligand with proton-coupled electron transfer (PCET). Then, the photocatalytic activity of Co^{II}Ch was examined for water oxidation using [Ru(II)(bpy)₃]²⁺ (bpy: 2,2'-bipyridine) and S₂O₈²⁻ as a photosensitizer and a sacrificial electron acceptor, respectively. The turnover number, turnover frequency, and oxygen yield reached as high as 980, 5.2 s⁻¹, and 98%, respectively, under optimized conditions. The O₂-evolution rates increased in proportion to the square of the catalyst concentration in the reaction solution, suggesting that the formation of the O-O bond regarded as the rate-determining step of water oxidation proceeded by the interaction of two metal centers (I2M) mechanism in which two molecules of high-valent metal oxo or oxyl radical species react with each other.

Electrochemical hydrogen evolution reaction catalysed by a dinuclear cobalt complex with doubly N-confused hexaphyrin

R. Takada, T. Nakazono, T. Nishimura, T. Shiga, M. Nihei, Y. Yamada, T. Wada, *Sustain. Energy Fuels*, **2023**, 7, 3603-3608.

<https://doi.org/10.1039/D3SE00403A>

In this study, we discovered the high catalytic activity of a dinuclear cobalt complex, Co₂DNCH, supported by a doubly N-confused hexaphyrin (DNCH), a kind of ring-expanded porphyrin, for the electrochem. hydrogen evolution reaction. Co₂DNCH catalyzed electrochem. hydrogen evolution reaction with onset-overpotential η = 0.45 V in water at pH 7.0, and with η = 0.54 V and turnover frequency TOF = 2.27 × 10⁴ s⁻¹ in DMF containing Et₃NHCl as a proton source. Furthermore, electrochem. measurements and d. functional theory calculations elucidated that the large π -conjugated system of the DNCH ligand enables two-electron reduction centered on DNCH and hydrogen evolution at a relatively positive potential.

Photochemical CO₂ Reduction to CO Catalyzed by a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Iron Complex

T. Nakazono, D. Sugawara, T. Ito, Y. Yamada, T. Wada, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 481-484.

<https://doi.org/10.1246/cl.230141>

In the quest for efficient catalysts for the CO₂ reduction reaction, a doubly N-confused hexaphyrin (DNCH) dinuclear iron complex, [(FeCl)₂(DNCH)], was found to be catalytically active in the photochemical CO₂ reduction reaction. Electrochemical and spectroelectrochemical measurements revealed that the DNCH ligand functions as a redox center in the CO₂ reduction reaction.

II. 発表論文リスト (2022年～2024年度)

“Water oxidation utilizing a ruthenium complex featuring a phenolic moiety inspired by the oxygen-evolving centre (OEC) of photosystem II”. Y. Kumagai, R. Takabe, T. Nakazono, M. Shoji, H. Isobe, K. Yamaguchi, T. Misawa-Suzuki, H. Nagao, T. Wada, *Sustainable Energy & Fuels* **2024**, 8, 905-913. <https://doi.org/10.1039/d3se01610b>

“The Catalytic Mechanism of a Highly Active Cobalt Chlorin Complex for Photocatalytic Water Oxidation”. T. Nakazono, R. Mitsuda, K. Hashimoto, T. Wada, H. Tamiaki, Y. Yamada, *Inorg Chem* **2024**, 63, 24041-24048. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04764>

“Electrochemical hydrogen evolution reaction catalysed by a dinuclear cobalt complex with doubly N-confused hexaphyrin” R. Takada, T. Nakazono, T. Nishimura, T. Shiga, M. Nihei, Y. Yamada, T. Wada, *Sustain. Energy Fuels* **2023**, 7, 3603-3608. <https://doi.org/10.1039/D3SE00403A>

“Photochemical CO₂ Reduction to CO Catalyzed by a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Iron Complex”. T. Nakazono, D. Sugawara, T. Ito, Y. Yamada, T. Wada, *Chem. Lett.* **2023**, 52, 481-484. <https://doi.org/10.1246/cl.230141>

