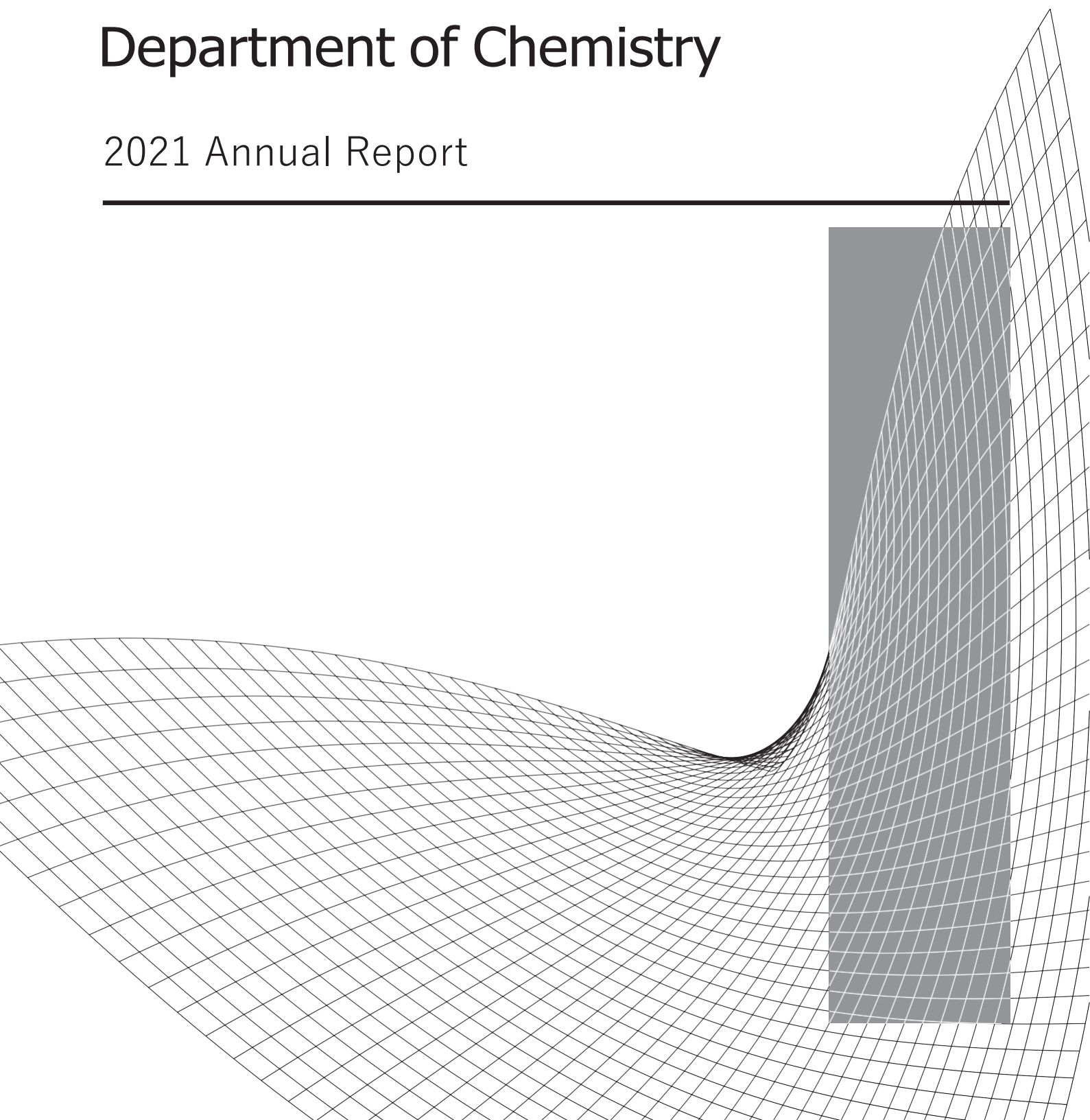




RIKKYO UNIVERSITY

Department of Chemistry

2021 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、2021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

枝元 一之	1
松下 信之	4
箕浦 真生	7
三井 正明	11
宮部 寛志	16
望月 祐志	19
森本 正和	25
永野 修作	28
佐々木 直樹	33
田渕 眞理	36
田邊 一郎	37
和田 亨	41
山中 正浩	44

I.最近の研究成果**Valence and core-level photoelectron spectroscopy studies of Fe₂P(1010): The effect of P segregation on the surface electronic structure**

Y. Sugizaki, H. Motoyama, Y. Shimato, T. Yoshida, T. Takano, K. Edamoto*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, 57, 115701 1-5

The effect of P segregation on the electronic structure of Fe₂P(1010) has been studied by soft X-ray PES. As the Fe₂P(1010) surface was sputtered by Ar⁺ ion (2 kV, 10 min), the amount of P atoms in the surface region was reduced. The amount of surface P atoms was further reduced by annealing the sputtered surface with elevating the annealing temperature up to about 400°C, while that was increased by annealing at higher than 400°C. It was deduced from the analyses of the P 2*p* core-level PES spectra that desorption of P atoms weakly bonded to the surface, which are thought to be formed through the sputtering process, proceeded when the surface was annealed at temperatures lower than 500°C. On the other hand, it was also deduced from the PES study that the segregation of bulk P atoms toward the surface proceeded when the annealing temperature was higher than 300°C. These two processes were competing at 300 – 500°C, leading to the minimum of the amount of surface P atoms around 400°C. The PES spectra were measured after annealing the sputtered surface at various temperatures, and it was found that the stabilization of the 3*d* states of surface Fe atoms due to the bonding with surrounding P atoms was ineffective irrespective of the amount of P atoms on Fe₂P(1010).

II. 発表論文リスト (2019-2021 年度)

“Soft X-ray photoelectron spectroscopy study on the P segregation process and its effect on the electronic structure of Fe₂P(0001)” Sugizaki, Y.; Shimato, Y.; Yoshida, T.; Sugimoto, R.; Maejima, N.; Edamoto, K.; Ozawa, K.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, 58, SIIC02 1-6

"Disorder and mixed valence properties of Sr₂FeMoO₆ studied by photoelectron diffraction and x-ray absorption spectroscopy" Taguchi, M.; Matsui, F.; Maejima, N.; Matsui, H.; Daimon, H.; *Surf. Sci.* **2019**, 683, 53–56.

III. 学会発表 (2021 年度)

“Electronic structures of Transition metal phosphide (TMP) thin films on TMP substrates”
Naoyuki Maejima, Tomoya Yoshida, Yuki Shimato, Kazuyuki Edamoto,
The 9th International Symposium on Surface Science 2021/11/28 -12/1

IV. 卒業研究・学位論文 (2021 年度)

Fe_xP/Ni₂P(10 $\bar{1}$ 0)の表面電子状態の解析

顕微測定によるルチル型TiO₂(110)上に吸着したスターバースト型色素の電子状態の解析

全反射高速陽電子回折法による表面緩和したVO/Ag(100)の構造解析

角度分解内殻光電子分光によるFe_xP/Ni₂P(10 $\bar{1}$ 0)の電子状態解析

角度分解光電子分光法によるFe_xP/Ni₂P(10 $\bar{1}$ 0)の電子状態解析

ルチル型TiO₂表面上に吸着したSB8色素の吸着配向性の顕微解析

P吸着NiFe(100)表面の電子状態解析

Ni(111)上のNi_xFe_yP薄膜の電子状態解析

V. 担当講義科目 (2021 年度)

枝元一之：物理化学 1、化学の最前線

前島尚行：基礎化学実験、化学実験 A、化学実験 C、化学ゼミナール、物理化学演習

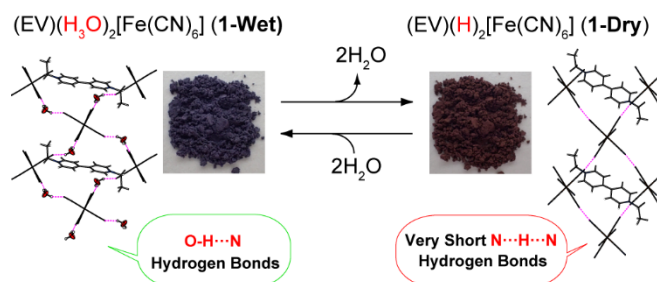
L 最近の研究成果

Web of Science ResearcherID
AAC-1516-2020

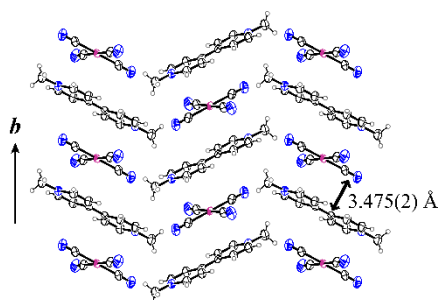
ORCID: 0000-0003-1022-430X

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, Cs₂Au^IAu^{III}Cl₆ 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, Cs₂Au^IAu^{III}Cl₆, 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 [Au^{III}Cl₆] and compressed [Au^ICl₆] octahedra in the low-pressure phase smoothly approach regular octahedra with increasing pressure. Above the structural phase transition at 12.5 GPa, all the [AuCl₆] octahedra are crystallographically equivalent, which proves that the tetragonal-to-cubic phase transition accompanies the valence transition from the Au^I/Au^{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, [Pt(H₂L)₂]Cl₂ (**[1]**Cl₂), where H₂L is *o*-phenylenediamine, and pH-dependent redox of non-innocent diimineplatinum(II) complexes, [Pt(L)₂] (**2**) and [Pt(L)₂]₂Cl₂ (**[2]**Cl₂), 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]**Cl₂·2H₂O and **[2]**Cl₂·6H₂O have been also characterized by X-ray crystallography. **[1]**Cl₂ 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]**⁺Cl₂·6H₂O. 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]**Cl₂ 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]**⁺/**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 (2019-2021 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 (2021 年度)

なし

IV. 卒業研究・学位論文 (2021 年度)

卒業研究

3,3'-メチルピオロゲンとテトラシアニドパラジウム錯体からなる電荷移動塩の結晶構造と発光特性

非対称面内配位子を有するハロゲン架橋一次元白金錯体の合成と混合原子価状態の解明

4,4'-ジメチルピオロゲンとテトラシアニド白金(II)錯体からなる電荷移動の発光特性への原料に含まれるヨウ化物イオンの影響

臭素架橋一次元混合原子価白金錯体ベンゼンスルホン酸塩の合成と混合原子価状態の解明

臭素を末端に持つカウンターイオンのヨウ素架橋一次元白金錯体の合成と混合原子価状態の解明

一次元塩素架橋混合原子価白金錯体2-ブロモエタンズルホン酸塩の合成の試み

高高さの異なるズルホン酸イオンからなる塩素架橋一次元混合原子価白金錯体ズルホン酸塩の比較

修士論文

アンモニウム基を導入したピオロゲン誘導体とテトラシアニド白金(II)酸イオン、パラジウム(II)酸イオンからなる電荷移動塩の構築と分光特性の解明

V. 担当講義科目 (2021 年度)

無機化学入門, 無機化学 1, 無機化学 2, 基礎化学実験, 化学実験 A, 化学実験 C, 化学の最前線, 研究実験 1, 研究実験 2, 理学とキャリア

VI. その他

・書籍

高等学校理科用文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)

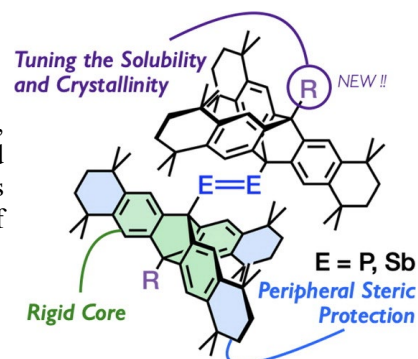
I. 最近の研究成果

Synthesis of Dialkyl-Diphosphenes and -Distibenes that Bear Extended Triptycyl Groups

Nishino, R.; Minoura, M.