“Proton Relay Effects on Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes with OH Groups on Bipyridine Ligands” Hiroaki Arima, Takashi Nakazono, Tohru Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2022**, 95, 1100-1110. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20220104>

“High quantum yield photochemical water oxidation using a water-soluble cobalt phthalocyanine as a homogenous catalyst” Takashi Nakazono, Nagisa Amino, Risa Matsuda, Daichi Sugawara, Tohru Wada, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 7674-7677. <https://doi.org/10.1039/D2CC01985J>

III. 学会発表 (2024年度)

“アントリルフェニル基を有するルテニウム錯体触媒による光化学的二酸化炭素還元反応における置換位置の影響” 石野 遥、瀧本 翔、和田 亨、錯体化学会第 74 回討論会，岐阜市，岐阜大学・長良川国際会議場，2024 年 9 月 18 日-20 日。

“電子供与性三座配位子を有する二核ルテニウム錯体の酸化還元挙動” 網田 義樹、和田 亨、錯体化学会第 74 回討論会，岐阜市，岐阜大学・長良川国際会議場，2024 年 9 月 18 日-20 日。

“アントラセンで架橋した二核ルテニウム錯体触媒による光化学的二酸化炭素還元反応” 有働 まゆみ、櫻井 翔太、上原 拓弥、中藺 孝志、和田 亨、錯体化学会第 74 回討論会，岐阜市，岐阜大学・長良川国際会議場，2024 年 9 月 18 日-20 日。

“アントリル基を有するルテニウム錯体触媒による光化学的二酸化炭素還元反応” 和田 亨、瀧本 翔、有馬 大地、三井 正明、玉置 悠祐、石谷 治，2024 年光化学討論会，福岡市，九州大学伊都キャンパス，2024 年 9 月 3 日-5 日。

IV. 卒業研究・学位論文 (2024年度)

卒業研究

1. 光増感部位と電子供与性配位子を有する二核ルテニウム錯体の合成と物性
2. 剛直な二核化配位子ビス (ビピリジル) アントラセンで架橋された二核ルテニウム錯体による水の酸化反応
3. 窒素からアンモニアを合成する錯体触媒研究の進展と課題
4. アントリルフェニル基を有するルテニウム錯体触媒による光化学的な二酸化炭素還元反応
5. ビピリジルアントラセンを配位子とするルテニウム錯体触媒による光化学的二酸化炭素還元反応における構造-活性相関
6. ルテニウム-炭素結合を有する二核ルテニウム錯体触媒を用いた水の酸化反応
7. マイクロプラスチック問題に対する化学的解決策の調査研究

V. 担当講義科目 (2024 年度)

学部：錯体化学 1，錯体化学 2，化学実験A，化学実験B，化学実験C，科学英語（化），化学の最前線

大学院：無機化学基礎特論 セカンドステージ大学：本科ゼミナール、学問の世界A

VI. その他

論文” Water oxidation utilizing a ruthenium complex featuring a phenolic moiety inspired by the oxygen-evolving centre (OEC) of photosystem II”がイギリス王立化学会Sustainable Energy and Fuels誌のInside Coverに採用されました。

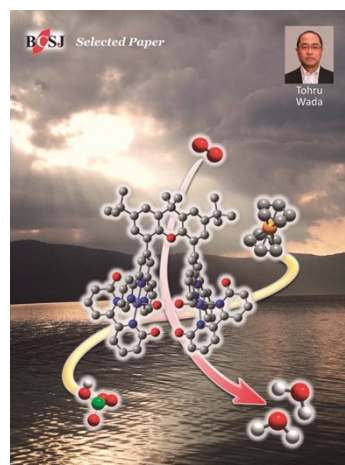
2023年度から、和田が立教大学セカンドステージ大学で本科ゼミの指導教員を担当しています。

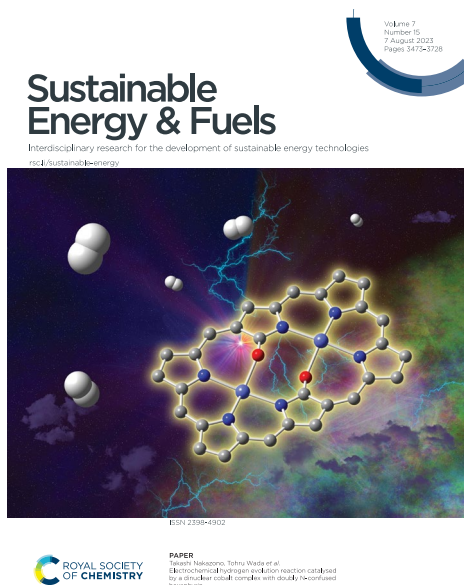
論文” Electrochemical hydrogen evolution reaction catalysed by a dinuclear cobalt complex with doubly N-confused hexaphyrin”がイギリス王立化学会Sustainable Energy and Fuels誌のInside Coverに採用されました。

論文”Proton Relay Effects on Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes with OH Groups on Bipyridine Ligands”が日本化学会Bulletin of the Chemical Society of Japan誌のSelected Paperに採用されました。

和田が、イギリス王立化学会Sustainable Energy and Fuels誌のOutstanding Reviewer 2022に選出されました。

菅原大地さんが、12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022)でPoster Awardを受賞しました。



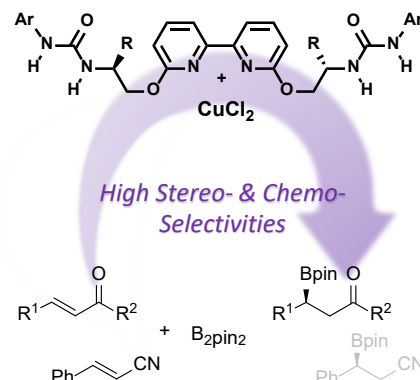


I. 最近の研究成果

Chiral Bipyridine Ligand with Flexible Molecular Recognition Site: Development and Application to Copper-Catalyzed Asymmetric Borylation of α,β -Unsaturated Ketones

Tsutsumi, R.; Taguchi, R.; Yamanaka, M.* *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202101278

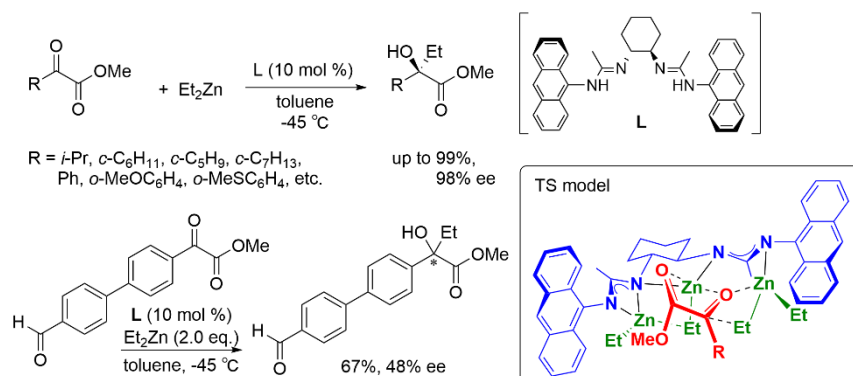
We have developed a novel chiral bipyridine ligand bearing a flexible side chain with a molecular recognition site that enables precise stereocontrol through the cooperative action of metal center and hydrogen bonds. This new chiral ligand was applied to the copper-catalyzed asymmetric borylation of α,β -unsaturated carbonyl compounds. The reaction afforded the corresponding borylated products in good yields with high enantioselectivities. Preliminary studies of the functional group-selective transformation revealed that our newly designed chiral bipyridine ligand has the potential to control chemo- and site selectivity in addition to stereoselectivity.



Multinuclear Zinc Bisamidinate Catalyzed Asymmetric Alkylation of α -Ketoesters and Its Unique Chemoselectivity

Yamanaka, M.*; Inaba, M.; Gotoh, R.; Ueki, Y.; Matsui, K. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7513-7516.