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2021**, 94, 2919-2921, (DOI: 10.1246/bcsj.20210350)

Dialkyl-diphosphenes and -distibenes of the type $R\text{Trp}^*_2\text{E}_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{Sb}$; $\text{R} = \text{H}, n\text{-Pr}$) were synthesized and isolated using the steric protection of extended triptycyl groups (Trp^*). The solubility of these diphosphenes and distibenes can be increased by installing a propyl group onto the bridgehead position of the triptycyl core ($n\text{-PrTrp}^*$).

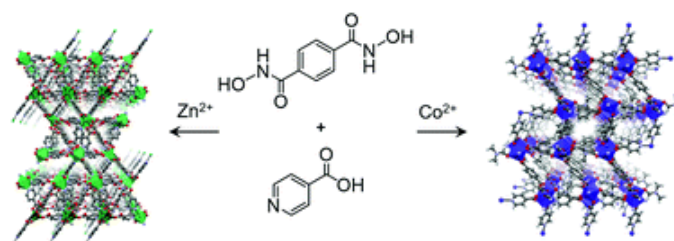


Structural Analysis of and Selective CO₂ Adsorption in Mixed-ligand Hydroxamate-based Metal-Organic Frameworks

Sugamata, K.; Takagi, C.; Awano, K.; Iihama, T.; Minoura, M.

Dalton. Trans. **2020**, 49, 9948-9952, (DOI: 10.1039/d0dt01105c)

Two mixed-ligand metal-organic frameworks, $[\text{Zn}_2(\text{BDHA})_{0.5}(\text{INA})_3]$ (**MOF-1**; H_2BDHA = benzene-1,4-dihydroxamic acid; HINA = isonicotinic acid) and $[\text{Co}_2(\text{BDHA})_{0.5}(\text{INA})_3(\text{DMF})]$ (**MOF-2**), were solvothermally synthesized and fully characterized by single-crystal X-ray crystallography as well as N_2 , H_2 , and CO_2 gas-sorption measurements. The results constitute the first detailed analysis of the bonding environment around the hydroxamates in such MOFs, which are simultaneously decorated with Lewis-basic sites from the hydroxamate moieties and metal sites predisposed for coordinative unsaturation. **MOF-2** shows a desirably selective adsorption of CO_2 relative to N_2 .

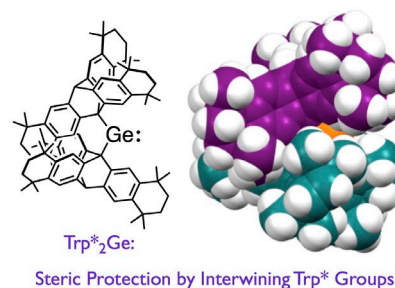


Synthesis, Structure, and Reactivity of a Thermally Stable Dialkylgermylene

Suzuki, F.; Nishino, R.; Yukimoto, M.; Sugamata, K.; Minoura, M.

Bull. Chem. Soc. Jpn. **2020**, 93, 249-251, (DOI: 10.1246/bcsj.20190338)

Dialkylgermylene, Trp^*_2Ge : (Trp^* : a peripherally extended sterically demanding alkyl group based on the triptycene (Trp) framework), was obtained from the reaction of Trp^*Li with $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$. An X-ray diffraction analysis of single crystals of Trp^*_2Ge : revealed that the steric protection around the divalent Ge atom is accomplished by two Trp^* groups that adopts a meshing-gear configuration, which results in remarkable thermal stability in solution and the solid state, while simultaneously maintaining high reactivity of the two-coordinate Ge center.



II. 発表論文リスト (2019-2021年度)

“Copper(II) Complexes of 10,20-Diaryl-5,15-diazaporphyrin: Alternative Synthesis, Excited State Dynamics, and Substituent Effect on the $^1\text{O}_2$ -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**, (DOI: 10.1002/open.202100294)

“Synthesis of Dialkyl-Diphosphenes and -Distibenes that Bear Extended Triptycyl Groups” Nishino, R.; Minoura, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94(12), 2919-2921. (DOI: 10.1246/bcsj.20210350)

“Synthesis, Optical Properties, and Electrochemical Behavior of 5,10,15,20-Tetraaryl-5,15-diazaporphyrin-Amine Hybrids” Satoh, Y.; Fujita, Y.; Muramatsu, N.; Furukawa, K.; Ikoma, T.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y., *ChemPlusChem.*, **2021**, 86(10), 1476-1486. (DOI: 10.1002/cplu.202100429)

“Gas Adsorption in R_2 -MOF-5 Difunctionalized with Alkyl Groups” Sugamata, K.; Kobayashi, S.; Iihama, T.; Minoura, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 31, 3185-3190. (DOI: 10.1002/ejic.202100466)

“Broadened Bioactivity and Enhanced Durability of Two Structurally Distinct Metal-Organic Frameworks Containing Zn^{2+} Ions and Thiabendazole” Kobayashi, D.; Hamakawa, A.; Yamaguchi, Y.; Takahashi, T.; Yanagita, M.; Arai, S.; Minoura, M., *Dalton Trans.*, **2021**, 50(21), 7176-7180. (DOI: 10.1039/d1dt00733e)

“Naphthalene Diimide-Incorporated Helical Thienoacene: A Helical Molecule with High Electron Mobility, Good Solubility, and Thermally Stable Solid Phase” Ohtsuka, N.; Nakano, M.; Nakagawa, S.; Shahiduzzaman, M.; Karakawa, M.; Taima, T.; Minoura, M., *Chem. Commun. (Cambridge)*, **2020**, 56(82), 12343-12346. (DOI: 10.1039/d0cc04634e)

“Structural Analysis of Interpenetrated Methyl-Modified MOF-5 and Its Gas-Adsorption Properties” Sugamata, K.; Yanagisawa, D.; Awano, K.; Iihama, T.; Minoura, M., *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*, **2020**, 76(9), 845-849. (DOI: 10.1107/s2053229620010177)

“*N,N*-Diarylthiazol-5-amines: Structure-Specific Mechanofluorochromism and White Light Emission in the Solid State” Tsuchiya, Y.; Yamaguchi, K.; Miwa, Y.; Kutsumizu, S.; Minoura, M.; Murai, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93(7), 927-935. (DOI: 10.1246/bcsj.20200083)

“Chemoselective and Stereoselective Alcoholysis of Binaphthyl Phosphonothioates: Straightforward Access to Both Stereoisomers of Biologically Relevant P-Stereogenic Phosphonothioates” Kuwabara, K.; Maekawa, Y.; Minoura, M.; Maruyama, T.; Murai, T., *J. Org. Chem.*, **2020**, 85(22), 14446-14455. (DOI: 10.1021/acs.joc.0c00687)

“Structural Analysis of and Selective CO_2 Adsorption in Mixed-ligand Hydroxamate-based Metal-Organic Frameworks” Sugamata, K.; Takagi, C.; Awano, K.; Iihama, T.; Minoura, M., *Dalton Trans.*, **2020**, 49(29), 9948-9952. (DOI: 10.1039/d0dt01105c)

“(Thio)(silyl)carbene and (Seleno)(silyl)carbene Gold(I) Complexes from the Reaction of Bis(methylene)- λ^4 - sulfane and Bis(methylene)- λ^4 -selane with Chloro(dimethylsulfide)gold(I)” Sugamata, K.; Urao, Y.; Minoura, M., *Dalton Trans.*, **2020**, 49(23), 7688-7691. (DOI: 10.1039/d0dt00967a)

“Synthesis, Structure, and Reactivity of a Thermally Stable Dialkylgermylene” Suzuki, F.; Nishino, R.; Yukimoto, M.; Sugamata, K.; Minoura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, 93, 249-251. (DOI: 10.1246/bcsj.20190338)

“A Stable Bis(methylene)- λ^4 -selane with a $>\text{C}=\text{Se}=\text{C}<$ Bond Containing Se(IV)” Sugamata, K.; Urao, Y.; Minoura, M. *Chem. Commun. (Cambridge)*, **2019**, 55(57), 8254-8257. (DOI: 10.1039/c9cc04121d)

“Nature of the $\text{E}\cdots\text{E}'$ interactions ($\text{E}, \text{E}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) at Naphthalene 1,8-Positions with Fine Details of the Structures: Experimental and Theoretical Investigations” Hayashi, S.; Uegaito, M.; Nishide, T.; Tanaka, E.; Nakanishi, W.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Minoura, M., *New J. Chem.*, **2019**, 43(36), 14224-14237. (DOI: 10.1039/c9nj02198a)

“2-(2-Hydroxyphenyl)-5-aminothiazoles: Synthesis and Properties Involving Dual Emissions” Murai, T.; Yoshihara, M.; Yamaguchi, K.; Minoura, M. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, 8(7), 1102-1106. (DOI: 10.1002/ajoc.20190019)

“Systematic Synthesis and Crystal Structures of Tetraaryltellurium Compounds Ar₄Te(IV)” Kobayashi, S.; Sugamata, K.; Minoura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92(3), 661-663. (DOI: 10.1246/bcsj.20180380)

“Synthesis of Redox-switchable 5,15-Dialkyl-10,20-diaryl-5,15-diazaporphyrins and Diversification of Their *N*-Alkyl Groups” Mutoh, M.; Sudoh, Keisuke; Furukawa, K.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y. *Asian J. Org. Chem.*, **2019**, 8(3), 352-355. (DOI: 10.1002/ajoc.20190008)

III. 学会発表 (2021年度)

- 1) “Synthesis and Reaction of the Disilene Dianion Bearing Bulky Aliphatic Substituents” Nishino, R.; Minoura, M., The 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-2021), (P154), online 2021年7月2-9日
- 2) “トリプチシルメチル骨格を有する安定なジシレンジアニオンの合成” 西野龍平・箕浦真生, 第31回基礎有機化学討論会(1B03), オンライン2021年9月21-23日
- 3) “ヒドロキサム酸を活用した柔軟な金属有機構造体の合成とガス吸着特性” 菅又功・飯濱照幸・箕浦真生, 第34回日本吸着学会研究発表会(2-10), オンライン2021年10月14-15日
- 4) “ジベンゾチオフエン配位子を用いた新規 MOF の合成とガス吸着特性” 小林翔・菅又功・箕浦真生, 第34回日本吸着学会研究発表会(P-04), オンライン2021年10月14-15日
- 5) “官能基化されたトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性” 山田翔子・菅又功・箕浦真生, 第34回日本吸着学会研究発表会(P-05), オンライン2021年10月14-15日
- 6) “種々の官能基を有する有機配位子を用いたMOFの合成と水素貯蔵” 菅又功・飯濱照幸・箕浦真生, 第41回水素エネルギー協会大会(1A19), オンライン2021年11月29-30日
- 7) “拡張トリプチシル基を有するスタンニレンおよびスタンナノンの合成と反応” 長谷川晃央・箕浦真生, 第48回有機典型元素化学討論会(OB-19), オンライン2021年12月1-3日
- 8) “ヘキサメチルトリプチシル基を有するハロシラン類の合成と反応” 寺床優花・西野龍平・箕浦真生, 第48回有機典型元素化学討論会(OB-61), オンライン2021年12月1-3日
- 9) “橋頭位にハロゲン原子を有するトリプチセン配位子を用いた新規金属有機構造体の合成と性質” 山田翔子・菅又功・箕浦真生, 第48回有機典型元素化学討論会(OB-79), オンライン2021年12月1-3日
- 10) “ジシレンジアニオンの合成と構造” 西野龍平・箕浦真生, 第48回有機典型元素化学討論会(OA-38), オンライン2021年12月1-3日
- 11) “橋頭位にアルキル基を導入したトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性” 山田翔子, 菅又功, 箕浦真生, 第102春季年会(J402-1am-05), オンライン2022年3月23日
- 12) “拡張された σ 非局在電子系を有するデカキス(アリールセレニル)ピレンの合成とその酸化反応” 小林大晃・古川俊輔・箕浦真生・斎藤雅一, 第102春季年会(K1-2am-10), オンライン2022年3月24日
- 13) “橋頭位にアルキル鎖を導入した拡張トリプチシル基を有するジアルキルゲルミレンの合成” 若狭優惟, 西野龍平, 箕浦真生, 第102春季年会(K4-3am-15), オンライン2022年3月25日
- 14) “トリプチシル骨格に基づいたジメタレンジアニオンの性質” 西野龍平・箕浦真生, 第102春季年会(J202-4am-05), オンライン2022年3月26日
- 15) “二つの σ 非局在電子系がアセチレンによって連結された($\sigma + \pi$)混合非局在電子系の創製” 塩野真奈美・古川俊輔・箕浦真生・斎藤雅一, 第102春季年会(P1-3vn-21), オンライン2022年3月23-26日