The multinuclear Zn-bisamidinate catalyzed enantioselective addition of Et_2Zn to α -ketoesters has been developed. The steric tuning of two amidinate units as well as multiple coordination on the Zn atoms play a key role in achieving high enantioselectivity (up to 98% ee) and unique chemoselectivity. The present catalyst exhibited the preferential alkylation of α -ketoesters even in the presence of aldehydes.



II. 発表論文リスト (2022-2024年度)

1. “Chiral Bipyridine Ligand with Flexible Molecular Recognition Site: Development and Application to Copper-Catalyzed Asymmetric Borylation of α,β -Unsaturated Ketones” Tsutsumi, R.; Taguchi, R.; Yamanaka, M. *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202101278.
2. “Acylation kinetic resolution of 1,1'-binaphthyl-8,8'-diamines by organocatalysis” Reddy, V. K.; Kan, K.; Sokeirik, Y. S. A-K.; Yoshida, K.; Hirata, A.; Yamanaka, M.; Ueda, Y.; Kawabata, T., *Tetrahedron*, **2022**, *103*, 132539.
3. “Palladium-Catalyzed Siloxycyclopropanation of Alkenes Using Acylsilanes” Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1099-1105.
4. “Catalyst-Dependent Rate-Determining Steps in Regiodivergent Vinylogous Aza-Morita-Baylis-Hillman Reactions with N-Ts Imines” Gondo, N.; Hyakutake, R.; Fujimura, K.; Ueda, Y.; Nakano, K.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.; Kawabata, T. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e2021005.
5. “Intermolecular Catalytic Asymmetric Iodoetherification of Unfunctionalized Alkenes” Suzuki, T. K.; Yamanaka, M.; Arai, T. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3872-3877.
6. “Catalytic Enantioselective Construction of Decalin Derivatives by Dynamic Kinetic Desymmetrization of C2-Symmetric Derivatives through Aldol-Aldol Annulation” Aher, R. D.; Ishikawa, A.; Yamanaka, M.; Tanaka, F. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 8151-8157.
7. “Palladium-Catalyzed Silylacylation of Allenes Using Acylsilanes” Inagaki, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202387.
8. “Synthesis of C₃-Symmetric Macrocyclic Triimines from Monomers Having Boc-protected Amine and Formyl Group” Moriya, Y.; Yamanaka, M.; Mori, K. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 217-220.
9. “Pd-catalyzed siloxycyclopropanation of alkenes” Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *Trends in Chemistry*, **2022**, *4*, 1161-1162.
10. “Palladium-catalyzed addition of acylsilanes across alkynes via the activation of a C-Si bond” Inagaki, T.; Ando, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2706-2712.
11. “A 1,3-boron shift reaction of homoallenylboronates to synthesize 2-boryl-1,3-dienes” Sakamoto, R.; Odagi, M.; Yamanaka, M.; Nagasawa, K. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 4217-4220.
12. “Metal-free reduction of CO₂ to formate using a photochemical organohydride-catalyst recycling strategy” Xie, W.; Xu, J.; Idros, U. Md; Katsuhira, J.; Fuki, M.; Hayashi, M.; Yamanaka, M.; Kobori, Y.; Matsubara, R. *Nature Chem.* **2023**, *15*, 794-802.
13. “Chiral Phosphoric Acid-Palladium(II) Complex Catalyzed Asymmetric Desymmetrization of Biaryl Compounds by C(sp³)-H Activation” Uchikura, T.; Kato, S.; Makino, Y.; Fujikawa, M. J.; Yamanaka, M.; Akiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15906-15911.
14. “Mechanism-guided development of bifunctional cyclooctenes as active, practical, and light-gated bromination catalysts” Nagano, T.; Shimazu, T.; Ono, Y.; Kaneko, K.; Matsubara, S.; Yamanaka, M.; Uraguchi, D.; Asano, K. *Chem. Eur. J.* **2025**, e202404011.
15. “Theoretical investigation on the copper-catalyzed *anti*-selective 1,2-silylboration of internal alkynes” Moniwa, H.; Yamanaka, M.; Shintani, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, e202401155.

III. 学会発表 (2024 年度)

- 1 “柔軟なビピリジン-チオウレア配位子を用いたエントロピー駆動型不斉ホウ素化反応” 屋山寧音、山中正浩、第17回有機分子触媒シンポジウム、2024年11月29日
- 2 “柔軟骨格を有するビピリジン-銅触媒を用いたエントロピー駆動型不斉ホウ素化反応” 屋山寧音、山中正浩、日本化学会第105回春季年会、2025年3月28日
- 3 “BINOL-リン酸触媒によるトリフルオロメチルケトイミンのエナンチオ選択的Friedel-Craftsアルキル化反応における立体制御機構と窒素上の置換基効果” 山中正浩、山野国土、成田千裕、秋山隆彦、日本化学会第105回春季年会、2025年3月26日

IV. 卒業研究・学位論文 (2024 年度)

ビピリジン-チオウレア配位子を用いたエントロピー駆動不斉ホウ素化反応

不斉共役付加反応における基質一般性の向上を指向した柔軟なキラル側鎖を有するビピリジン配位子の設計

オキサザボロリジン触媒を用いた不斉Diels-Alder反応における立体制御機構と置換基効果

柔軟なキラル側鎖を有するビピリジン配位子を用いたアルコールの銅触媒系空気酸化反応における遷移状態探索

キラルリン酸触媒によるトリフルオロメチルケトイミンの不斉Friedel-Craftsアルキル化反応における立体制御機構

不斉共役付加反応における基質一般性の向上を指向した柔軟なキラル側鎖を有するビピリジン配位子の合成

[1, 5]-ヒドリド転位/環化反応のジアステレオ選択性における置換基効果

V. 担当講義科目（2024 年度）

有機化学入門、有機化学 1、基礎化学実験、化学実験 C（有機化学実験）、研究実験 1・2、化学の最前線、有機化学基礎特論（大学院）、理学とキャリア

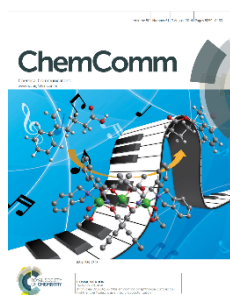
VI. その他

助成金等

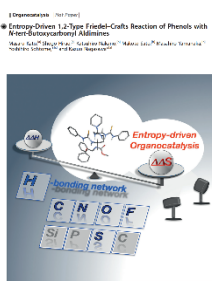
- ・ 基盤研究（C）（研究代表、2022~2024 年度）
「遷移状態安定化に基づく反応部位特異性と立体的多様性を指向した分子触媒の合理開発」

受賞等

- ・ 2007 年度 有機合成化学協会研究企画賞 ダイセル化学工業研究企画賞
「ビスアミジン骨格を設計基盤とする環境応答型複合機能触媒の開発」表紙掲載



Chem. Comm. **2014**, 50, 8287.
17027



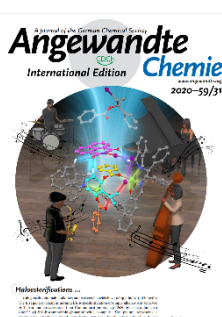
Chem. Eur. J. **2015**, 21, 18606.



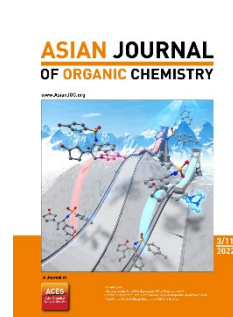
Chem. Eur. J. **2018**, 24,



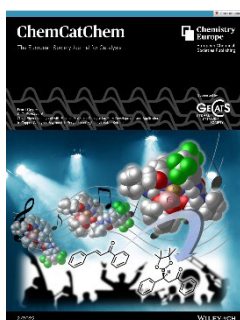
J. Org. Chem. **2019**, 84, 7630.



Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, 59, 12680.



Asian J. Org. Chem. **2022**, 11, e2021005.



ChemCatChem, **2022**, 14, e2021012