IV. 卒業研究・学位論文

かさ高いケイ素置換基を有する2-カルコゲナフエナレンの合成検討

種々のアルキル鎖を導入した拡張トリプチシル基を有する安定なゲルミレンの合成

ヘキサメチルトリプチシル基を有するハロシラン類の合成検討
サリチル酸部位を有する新規トリプチセン有機配位子の合成とMOFへの応用
トリアリールメタン骨格を有する新規配位子の関与と金属有機構造体への応用
ピリジル基を有するトリプチセン配位子の合成と金属有機構造体への応用
新規トリプチセン配位子の合成と金属有機構造体への応用

V. 担当講義科目

学びの精神・大学生の学び社会での学び、有機化学入門、有機化学 2、有機合成化学、化学の最前線、
海外留学プログラム、基礎化学実験、化学実験 B、研究実験 1-2、輪講ゼミナール

VI. その他

- ・ 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
- ・ 日本学術振興会、事業委員
- ・ 国立青少年教育振興機構、事業委員
- ・ 東京都教育委員会、理科教育・探求審査委員
- ・ 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

“Evidence for Triplet-State-Dominated Luminescence in Biicosahedral Superatomic Molecular Au₂₅ Clusters”

Mitsui, M.*; Wada, Y.; Kishii, R.; Arima, D.; Niihori, Y. *Nanoscale*, accepted as “Communication” (DOI: 10.1039/D2NR00813K)

Selected as “2022 Nanoscale Hot Article Collection” and “Outside Front Cover”

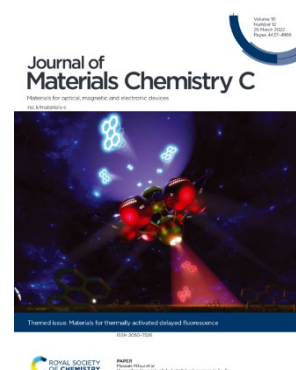
In photoluminescence (PL) quenching and triplet fusion upconversion experiments with fluorescent organic-molecule quenchers, it was revealed that a rod-shaped, phosphine- and thiolate-protected biicosahedral Au₂₅ cluster (a representative di-superatomic molecule) exhibits only phosphorescence, not fluorescence, at room temperature with an intersystem crossing quantum yield of almost 100%. By virtue of these photophysical properties, this cluster can be used as a triplet sensitizer that undergoes direct singlet–triplet transitions in the near-infrared (NIR) region (730–900 nm), inducing photon upconversion from NIR to visible light

**“Unravelling the Origin of Dual Photoluminescence in Au₂Cu₆ Clusters by Triplet Sensitization and Photon Upconversion”**

Arima, D.; Niihori, Y.; Mitsui, M.* *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 4597–4606. (DOI: 10.1039/D1TC04591A)

Invited Article to Themed Collection : Materials for thermally activated delayed fluorescence and/or triplet fusion upconversion, Selected as “Outside Front Cover”

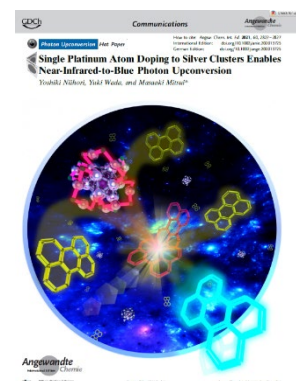
Ligand-protected, noble-metal clusters are promising as luminescent materials and photosensitizers because of their diverse chemical compositions and structures, as well as their easily tunable electronic and photophysical properties with single-atom precision. Many studies have shown that the photoluminescence (PL) properties of these clusters can be significantly enhanced by alloying the metal core or by increasing the rigidity of the ligand environment. However, the fundamental nature of their PL (whether fluorescent or phosphorescent) and the elementary process for enhancing their PL have not been fully clarified. In this study, we established that Au₂Cu₆(S-Adm)₆(PPh₃)₂ (S-Adm = 1-adamantanethiolate) clusters exhibit not only fluorescence but also phosphorescence at room temperature. Further, we discovered that Au₂Cu₆ serves as a triplet sensitizer, and through the analysis of the photon-upconversion phenomenon, we determined the rate constants and quantum yields of all radiative and non-radiative processes involving the excited singlet and triplet states of the clusters. The temperature dependence of the PL and the theoretical calculations indicated that thermally activated intersystem crossing occurs through the spin–vibronic coupling mechanism mediated by higher excited states (S₂ and/or T₂) where direct spin-orbit coupling is possible.

**“Single Platinum Atom Doping to Silver Clusters Enables Near-infrared-to-Blue Photon Upconversion”**

Niihori, Y.; Wada, Y.; Mitsui, M.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2822–2827. (DOI: 10.1002/anie.202013725)

Selected as “Hot paper” & “Frontispiece”

Photon upconversion (UC) from near-infrared (NIR) to visible has been realized using singlet-to-triplet absorption of sensitizers, which are currently limited to osmium complexes and semiconductor nanocrystals. Motivated by the atomically precise tunability of electronic structure and photophysical properties of noble metal clusters, which often possess absorption bands that extend into the NIR region, we investigated MAg₂₄(SR)₁₈ (M = Ag, Pt; SR = 2,4-dimethylbenzenethiolate) clusters as a new NIR-absorbing sensitizer for triplet–triplet annihilation UC. Combined with a blue light emitter, the NIR excitation (λ_{ex} = 785 nm) of Ag₂₅(SR)₁₈ results in no UC emission, while PtAg₂₄(SR)₁₈ exhibits strong UC emission. This enhancement is primarily due to a significant increase in the intersystem crossing quantum yield of the cluster associated with the spin-orbit coupling enhancement in the M@Ag₁₂ core.



II. 発表論文リスト (2019-2021 年度)

- 1) “Evidence for Triplet-State-Dominated Luminescence in Bicosahedral Superatomic Molecular Au₂₅ Clusters”, Mitsui, M.*; Wada, Y.; Kishii, R.; Arima, D.; Niihori, Y. *Nanoscale*, accepted as “Communication” (DOI: 10.1039/D2NR00813K) **Selected as “2022 Nanoscale Hot Article Collection” and “Outside Front Cover”**
- 2) “Unravelling the Origin of Dual Photoluminescence in Au₂Cu₆ Clusters by Triplet Sensitization and Photon Upconversion”, Arima, D.; Niihori, Y.; Mitsui, M.* *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 4597–4606. (DOI: 10.1039/D1TC04591A) **Invited Article to Themed Collection : Materials for thermally activated delayed fluorescence and/or triplet fusion upconversion, Selected as “Outside Front Cover”**
- 3) “Excited-State Symmetry Breaking in a Multiple Multipolar Chromophore Probed by Single-Molecule Fluorescence Imaging and Spectroscopy”, Mitsui, M.*; Takakura, Y.; Hirata, K.; Niihori, Y.; Fujiwara, Y.; Kobayashi, K. *J. Phys. Chem. B*, **2021**, 125, 9950–9959. (DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04915)
- 4) “Starburst-Shaped D- π -A Chromophores Possessing a Hexaethynylbenzene Core for Dye-Sensitized Solar Cells”, Mitsui, M.*; Nakagome, Y.; Niihori, Y.; Inoue, S.; Fujiwara, Y.; Kobayashi, K.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 35739–35749. (DOI: 10.1021/acsami.1c08431)
- 5) “チオラート保護貴金属クラスターの光物理：その理解の現状と応用”、新堀佳紀、三井正明、光化学、15巻2号、pp. 67–74.
- 6) “Single Platinum Atom Doping to Silver Clusters Enables Near-infrared-to-Blue Photon Upconversion”, Niihori, Y.; Wada, Y.; Mitsui, M.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2822–2827. (DOI: 10.1002/anie. 202013725) **Selected as “Hot paper” & “Frontispiece”**
- 7) “Synthesis and Properties of a Cyclohexa-2.7-Anthrylene Ethynylene Derivative”, Matsuki, H.; Okubo, K.; Takaki, Y.; Niihori, Y.; Mitsui, M.*; Kayahara, E.; Yamago, S.*; Kobayashi, K.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 998–1003. (DOI: 10.1002/anie. 202012120) **Selected as “Highlights of Synfacts”**
- 8) “Quantification of Dyes Generating Photocurrent and/or Photoluminescence in Dye-Sensitized Solar Cells Using Laser Scanning Microscopy”, Mitsui, M.*; Mori, K.; Kobayashi, R., *Energies* **2020**, 13, 1866. (DOI: 10.3390/en13081866) **“Invited Feature Paper”**
- 9) “Photophysical and Thermodynamic Properties of Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)_x (x = 0–4) Clusters in Secondary Ligand Binding-Dissociation Equilibria Unraveled by Photoluminescence Analysis”, Niihori, Y.; Takahashi, N.; Mitsui, M.* *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 5880–5886. (DOI: 10.1021/acs.jpcc. 9b11928).
- 10) “Excited-State Symmetry Breaking of a Symmetrical Donor- π -Donor Quadrupolar Molecule at a Polymer/Glass Interface”, Mitsui, M.*; Takakura, Y.; Niihori, Y.; Nakamoto, M.; Fujiwara, Y.; Kobayashi, K.* *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 14564–14572. (DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03612).

III. 学会発表リスト (2021年度)

- 1) 米谷樹・松木洋憲・新堀佳紀・三井正明・茅原栄一・山子茂・小林健二, ブタジインで一部置換した環状ヘキサ-2,7-アントリレンエチニレン誘導体の合成と[10]CPP 包接, 2021年日本化学会春季年会
- 2) 新堀佳紀・和田悠幹・三井正明, “チオラート保護銀クラスターを三重項増感剤に用いた近赤外-青色光アップコンバージョン”, ナノ学会第19回大会, 2021年5月, オンライン開催
- 3) 有馬大地・新堀佳紀・三井正明, 配位子保護Au₂Cu₆クラスターにおける励起三重項状態生成に関する研究, ナノ学会第19回大会, 2021年5月, オンライン開催
- 4) 有馬大地・新堀佳紀・三井正明, 配位子保護Au₂Cu₆クラスターの凝集誘起発光, 2021年光化学討論会, 2021年9月, オンライン開催
- 5) 荒居大和・新堀佳紀・三井正明, チオラート保護Ag₂₅クラスターの光アップコンバージョン特性に対する異原子ドーピング効果, 2021年光化学討論会, 2021年9月, オンライン開催
- 6) 高橋直也・新堀佳紀・三井正明, チオラート保護Ag₂₉クラスターによる三重項増感と光アップコンバージョン, 2021年光化学討論会, 2021年9月, オンライン開催
- 7) 三井正明・小林有希・有馬大地・新堀佳紀, 高発光性Ag₁₃Au₁₂クラスターの発光過程における三重項性の寄与, 第15回分子科学討論会, オンライン開催
- 8) 新堀佳紀・内田惇木・三井正明, 白金ドーパ銀クラスターの光アップコンバージョン特性に対する配位子の影響, 第15回分子科学討論会, 2021年9月, オンライン開催
- 9) 和田悠幹・新堀佳紀・吉波拓巳・小林健二・三井正明, 配位子保護金クラスターを三重項増感剤に用いた光アップコンバージョン, 第15回分子科学討論会, 2021年9月, オンライン開催
- 10) 有馬大地・新堀佳紀・三井正明, Au₂Cu₆クラスターの励起状態緩和過程に対するホスフィン配位子の影響, 第15回分子科学討論会, 2021年9月, オンライン開催
- 11) 小林健二・永島広大・米谷樹・松木洋憲・河合信之輔・新堀佳紀・三井正明・茅原栄一・山子茂, 環状ヘキサ-2,7-(4,5-ジアリール)アントリレンエチニレン誘導体の合成と性質, 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (静岡)

IV. 卒業研究・学位論文 (2021年度)

卒業論文:

「配位子保護Au-Cu合金クラスターの励起状態緩和過程の解明」

「ジチオラート保護PtAg₂₈クラスターの三重項増感能と光アップコンバージョン特性に対する表面構造の影響の解明」

「遅延蛍光減衰解析に基づく三重項-三重項消滅速度定数の決定」

「高発光性合金超原子分子Ag_xAu_{25-x}クラスターの発光起源の解明」「太陽電池の増感剤としての利用を指向したAu₂₅クラスターの合成と特性評価」「超原子分子[Au₂₅(SC₂H₄Ph)₅(PPh₃)₁₀Cl₂]²⁺クラスターの近赤外発光の起源」

修士学位論文:

「蛍光性有機配位子保護Au₂Cu₆クラスターの創製と光アップコンバージョン」

「チオラート保護銀クラスターを用いた三重項増感と光アップコンバージョン」
「配位子保護金クラスターを三重項増感剤に用いた光アップコンバージョン」

V. 講義担当科目 (2021 年度)

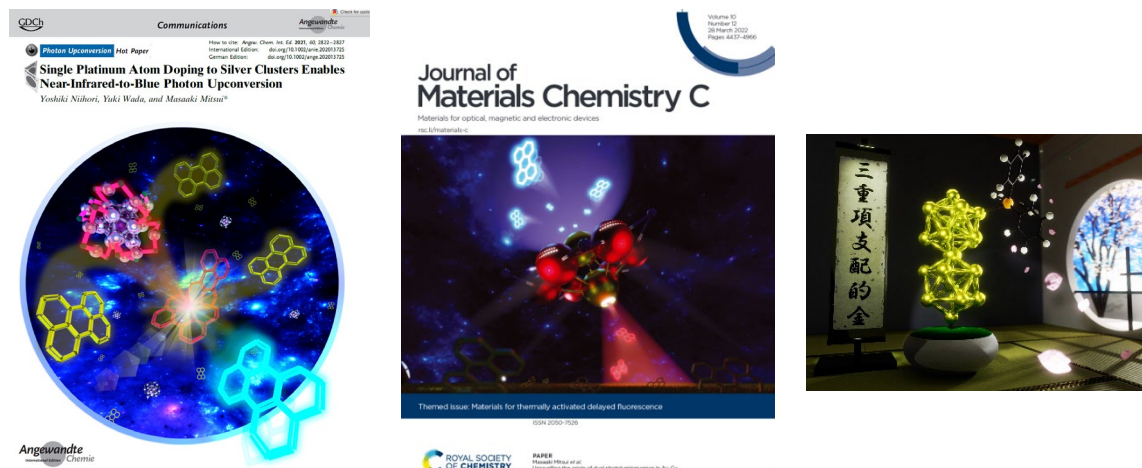
物理化学入門
物理化学 2
光物理化学
物理化学演習
化学の最前線
自然科学の探究
物理化学基礎特論
化学実験A
化学実験C
研究実験1,2
輪講 (4 年)
輪講 1~4
卒業研究 (4 年)
特別研究 1~3
修士論文指導演習
特別研究指導物性解析

VI. その他

- 双二十面体型Au₂₅クラスターに関する研究成果が、英国王立化学会の *Nanoscale* 誌の速報論文として受理され、その成果が“2022 *Nanoscale Hot Article Collection*”と表紙に選ばれました。
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/nr/d2nr00813k>
- 英国王立化学会の *J. Mater. Chem. C* 誌の「熱活性化遅延蛍光および三重項融合アップコンバージョン」に関する特集号に招待され、我々の成果のカバーアートが特集号の表紙に選ばれました。
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/TC/D1TC04591A>
- PtAg₂₄クラスターによる近赤外-青色光変換に関する研究成果がプレスリリース（2021.2.18）されました。
<https://www.rikkyo.ac.jp/news/2021/02/mknpps000001io7i.html>

また、ドイツ化学会の *Angewandte Chemie, International Edition* 誌の“Hot paper”と“Frontispiece”に選ばれました。

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202013725>



- 和田悠幹くんが第15回分子科学討論会（2021）の「分子科学会優秀ポスター賞」を受賞しました。
<http://www.molsci.jp/prize/prizewinner.html#postersho2021>
- 新堀助教が第13回分子科学討論会（2019）の「分子科学会優秀講演賞」を受賞しました。
<http://www.molsci.jp/prize/prizewinner.html#postersho2019>
- 学外委員・非常勤講師
 - 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
 - 2016–2022 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
 - 2017–2022年 埼玉大学大学院理工学研究科 連携教授
 - 2018 年 大阪市立大学大学院理学研究科 非常勤講師

研究室の最新情報は研究室ホームページ (<http://www2.rikkyo.ac.jp/web/MITSUI/Lab.HP/index.html>) に随時アップデートしています。

I. 最近の研究成果

Moment Theory for Analytical Determination of Rate Constants for Solute Permeation at Interface of Spherical Molecular Aggregates

Miyabe, K.; Senoo, S.; Okayasu, N. *Electrophoresis* **2019**, *40*, 2962-2970.

Moment equations were developed on the basis of the Einstein equation for diffusion and the random walk model to analytically determine the rate constant of the interfacial solute permeation from a bulk solvent into molecular aggregates (k_{in}) and that inversely from molecular aggregates to the bulk solvent (k_{out}). They were fairly in agreement with the moment equations derived in a different manner. In order to demonstrate the effectiveness of the moment equations, they were used for analytically determining the values of k_{in} and k_{out} of three electrically neutral solutes, i.e., resorcinol, phenol, and nitrobenzene, from the first absolute (μ_{1A}) and second central (μ_{2C}) moments of their elution peaks measured by EKC, in which SDS micelles were used as a pseudo-stationary phase, as one concrete example. The values of k_{in} and k_{out} should be determined with no chemical modification and no physical action to molecular aggregates because they are dynamic systems formed through weak interactions between components. The moment analysis of elution peak profiles measured by EKC is effective for unambiguous determination of k_{in} , k_{out} , and partition equilibrium constant ($= k_{in}/k_{out}$) under such appropriate experimental conditions.

Moment Theory of Chromatography for the Analysis of Reaction Kinetics of Intermolecular Interactions

Miyabe, K.; Arai, A.; Ishizuka, M. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 10365-10371.

Moment theory was applied to the kinetic study of intermolecular interactions. Association equilibrium constant (K_A) and association (k_a) and dissociation (k_d) rate constants of chemical reactions were analytically determined on the basis of the moment theory from elution peak profiles measured by high performance liquid chromatography (HPLC). The HPLC data were measured under the conditions that neither immobilization nor fluorescence labelling of solute and ligand molecules is required. These are the advantages of the moment analysis method for determining accurate values of K_A , k_a , and k_d . Moment equations were developed on the basis of the Einstein equation for diffusion, the random walk model, and the general rate model of chromatography. The moment analysis method was applied to the inclusion complex formation system between dibenzo-18-crown-6 or dibenzo-15-crown-5 and alkali metal cations. It was demonstrated that the values K_A , k_a , and k_d can be determined on the assumption that the stoichiometry between crown ethers and cations is 1:1 or 2:1. The influence of the difference in the size between the inner cavity of crown ethers and cations on the association and dissociation of the inclusion complex was considered. The moment analysis method using HPLC is effective for analyzing intermolecular interactions from various perspectives because it is based on separation technique and has different characteristics from other methods such as spectroscopy. The results of this study contribute to the dissemination of an opportunity for studying intermolecular interactions from equilibrium and kinetic points of view to many researchers because HPLC is widespread.

Kinetic Study on Solute Permeation at the Interface of Molecular Aggregates by Partial Filling Capillary Electrophoresis

Miyabe, K.; Nakajima, M. *Electrophoresis* **2021**, *42*, 2528-2537.

Moment analysis method using partial filling capillary electrophoresis (CE) was developed for the kinetic study on solute permeation at the interface of spherical molecular aggregates. Moment equations for partial filling CE were developed by classifying CE systems into five categories according to the migration velocities of solute and molecular aggregate. The method was applied to the study on the dissolution of electrically neutral solutes into sodium dodecylsulfate (SDS) micelles. Elution peaks were measured by partial filling CE while changing the concentration of SDS and the filling ratio of SDS micellar zone to the capillary (ϕ_M). Partition equilibrium constants (K_p) and rate constants of interfacial solute permeation of SDS micelles (k_{in} and k_{out}) were determined from the first absolute and second central moments of the elution peaks by using the moment equations. Their values were comparable irrespective of ϕ_M and were almost the same as those previously measured by complete filling CE. The positive correlation of K_p with the hydrophobicity of the solutes was explained in terms of the change in k_{in} and k_{out} . It was demonstrated that the moment analysis method using partial filling CE is effective for studying solute permeation kinetics at the interface of spherical molecular aggregates.

II. 発表論文リスト(2019-2021年度)

- 1) “Moment Equations for Partial Filling Capillary Electrophoresis” Miyabe, K. *Electrophoresis* **2022**, *43*, 559-570.
- 2) “Kinetic Study on Solute Permeation at the Interface of Molecular Aggregates by Partial Filling Capillary Electrophoresis” Miyabe, K.; Nakajima, M. *Electrophoresis* **2021**, *42*, 2528-2537.
- 3) “Moment Theory of Chromatography for the Analysis of Reaction Kinetics of Intermolecular Interactions” Miyabe, K.; Arai, A.; Ishizuka, M. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 10365-10371.
- 4) “Simplification of Moment Analysis Procedure for Kinetic Study of Chromatographic Behavior of Core-Shell Particles” Miyabe, K. *Anal. Sci.* **2021**, *37*, 1553-1557.
- 5) “Simple Moment Analysis for Kinetic Study of Chromatographic Behavior of Spherical Particles and Silica Monoliths” Miyabe, K. *Anal. Sci.* **2021**, *37*, 593-598.
- 6) “Moment Equations for Kinetic Study of Intermolecular Interaction by Size Exclusion Chromatography” Miyabe, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2021**, *94*, 755-761.
- 7) “Moment analysis of Peak Broadening in Affinity Capillary Electrophoresis and Electrokinetic Chromatography” Miyabe, K. *J. Chromatogr. A* **2020**, *1609*, 460451.
- 8) “Moment Theory for the Analytical Determination of Rate Constants for Solute Permeation at the Interface of Spherical Molecular Aggregates” Miyabe, K.; Senoo, S.; Okayasu, N. *Electrophoresis* **2019**, *40*, 2962-2970. (Front Cover Picture)

III. 学会発表(2021年度)

- 1) “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アルカリ金属イオンとの包接反応の速度論的解析”
宮部寛志、新井亜矢香
第81回分析化学討論会、2021年5月、オンライン開催
- 2) “リポソーム界面における物質透過現象の速度論的解析”
宮部寛志、妹尾史織、稲葉隼汰
第81回分析化学討論会、2021年5月、オンライン開催
- 3) “キャピラリー電気泳動法を利用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”
稲葉隼汰、宮部寛志
第81回分析化学討論会、2021年5月、オンライン開催
- 4) “リポソーム脂質二分子膜における溶質透過速度のモーメント解析”
宮部寛志、梅田萌々子、稲葉隼汰
第15回バイオ化学関連シンポジウム、2021年9月、オンライン開催
- 5) “キャピラリー電気泳動法を利用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”
稲葉隼汰、宮部寛志
第15回バイオ化学関連シンポジウム、2021年9月、オンライン開催
- 6) “界面活性剤ミセル界面における物質透過現象の部分注入キャピラリー電気泳動法による速度論的解析”
宮部寛志、中島茉莉
分析化学会第70年会、2021年9月、オンライン開催

IV. 卒業研究・学位論文(2021年度)

- ・逆相液体クロマトグラフィーによるウシ血清アルブミンとメチルオレンジ間の相互作用の速度解析
- ・高速液体クロマトグラフィーを利用する界面活性剤ミセル界面における物質透過速度の解析
- ・逆相液体クロマトグラフィーを用いるクラウンエーテルとカリウムイオンの錯形成反応のモーメント解析
- ・バイオサーファクタントミセル界面における物質透過現象解析のための予備的検討
- ・部分注入キャピラリー電気泳動法による反応速度解析法の開発に関する理論的考察
- ・ドデシル硫酸ナトリウムミセルの界面における物質透過速度の高速液体クロマトグラフィーによる解析
- ・部分注入高速液体クロマトグラフィーによる界面活性剤ミセル界面における物質透過速度の解析
- ・ドデシル硫酸ナトリウムミセル界面における物質透過速度の液体クロマトグラフィーによる解析

V. 担当講義科目(2021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、自然科学の探究、化学と自然

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）
- ・フォローアップ講習講師（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会委員（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

“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. Sugusaki, T. Kato, Y. Minato, K. Okuwaki, and Y. Mochizuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 8439-8452.

Variational quantum eigensolver (VQE)-based quantum chemical calculations have been extensively studied as a computational model using noisy intermediate-scale quantum devices. The VQE uses a parametrized quantum circuit defined through an “ansatz” to generate approximated wave functions, and the appropriate choice of an ansatz is the most important step. Because most chemistry problems focus on the energy difference between two electronic states or structures, calculating the total energies in different molecular structures with the same accuracy is essential to correctly understand chemistry and chemical processes. In this context, the development of ansatzes that are capable of describing electronic structures of strongly correlated systems accurately is an important task. Here we applied a conventional unitary coupled cluster (UCC) and a newly developed multireference unitary coupled cluster with partially generalized singles and doubles (MR-UCCpGSD) ansatzes to the quasi-reaction pathway of Be insertion into H_2 , LiH molecule under covalent bond dissociation, and a rectangular tetra-hydrogen cluster known as a P4 cluster; these are representative systems in which the static electron correlation effect is prominent. Our numerical simulations revealed that the UCCSD ansatz exhibits extremely slow convergence behaviour around the point where an avoided crossing occurs in the $Be + H_2 \rightarrow BeH_2$ reaction pathway, resulting in a large discrepancy of the simulated VQE energy from the full-configuration interaction (full-CI) value. By contrast, the MR-UCCpGSD ansatz can give more reliable results with respect to total energy and the overlap with the full-CI solution, insisting the importance of multiconfigurational treatments in the calculations of strongly correlated systems. The MR-UCCpGSD ansatz allows us to compute the energy with the same accuracy regardless of the strength of multiconfigurational character, which is an essential property to discuss energy differences of various molecular systems.

“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.

In large biomolecular systems such as protein complexes, there are huge numbers of combinations of inter-residue interactions whose comprehensive analyses are often beyond the intuitive processing by researchers. Here we propose a computational method to allow for a systematic analysis of these interactions based on the fragment molecular orbital calculations, in which the inter-fragment interaction energies are comprehensively processed by the singular value decomposition. For a trimer complex of SARS-CoV-2 spike protein, three-body interactions among residues belonging to three chains are analyzed to elicit a small number of essential interaction modes or networks crucial for the structural stability of the complex.

II. 発表論文リスト (2019-2021 年度)

"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. Sugusaki, 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.

"Interaction Analysis on SARS-CoV-2 Spike Protein Receptor Binding Domain Using Visualization of the Interfacial Electrostatic Complementarity", T. Ishikawa, H. Ozono, K. Akisawa, R. Hatada, K. Okuwaki, and Y. Mochizuki, *J. Chem. Phys. Lett.*, 12 (2021) 11267-11272.

"Dynamical Cooperativity of Ligand-Residue Interactions Evaluated with the Fragment Molecular Orbital Method", S. Tanaka, S. Tokutomi, R. Hatada, K. Okuwaki, K. Akisawa, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, Y. Okiyama, and Y. Mochizuki, *J. Phys. Chem. B*, 125 (2021) 6501-6512.

"Fragment Molecular Orbital Based Interaction Analyses on Complexes Between SARS-CoV-2 RBD Variants and ACE2", K. Akisawa, R. Hatada, K. Okuwaki, S. Kitahara, Y. Tachino, Y. Mochizuki*, Y. Komeiji, and S. Tanaka, & *Jpn. J. Appl. Phys.*, 60 (2021) 090901-1-5.

"Density-matrix based scheme of basis selection for linear combination of fragment molecular orbitals", Y. Okiyama, Y. Mochizuki, M. Yamanaka, S. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn. J. Phys. Soc. Jpn.* 90 (2021) 064301-1-14.

"The ABINIT-MP Program", Y. Mochizuki*, T. Nakano, K. Sakakura, Y. Okiyama, H. Watanabe, K. Kato, Y. Akinaga, S. Sato, J. Yamamoto, K. Yamashita, T. Murase, T. Ishikawa, Y. Komeiji, Y. Kato, N. Watanabe, T. Tsukamoto, H. Mori, K. Okuwaki, S. Tanaka, A. Kato, C. Watanabe, and K. Fukuzawa, in "Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method" ed. by Y. Mochizuki, S. Tanaka, and K. Fukuzawa, pp. 53-67, (Springer, 2021).

"Modeling of Solid and Surface", K. Kato, A. Hashimoto, E. Tamiya, K. Fukuzawa, Y. Ishikawa, and Y. Mochizuki, in "Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method", ed. by Y. Mochizuki, S. Tanaka, and K. Fukuzawa, pp. 407-424, (Springer, 2021).

"Extension to Multiscale Simulations", K. Okuwaki, T. Ozawa, and Y. Mochizuki, in "Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method", ed. by Y. Mochizuki, S. Tanaka, and K. Fukuzawa, pp. 529-546, (Springer, 2021).

"Statistical interaction analyses between SARS-CoV-2 main protease and inhibitor N3 by combining of molecular dynamics simulation and fragment molecular orbital calculation", R. Hatada, K. Okuwaki, K. Akisawa, Y. Mochizuki*, Y. Handa, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, Y. Okiyama, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Express* 14 (2021) 027003-1-5.

"Interaction analyses on SARS-CoV-2 spike protein based on fragment molecular orbital calculations", K. Akisawa, R. Hatada, K. Okuwaki, Y. Mochizuki*, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, and S. Tanaka, *RSC Adv.*, 11 (2021) 3272-3279.

"Acceleration of environmental electrostatic potential using Cholesky decomposition with adaptive metric (CDAM) for fragment molecular orbital (FMO) method", Y. Okiyama, T. Nakano, C. Watanabe, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, K. Segawa, and Y. Mochizuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 94 (2021) 91-96.

"Fragment molecular orbital based interaction analyses on COVID-19 main protease - inhibitor N3 complex (PDB ID:6LU7)", R. Hatada, K. Okuwaki, Y. Mochizuki*, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, Y. Okiyama, and S. Tanaka, *J. Chem. Inform. Model.*, 60 (2020) 3593-3602.

"Self - Degradable Lipid - Like Materials Based on "Hydrolysis accelerated by the intra - Particle Enrichment of Reactant (HyPER)" for Messenger RNA Delivery", H. Tanaka, T. Takahashi, M. Konishi, N. Takata, M. Gomi, D. Shirane, Y. Yamasaki, Y. Sakurai, K. Ueda, K. Higashi, K. Moribe, E. Shinsho, R. Nishida, K. Fukuzawa, E. Yonemochi, K. Okuwaki, Y. Mochizuki, Y. Nakai, K. Tange, H. Yoshioka, S. Tamagawa, and H. Akita, *Adv. Funct. Mater.*, 30 (2020) 1910575-1-17.

"Fragmentation at sp^2 carbon in fragment molecular orbital (FMO) method", Y. Akinaga, K. Kato, T. Nakano, K. Fukuzawa, and Y. Mochizuki, *J. Comp. Chem.*, 41 (2020) 1416-1420.

"FMO-MD simulations of $(NH_3)_{32}$ cluster: effect of electron correlation", M. Ninomiya, H. Doi, Y. Matsumoto, Y. Mochizuki, and Y. Komeiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 93 (2020) 553-560.

"Stabilization Mechanism of Non-fibrillar Amyloid- β Oligomer Involved with Hydrophobic Core Obtained by Dissipative Particle Dynamics", R. Kawai, S. Chiba, K. Okuwaki, R. Kanada, H. Doi, M. Ono, Y. Mochizuki, and Y. Okuno, *ACS Chem. Neuroscience*, 11 (2020) 385-394.

"Folding simulation of small proteins by dissipative particle dynamics (DPD) with non-empirical interaction parameters based on fragment molecular orbital calculations", K. Okuwaki, H. Doi, K. Fukuzawa, and Y. Mochizuki*, *Appl. Phys. Express*, 13 (2020) 017002-1-4.

"Interaction between calcite and adsorptive peptide analyzed by fragment molecular orbital method", K. Kato, K. Fukuzawa, and Y. Mochizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58 (2019) 120906-1-4.

" Cm^{3+}/Eu^{3+} Induced Structural, Mechanistic and Functional Implications for Calmodulin", B. Drobot, M. Schmidt, Y. Mochizuki, T. Abe, K. Okuwaki, F. Brulfert, S. Falke, S. A. Samsonov, Y. Komeiji, C. Betzel, T. Stumpf, J. Raff, and S. Tsushima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 21213-21222.

"Reduction of orbital space for molecular orbital calculations with quantum computation simulator for educations", Y. Mochizuki*, K. Okuwaki, K. Kato, and Y. Minato, posted on ChemRxiv preprint server, <<https://doi.org/10.26434/chemrxiv.9863810.v1>>.

"Destabilization of DNA through interstrand crosslinking by UO_2^{2+} " A. Rossberg, T. Abe, K. Okuwaki, A. Barkleit, K. Fukuzawa, T. Nakano, Y. Mochizuki, and S. Tsushima, *Chem. Comm.*, 55 (2019) 2015-2018.

"Fragment Molecular Orbital Calculations with Implicit Solvent Based on the Poisson-Boltzmann Equation: II. Protein and Its Ligand-Binding System Studies", Y. Okiyama, C. Watanabe, K. Fukuzawa, Y. Mochizuki, T. Nakano, and S. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, 123 (2019) 957-973.

"Development of analysis toolkit to visualize interaction energies generated by fragment molecular orbital calculations", T. Tokiwa, S. Nakano, Y. Yamamoto, T. Ishikawa, S. Ito, K. Fukuzawa, Y. Mochizuki, H. Tokiwa, F. Misaizu, and Y. Shigeta, *J. Chem. Inform. Model.*, 59 (2019) 25-30.

"FMO プログラム ABINIT-MP の整備状況 2021", 望月祐志*, 中野達也, 佐藤伸哉, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 奥脇弘次, 大島聡史, 片桐孝洋, *J. Comp. Chem. Jpn.*, 20 (2021) 132-136.

"FMO プログラム ABINIT-MP の A64FX スーパーコンピュータ向け高速化と大規模化", 望月祐志*, 中野達也, 坂倉耕太, *計算工学ナビ Vol. 21* (2021 年秋号) 6.

"新型コロナウイルスのタンパク質に関するフラグメント分子軌道計算の事例", 望月祐志*, 奥脇弘次, *計算工学会誌*, 26 (2021) 4204-4209.

"種々の科学データにおける機械学習を用いた分析の試み", 奥脇弘次, 増田淳希, 柿沼紗也果, 長谷川貴一, 水野寛哉, 満野仁美, 伊藤雅仁, 藤方玲衣, 望月祐志, *J. Comp. Chem. Jpn.*, 19 (2020) A21-A24.

"FMO プログラム ABINIT-MP の整備状況 2020", 望月祐志*, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 奥脇弘次, 加藤幸一郎, 渡辺尚貴, 沖山佳生, 福澤薫, 中野達也, *J. Comp. Chem. Jpn.*, 19 (2020) 142-145.

"「富岳」を使った新型コロナウイルスの関連タンパク質の FMO 計算", 望月祐志*, *計算工学ナビ Vol. 19* (2020 年秋号) 6.

"新型コロナウイルスのタンパク質に対するフラグメント分子軌道計算による解析事例", 望月祐志*, *現代化学* 596 (2020 年 11 月号) 34-35.

"フラグメント分子軌道 (FMO) 法、ならびに散逸粒子動力学 (DPD) シミュレーションとの連携", 望月

祐志*, 奥脇弘次, 応用物理 89(10) (2020) 566-572.

"新型コロナウイルスのタンパク質に対するフラグメント分子軌道計算による解析事例", 望月祐志*, 特設 Web コラム"新型コロナウイルス禍に学ぶ応用物理", <https://www.jsap.or.jp/columns-covid19/covid19_2-3-2>.

"カルサイト・ハイドロキシアパタイト結晶表面とペプチドの FMO 相互作用解析", 畑田峻, 加藤幸一郎, 奥脇弘次, 福澤薫, 望月祐志*, J. Comp. Chem. Jpn., 19 (2020) 1-7.

"深層学習とシミュレーションの連携事例", 伊藤雅仁, 遠藤克浩, 望月祐志*, 泰岡顕治, 計算工学会誌, 24(4) (2019) 3983-3987.

"転移学習と生成ネットワークの試行事例", 伊藤雅仁, 篠嶋友也, 望月祐志*, 秋永宜伸, 小杉範仁, J. Comp. Chem. Jpn., 18 (2019) 132-135.

"ABINIT-MP Open シリーズの最新の開発状況について", 望月祐志*, 秋永宜伸, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 加藤幸一郎, 渡辺尚貴, 奥脇弘次, 中野達也, 福澤薫, J. Comp. Chem. Jpn., 18 (2019) 129-131.

"Scratch を経由する機械学習教材の開発の試み", 満野仁美, 奥脇弘次, 伊藤雅仁, 望月祐志*, J. Comp. Chem. Jpn., 18 (2019) 126-128.

"機械学習によるテキスト処理ツールの開発と応用", 亘理結香, 奥脇弘次, 望月祐志*, J. Comp. Chem. Jpn., 18 (2019) 123-125.

"(JST-CRDS ワークショップ報告書) 科学技術未来戦略ワークショップ報告書 みんなの量子コンピューター ～情報・数理・物理で拓く新しい量子アプリ～ / CRDS-FY2018-WR-09", 望月祐志* (量子化学関係), <<https://www.jst.go.jp/crds/report/report01/CRDS-FY2018-SP-04.html>>.

"Bond detached atom (BDA)を共有しているフラグメント間の相互作用エネルギーの補正に関する試み II : ラジカル開裂補正", 中野達也, 望月祐志, 福澤薫, 沖山佳生, 渡邊千鶴, J. Comp. Aided Chem. 20 (2019) 1-6.

III. 学会発表 (2021 年度)

"スーパーコンピュータを用いた新型コロナウイルスの関連タンパク質の大規模 FMO 計算" (オンライン口頭) 望月祐志*, 奥脇弘次, 畑田峻, 秋澤和輝, 福澤薫, 半田佑磨, 川嶋裕介, 古明地勇人, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 田中成典, 理論化学討論会 2021, 京都, 2021/5/13.

"FMODB からのデータ取得と DeepChem による相互作用エネルギー評価" (オンライン口頭) 柿沼紗也果, 松岡壮太, 奥脇弘次, 望月祐志, 日本コンピュータ化学会 2021 年春季年会, 東京, 2021/6/6.

"学術論文アブストラクトの取得と自動抽出 -FMO 計算関係の事例-" (オンライン口頭) 長谷川貴一, 水野寛哉, 奥脇弘次, 望月祐志, 日本コンピュータ化学会 2021 年春季年会, 東京, 2021/6/6.

"FMO 計算における sp² 射影によるフラグメント分割、ならびに PB 水和モデルの評価" (オンラインポスター) 島田賢一, 杉野旺雅, 畑田峻, 奥脇弘次, 望月祐志*, 日本コンピュータ化学会 2021 年春季年会, 東京, 2021/6/6.

"新型コロナウイルスのスパイクタンパク質に関する FMO 相互作用解析" (オンライン口頭) 秋澤和輝, 畑田峻, 北原駿, 太刀野雄介, 奥脇弘次, 望月祐志, 古明地勇人, 田中成典, 日本コンピュータ化学会 2021 年春季年会, 東京, 2021/6/6.

"ER リガンド類の FMO 相互作用エネルギーテンソルに関する Tucker 分解" (オンライン口頭) 畑田峻, 藤田駿明, 奥脇弘次, 望月祐志, 古明地勇人, 福澤薫, 田中成典, 日本コンピュータ化学会 2021 年春季年会, 東京, 2021/6/5.

"FMO プログラム ABINIT-MP の高速化と超大規模系への対応" (オンラインポスター) 望月祐志*, JHPCN, 第 13 回シンポジウム, 東京, 2021/9/20.

"新型コロナウイルスのスパイクタンパク質に関する FMO 相互作用解析" (オンラインポスター) 秋澤和輝, 畑田峻, 奥脇弘次, 北原駿, 太刀野雄介, 望月祐志, 古明地勇人, 田中成典, 分子科学討論会 2021, 札幌,

2021/9/18. 富岳

"量子コンピュータによる量子化学計算：水素分子への Be 原子挿入反応の遷移エネルギー計算" (オンライン口頭) 杉崎研司, 加藤拓己, 湊雄一郎, 奥脇弘次, 望月祐志, 分子科学討論会 2021, 札幌, 2021/9/19.

"FMO プログラム ABINIT-MP の高速化と大規模系への対応について" (オンラインポスター) 望月祐志*, 中野達也, 佐藤伸哉, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 奥脇弘次, 大島聡史, 片桐孝洋, 分子科学討論会 2021, 札幌, 2021/9/20.

"量子コンピュータによる量子化学計算#6 - クラウド上の実機を使った量子化学計算 -" (オンライン口頭) 加藤拓己, 奥脇弘次, 望月祐志, 杉崎 研司, 湊雄一郎, 応用物理学会秋期年会 2021, 名古屋, 2021/9/10.

"ペプチド結晶における分岐した水素結合の原子間距離と伸縮振動周波数の関係" (オンライン口頭) 茂田井和紀, 大津博義, 河野正規, 秋澤和輝, 奥脇弘次, 望月祐志, 早水裕平, 応用物理学会秋期年会 2021, 名古屋, 2021/9/12.

"ペプトイドナノシートに関する FMO、DPD 計算の試み-#1" (オンラインポスター) 望月祐志*, 奥脇弘次, 太刀野雄介, 佐久間ゆり奈, 塚本暁子, 秋澤和輝, 北原駿, 応用物理学会秋期年会 2021, 名古屋, 2021/9/22.

"FMO 計算による変異 RBD と ACE2 複合体の相互作用解析" (オンラインポスター) 秋澤和輝, 畑田峻, 奥脇弘次, 北原駿, 太刀野雄介, 望月祐志, 古明地勇人, 田中成典, 名古屋, 応用物理学会秋期年会 2021, 2021/9/22.

"分子シミュレーションによる ssPalm 脂質ナノ粒子の構造と相互作用解析" (オンライン口頭) 小浪なおこ, 西田瑠花, 氏家かれん, 佐々木香純, 奥脇弘次, 望月祐志, 田中浩揮, 秋田英万, 古石誉之, 福澤薫, 米持悦生, 第 65 回日本薬学会関東支部大会, 千葉, 2021/9/28.

"自己組織化写像によるフラグメント間相互作用解析手法の開発" (オンライン口頭) 川嶋裕介, 田雨時, 半田佑磨, 奥脇弘次, 渡邊千鶴, 川下理日人, 古石誉之, 米持悦生, 本間光貴, 古明地勇人, 田中成典, 望月祐志, 高木達也, 福澤薫, 第 65 回日本薬学会関東支部大会, 千葉, 2021/9/28.

"新型コロナウイルスの主要プロテアーゼに関するフラグメント分子軌道計算(hp200146)" (オンラインポスター) 望月祐志, 畑田峻, 奥脇弘次*, 半田佑磨, 川嶋 裕介, 福澤薫, 第 8 回 HPCI システム利用研究課題成果報告会, 2021/10/28-29.

"新型コロナウイルスのスパイクタンパク質に関するフラグメント分子軌道計算(hp200147)" (オンラインポスター) 望月祐志, 秋澤和輝*, 畑田峻, 奥脇弘次, 第 8 回 HPCI システム利用研究課題成果報告会, 2021/10/28-29.

"新型コロナウイルス関連タンパク質に対するフラグメント分子軌道計算" (オンラインポスター) 望月祐志*, 第 8 回 HPCI システム利用研究課題成果報告会, 2021/10/28-29.

"FMO プログラム ABINIT-MP の整備状況 2021" (オンライン口頭) 望月祐志*, 中野達也, 佐藤伸哉, 坂倉耕太, 渡邊啓正, 奥脇弘次, 大島聡史, 片桐孝洋, 日本コンピュータ化学会 2021 年秋季年会, つくば, 2021/11/3.

"SARS-CoV-2 メインプロテアーゼと既存薬の FMO 動的相互作用解析" (オンライン口頭) 半田佑磨, 川嶋裕介, 畑田峻, 奥脇弘次, 望月祐志, 古石誉之, 米持悦生, 本間光貴, 古明地勇人, 田中成典, 福澤薫, 第 49 回構造活性関連シンポジウム, 東大阪, 2021/11/18.

"フラグメント分子軌道計算プログラム ABINIT-MP の開発と応用例" (オンライン招待) 望月祐志*, NEC SX-Aurora TSUBASA フォーラム, 東京, 2021/12/16.

"A64FX を用いたフラグメント分子軌道計算プログラムの性能評価" (オンライン口頭) 満田晴紀, 片桐孝洋, 坂倉耕太, 望月祐志, 大島聡史, 永井亨, 第 84 回情報処理学会, 松山, 2022/3/4.

"量子コンピュータによる量子化学計算#7 - クラウド環境の教育利用事例 -" (オンライン口頭) 加藤拓己, 齊藤瑠偉, 永井隆太郎, 奥脇弘次, 望月祐志, 杉崎研司, 湊雄一郎, 応用物理学会春期年会 2022, 相模原, 2022/3/22.

"新型コロナウイルスの変異株 RBD と ACE2 との複合体に関する MD-FMO 連携計算による解析" (オンライン口頭) 秋澤和輝, 奥脇弘次, 北原駿, 太刀野雄介, 山本詠士, 平野秀典, 泰岡顕治, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2022, 相模原, 2022/3/23.

"スパイクタンパク質の残基間相互作用エネルギーのテンソル分解による解析" (オンライン口頭) 奥脇弘次, 秋澤和輝, 畑田峻, 望月祐志, 福澤薫, 古明地勇人, 田中成典, 応用物理学会春期年会 2022, 相模原, 2022/3/23.

"インフルエンザウイルス HA と Fab 抗体の複合体に関する MD-FMO 連携計算による解析" (オンライン口頭) 北原駿, 秋澤和輝, 奥脇弘次, 山本詠士, 平野秀典, 泰岡顕治, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2022, 相模原, 2022/3/23.

"ペプチドナノシートに関する FMO、DPD 計算の試み-#2" (オンライン口頭) 太刀野雄介, 秋澤和輝, 奥脇弘次, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2022, 相模原, 2022/3/23.

"AlphaFold2 の「不老 Type II」でのインストールと試行的利用" (オンライン口頭) 望月祐志*, 大島聡史, 森脇由隆, 秋澤和輝, 北原駿, 奥脇弘次, 片桐孝洋, 応用物理学会春期年会 2022, 相模原, 2022/3/23.

IV. 卒業研究・学位論文 (2021 年度)

2021 年度は 4 年次生の 8 名が

- ・量子コンピュータによるタンパク質の畳み込みシミュレーション
- ・機械学習を用いる化合物合成経路探索に関する調査検討
- ・FMO 計算による粗視化シミュレーション用パラメータ算定の効率化
- ・OpenChem を用いる FMO 相互作用エネルギーの予測評価
- ・FMO 相互作用解析における静電エネルギー寄与の再評価
- ・FMO 相互作用エネルギーデータのテンソル分解による解析手法の整備
- ・ペプチドナノシートの FMO 相互作用解析と粗視化シミュレーション
- ・MD-FMO 連携によるヘマグルチニンと抗体の相互作用解析

の卒業研究を行って卒業されました。また、博士前期課程 2 年次生の 1 名が

- ・FMO-DPD シミュレーションによる脂質膜貫通ペプチドの挙動解析

にて修了されました。

V. 担当講義科目 (2021 年度)

数学 (化)、情報科学 (化)、分子軌道論、基礎化学実験、化学実験 B、研究実験 1、研究実験 2、物理化学特論 1

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、世界一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も試みています。

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 計算から非経験的に算定する FMO-DPD 法も望月研究室のオリジナルです。脂質膜からタンパク質にまで適用が可能で、現在、機械学習によって計算コストを下げる作業を進めています。

FMO や FMO-DPD の応用計算では、ウイルスタンパク質関係から、バイオミメティック素材まで扱って多岐に渡っています。

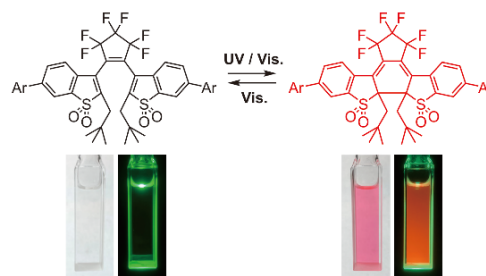
最近の新しい話題としては、ベンチャー企業とのコラボレーションで量子コンピュータを利用する計算も試みており、時代の流れも取り入れています。

I. 最近の研究成果

Turn-on mode fluorescent diarylethene containing neopentyl substituents that undergoes all-visible-light switching

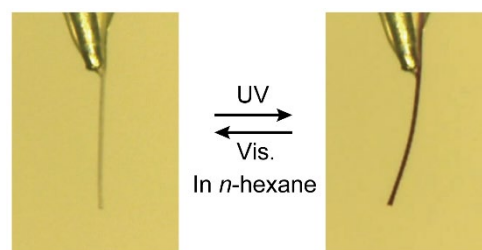
Nishimura, R.; Fujisawa, E.; Ban, I.; Iwai, R.; Takasu, S.; Morimoto, M.; Irie, M. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 4715-4718.

This paper presents a strategy for improving the all-visible-light switching response of turn-on mode fluorescent diarylethene derivatives. Introduction of neopentyl or isobutyl substituents at the reactive carbons (2- and 2'-positions) of an oxidized bis(benzothiophenyl)perfluorocyclopentene derivative, which undergoes both cyclization and cycloreversion reactions upon irradiation with visible light, was effective in increasing the cycloreversion quantum yield by one or two orders of magnitude in comparison with the yield of an ethyl-substituted derivative. Any significant influence on the cyclization and fluorescence quantum yields was not observed by the introduction of neopentyl or isobutyl substituents.

**Stepwise assembly of ultrathin poly(vinyl alcohol) films on photoresponsive diarylethene crystals**

Chiba, H.; Morimoto, M.; Irie, M. *Chem. Lett.* **2021**, 50, 84-86.

Rodlike two-component mixed crystals composed of 1-(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)-2-(5-methyl-2-*p*-tolyl-4-thiazolyl)-perfluorocyclopentene and 1,2-bis(5-methyl-2-*p*-tolyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene undergo light-driven bending upon alternate irradiation with ultraviolet and visible light. To provide stability of the crystals in organic solvents, the crystal surface was coated with ultrathin poly(vinyl alcohol) (PVA) films using a stepwise assembly method. The crystals coated with 15 ultrathin PVA layers were stable in *n*-hexane and no appreciable suppression in the bending performance was observed by the PVA coating. The light-driven bending could be repeated more than 1000 times.

**Turn-on mode fluorescent diarylethenes: Effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents on photoswitching performance**

Iwai, R.; Morimoto, M.; Irie, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, 19, 783-789.

Diarylethene derivatives having benzothiophene *S,S*-dioxide groups undergo turn-on mode fluorescence photoswitching. For the practical application to super-resolution fluorescence microscopy, photoswitchable fluorescent molecules are desired to be resistant against photodegradation. Here we synthesized turn-on mode fluorescent diarylethenes having electron-withdrawing (trifluoromethyl or nitro) or electron-donating (methyl, methoxy, or dimethylamino) substituents on phenyl rings at 6- and 6'-positions of the benzothiophene *S,S*-dioxide groups and examined the effect of the substituents on the photoswitching performance. The derivatives having electron-donating substituents showed significant bathochromic shifts of the absorption and fluorescence spectra. The cycloreversion quantum yield was increased by introducing electron-withdrawing substituents, while it was decreased by the electron-donating ones. Introduction of electron-donating substituents was found to remarkably improve the fatigue resistance of the fluorescent diarylethene under continuous ultraviolet irradiation. Such highly fatigue-resistant fluorescent diarylethenes are useful for super-resolution fluorescence imaging or single-molecule fluorescence tracking.



II. 発表論文リスト (2019-2021年度)

“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.

“Molecular crystalline capsules that release their contents by light” Nagai, A.; Nishimura, R.; Hattori, Y.; Hatano, E.; Fujimoto, A.; Morimoto, M.; Yasuda, N.; Kamada, K.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 11585-11592.

“Photoinduced topographical surface changes and photoresponse of the crystals of 7-methoxycoumarin” Yano, K.; Nishimura, R.; Hattori, Y.; Morimoto, M.; Sugiyama, H.; Kamitanaka, T.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *CrystEngComm* **2021**, 23, 5780-5787.

“Photochemically switchable interconnected microcavities for all-organic optical logic gate” Hendra; Takeuchi, A.; Yamagishi, H.; Oki, O.; Morimoto, M.; Irie, M.; Yamamoto, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2103685.

“Fluorescence switchable conjugated polymer microdisk arrays by cosolvent vapor annealing” Yamagishi, H.; Matsui, T.; Kitayama, Y.; Aikyo, Y.; Tong, L.; Kuwabara, J.; Kanbara, T.; Morimoto, M.; Irie, M.; Yamamoto, Y. *Polymers* **2021**, 13, 269.

“Stepwise assembly of ultrathin poly(vinyl alcohol) films on photoresponsive diarylethene crystals” Chiba, H.; Morimoto, M.; Irie, M. *Chem. Lett.* **2021**, 50, 84-86.

“Photoinduced swing of a diarylethene thin broad sword shaped crystal: a study on the detailed mechanism” Fujimoto, A.; Fujinaga, N.; Nishimura, R.; Hatano, E.; Kono, L.; Nagai, A.; Sekine, A.; Hattori, Y.; Kojima, Y.; Yasuda, N.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Feringa, B. L.; Uchida, K. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12307-12315.

“A cytosolically localized far-red to near-infrared rhodamine-based fluorescent probe for calcium ions” Numasawa, K.; Hanaoka, K.; Ikeno, T.; Echizen, H.; Ishikawa, T.; Morimoto, M.; Komatsu, T.; Ueno, T.; Ikegaya, Y.; Nagano, T.; Urano, Y. *Analyst* **2020**, 145, 7736-7740.

“Turn-on mode fluorescent diarylethenes: Effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents on photoswitching performance” Iwai, R.; Morimoto, M.; Irie, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, 19, 783-789.

“Cyclization from higher excited states of diarylethenes having a substituted azulene ring” Hattori, Y.; Maejima, T.; Sawae, Y.; Kitai, J.; Morimoto, M.; Toyoda, R.; Nishihara, H.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 11441-11450.

“Optical microresonator arrays of fluorescence-switchable diarylethenes with unreplicable spectral fingerprints” Okada, D.; Lin, Z.-H.; Huang, J.-S.; Oki, O.; Morimoto, M.; Liu, X.; Minari, T.; Ishii, S.; Nagao, T.; Irie, M.; Yamamoto, Y. *Mater. Horiz.* **2020**, 7, 1801-1808.

“Object transportation system mimicking the cilia of Paramecium aurelia making use of the light-controllable crystal bending behavior of a photochromic diarylethene” Nishimura, R.; Fujimoto, A.; Yasuda, N.; Morimoto, M.; Nagasaka, T.; Sotome, H.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Feringa, B. L.; Uchida, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 13308-13312.

“An all-photonic full color RGB system based on molecular photoswitches” Naren, G.; Hsu, C. W.; Li, S. M.; Morimoto, M.; Tang, S. C.; Hernando, J.; Guirado, G.; Irie, M.; Raymo, F. M.; Sunden, H.; Andréasson, J. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3996.

“Thermally reversible photochromism of dipyrrolylethenes” Inaba, K.; Iwai, R.; Morimoto, M.; Irie, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 2136-2141.

“Photosalient effect of diarylethene crystals of thiazoyl and thienyl derivatives” Nakagawa, Y.; Morimoto, M.; Yasuda, N.; Hyodo, K.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Uchida, K. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7874-7880.

“Synthesis, structures, and magnetic properties of two coordination assemblies of Mn(III) single molecule magnets bridged via photochromic diarylethene ligands” Fetoh, A.; Cosquer, G.; Morimoto, M.; Irie, M.; El-Gammal, O.; El-Reash, G. M. A.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2307-2314.

Masakazu MORIMOTO

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

III. 学会発表 (2021年度)

ジアリールエテンの光応答特性に対する反応点アルキル置換基の効果

藤澤衣里・伴威風・西村涼・森本正和・入江正浩, 2021年光化学討論会, オンライン開催, 2021年9月14-16日, ポスター発表

π 共役を拡張した可視光応答型ジアリールエテンの合成

吉川篤宏・伴威風・西村涼・森本正和・入江正浩, 2021年光化学討論会, オンライン開催, 2021年9月14-16日, ポスター発表

IV. 卒業研究・学位論文 (2021年度)

電子供与性置換基を有する蛍光性ジアリールエテンの光応答特性

カチオン性水素結合一次元鎖と光応答性炭素アニオンからなるイオン結晶の構築

蛍光性ジアリールエテンヘテロダイマーの多状態間光スイッチング

蛍光性ジアリールエテンの光反応量子収率に対する反応点アルキル基の効果

ベンゾホスホールを有する蛍光スイッチングジアリールエテンの合成

π 共役を拡張した可視光応答性ジアリールエテンの合成 (修士論文)

ビスベンゾチエニルエテンの光応答特性に対する反応点置換基の効果 (修士論文)

V. 担当講義科目 (2021年度)

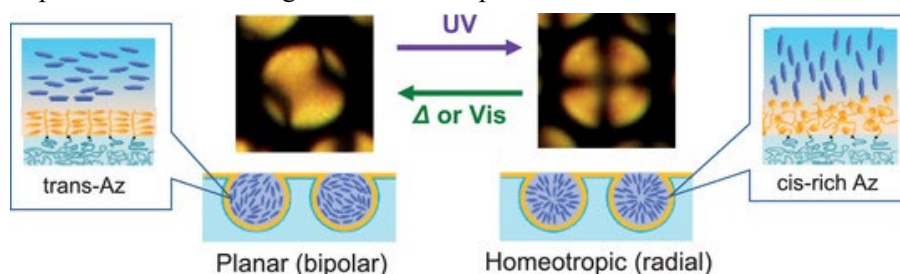
有機化学入門, 有機構造決定法, 有機化学 3, 高分子化学, 化学の最前線, 化学実験 A, 化学実験 B, 研究実験 1, 研究実験 2, 有機化学基礎特論 (大学院), 化学と自然 (全学共通科目)

I. 最近の研究成果

Photoswitchable Configuration of Nematic Liquid Crystal Droplets Embedded in a Honeycomb-Patterned Film

Mukai, K.; Hara, M.; Yabu, Y.; Nagano, S.; Seki, T. *Adv. Mater. Interfaces*, 2021, 8, 2100891.

Honeycomb-patterned polymer films prepared by the breath figure method exhibit unique shape features. These films have potential in various applications, but functional materials are rarely embedded into the arrayed cavity. Here, a photoswitchable function of a compartmented nematic liquid crystal (NLC) in a honeycomb array is proposed. Surface segregation and liquid crystal self-assembly processes cover curved honeycomb walls of polystyrene (PS) with a high-density polymer brush of an azobenzene side chain liquid crystalline polymer (SCLCP), producing honeycomb polymer films with isolated cavities. Spherical confinement of the cavities with the SCLC brush provides a bipolar nematic director (planar anchoring), whereas UV light irradiation induces a radial configuration (homeotropic anchoring) of NLC droplets. Photoisomerization of azobenzene UV and visible light irradiation repeatedly induces a photoswitchable change between the bipolar and radial modes.



Preparation and structural characterization of shear-aligned films in a high proton conductive alkyl-sulfonated polyimide with lyotropic liquid crystallinity

Goto, R.; Ono, Y.; Hara, M.; Seki, T.; Nagao, Y.; Nagano, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2021, 727, 23-32.

Molecular-organized structures of polymer electrolytes have been extensively studied in recent years. Recently, we demonstrated that alkyl-sulfonated polyimide (ASPI) forms a lyotropic lamellar liquid crystalline (LC) phase under humid conditions and exhibits a high proton conductivity of 10^{-1} S cm^{-1} in the in-plane lamella direction at 95% relative humidity. In this work, we conducted precise structural evaluations of the lyotropic LC ASPI for in-plane aligned films prepared by a bar-coating method with a concentrated solution. The ASPI concentrated solution exhibited a birefringent feature and lyotropic LC properties. Humidity-controlled in situ polarized infrared spectroscopy confirmed the in-plane anisotropic structure of the aligned film with clear dichroism, and the dichroism did not change under humidification. Humidity-controlled in situ grazing-incidence X-ray scattering measurement revealed the hierarchical LC structure with main-chain smectic ordering in the lyotropic lamella structure of the shear aligned ASPI film.

Interfacial and Internal Proton Conduction of Weak-acid Functionalized Styrene-based Copolymer with Various Carboxylic Acid Concentrations

Suwansoontorn, A.; Yamamoto, K.; Nagano, S.; Matsui, J.; Nagao, Y. *Electrochemistry*, 2021, 21-00042.

Investigation of interfacial proton transport is necessary to elucidate biological systems. As commonly found in biomaterials, the carboxylic acid group was proven to act as a proton-conducting group. This study investigated the influence of carboxylic acid concentration on both interfacial and internal proton transport. Several styrene-based polymers containing the carboxylic acid group were synthesized. The amount of carboxylic acid group in the polymer chain was varied to explore the effects of weak acid concentration on thin-film electrical properties. The IR p-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry (pMAIR) spectra show a higher ratio of the free carboxylic acid groups rather than cyclic dimers in polymers with a higher concentration of carboxylic acid group, facilitating the more hydrogen bonding networks in films. The water uptake results reveal a similar number of adsorbed water molecules per carboxylic acid group in all thin films. Remarkably, polymer thin films with high carboxylic acid concentration provide internal proton conduction because of the relative increase in the amount of the free carboxylic acid group. In contrast, interfacial proton conduction was found in low carboxylic acid concentration polymers because of the relatively large amount of cyclic dimer carboxylic acid group and poor amount of free carboxylic acid group. This study provides insight into interfacial proton transport behavior according to the weak acid concentration, which might explain proton transport in biological systems.

II. 発表論文リスト (2019-2021 年度)

- “Photoswitchable Configuration of Nematic Liquid Crystal Droplets Embedded in a Honeycomb-Patterned Film,” Mukai, K.; Hara, M.; Yabu, Y.; Nagano, S.; Seki, T. *Adv. Mater. Interfaces*, **2021**, 8, 2100891.
- “Reversible “On/Off” Chiral Amplification of Pillar[5]arene Assemblies by Dual External Stimuli,” Fa, S.; Mizobata, M.; Nagano, S.; Suetsugu, K.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T. *ACS Nano*, **2021**, 15, 10, 16794–16801.
- “Simple linear ionic polysiloxane showing unexpected nanostructure and mechanical properties,” Hara, M.; Iijima, Y.; Nagano, S.; Seki, T.; *Sci. Rep.*, **2021**, 11 (1), 1-8.
- “Direction-Selectable Ultra-Highly Oriented State of Donor-Acceptor Conjugated Polymer Induced by Slow Bar Coating Process,” Yabuuchi, Y.; Minowa, Y.; Kajii, H.; Nagano, S.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Adv. Electron. Mater.*, **2021**, 7 (9), 2100313.
- “Photo-triggered surface relief formation of polystyrene films based on the Marangoni flow driven by a surface photoresponsive skin layer,” Kitamura, I.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2021**, 727, 1-13.
- “Preparation and structural characterization of shear-aligned films in a high proton conductive alkyl-sulfonated polyimide with lyotropic liquid crystallinity,” Goto, R.; Ono, Y.; Hara, M.; Seki, T.; Nagao, Y.; Nagano, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2021**, 727, 23-32.
- “Effect of Surface Silanol Density on the Proton Conductivity of Polymer-Surface-Functionalized Silica Nanoparticles,” Koseki, K.; Arita, T.; Tabata, K.; Nohara, T.; Sato, R.; Nagano, S.; Masuhara, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 10093-10099
- “Molecular orientation and electrical properties in tert - butylated phthalocyanine thin film fabricated by uniaxial solution coating,” Uzurano, G.; Yabuuchi, Y.; Ishiura, R.; Yoneya, M.; Nagano, S.; Kajii, H.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Electronics Commun. JPN*, **2021**, 104, 113-119
- “Interfacial and Internal Proton Conduction of Weak-acid Functionalized Styrene-based Copolymer with Various Carboxylic Acid Concentrations,” Suwansoontorn, A.; Yamamoto, K.; Nagano, S.; Matsui, J.; Nagao, Y. *Electrochemistry*, **2021**, 21-00042.
- “Photoisomerization-induced patterning of ion-pairing materials based on anionic azobenzene and its complex with a fluorescent π -electronic system,” Yamakado, R.; Kitamura, I.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T.; Maeda, H. *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 4287-4290.
- “Induction of Highly Ordered Smectic Phases in Side Chain Liquid Crystalline Polymers by Means of Random Copolymerization,” Imanishi, R.; Nagashima, Y.; Takishima, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Macromolecules*, **2020**, 53, 1942-1949.
- “Photo-triggered large mass transport driven only by a photoresponsive surface skin layer,” Kitamura, I.; Kato, K.; Berk, R. B.; Nakai, T.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 1-10.
- “Hierarchical Photocomposition of Heteronanostructures in a Surfactant–Polysiloxane Hybrid Film toward Next-Generation Nanolithography,” Hara, M.; Wakitani, N.; Kodama, A.; Nagano, S.; Seki, T. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2, 2284-2290.
- “Formation of Perpendicularly Aligned Sub-10 nm Nanocylinders in Poly (N-dodecylacrylamide-b-ethylene glycol) Block Copolymer Films by Hierarchical Phase Separation,” Matsunaga, K.; Kukai, W.; Ishizaki, M.; Kurihara, M.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Yabu, Y.; Nagano, S.; Matsui, J. *Macromolecules*, **2020**, 53, 9601-9610.
- “Biobased Cycloolefin Polymers: Carvone-Derived Cyclic Conjugated Diene with Reactive exo-Methylene Group for Regioselective and Stereospecific Living Cationic Polymerization,” Nishida, T.; Satoh, K.; Nagano, S.; Seki, T.; Tamura, M.; Li, Y.; Tomishige, K.; Kamigaito, M.; *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 1178-1183.
- “Induction of Highly Ordered Smectic Phases in Side Chain Liquid Crystalline Polymers by Means of Random Copolymerization,” Imanishi, R.; Nagashima, Y.; Takishima, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Macromolecules*, **2020**, 53, 1942-1949.
- “Cross-correlated humidity-dependent structural evolution of Nafion thin films confined on a platinum substrate,” Shrivastava, U.; Suetsugu, K.; Nagano, S.; Fritzsche, H.; Nagao, Y.; Karan, K. *Soft Matter*, **2020**, 16, 1190-1200.
- “Orientational behavior of side-chain liquid-crystalline block copolymers in surface segregation” Nagano, S. *Langmuir*, **2019**, 35, 5673-5683. (Feature Article)

“Nanophase Separation of Poly (N-alkyl acrylamides): The Dependence of the Formation of Lamellar Structures on Their Alkyl Side Chains” Ebata, K.; Hashimoto, Y.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Nagano, S.; Matsui, J. *Macromolecules* **2019**, *52*, 9773–9780.

“Cold Crystallization of Ferrocene-Hinged π -Conjugated Molecule Induced by the Limited Conformational Freedom of Ferrocene” Tsujimoto, Y.; Sakurai, T.; Ono, Y.; Nagano, S.; Seki, S. *J. Phys. Chem. B*, **2019**, *123*, 8325–8332.

“Formation of High-Density Brush of Liquid Crystalline Polymer Block Associated with Dewetting Process on Amorphous Polymer Film” Mukai, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Langmuir*, **2019**, *35*, 10397–10404.

“ π -Extension of electron-accepting dithiarubicene with a cyano-substituted electron-withdrawing group and application in air-stable n-channel organic field effect transistors” Tsukamoto, K.; Takagi, K.; Nagano, S.; Hara, M.; Ie, Y.; Osakada, K.; Takeuchi, D.; *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 12610–12618.

“Thermochromic Behaviors and crystallinity estimations of poly (3-hexylthiophene) in fine nanoparticles prepared by reprecipitation method” Suetsugu, K.; Hara, M.; Nagano, S.; K. Shito, K.; Sato, T.; Masuhara, A.; Seki, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2019**, *686*, 104–111.

“A High-Density Azobenzene Side Chain Polymer Brush for Azimuthal and Zenithal Orientational Photoswitching of a Nematic Liquid Crystal” Mukai, K.; Imai, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T.; *ChemPhotoChem*, **2019**, *3*, 495–500.

“Homo/hetero-epitaxial growth in tetrabenzotriazaporphyrin derivative thin film fabricated by contact freezing method with seed crystal” Kitagawa, T.; Fujisaki, M.; Nagano, S.; Tohnai, N.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*, 051011.

“Introducing planar hydrophobic groups into an alkyl-sulfonated rigid polyimide and how this affects morphology and proton conductivity” Nagao, Y.; Tanaka, T.; Ono, Y.; Suetsugu, K.; Hara, M.; Wang, G.; Nagano, S.; Abe, T. *Electrochimica Acta* **2019**, *300*, 333–340.

“Photoinitiated Marangoni flow morphing in a liquid crystalline polymer film directed by super-inkjet printing patterns” Kitamura, I.; Oishi, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 2556.

“Molecular-weight dependence of the formation of highly ordered lamellar structures of poly (N-dodecyl acrylamide) by humid annealing” Ebata, K.; Hashimoto, Y.; Ebara, K.; Tsukamoto, M.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Nagano, S.; Matsui, J.; *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 835–842.

“Collective Competition between Two Mesogens showing Opposing Orientational Nature in Side Chain Liquid Crystalline Polymers” Imanishi, R.; Nagashima, Y.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 98–101.

“Selective crystal growth in bar-coating process of polymorphic pentyl-substituted phthalocyanine thin film” Nakatani, M.; Ohmori, M.; Nagano, S.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Organic Electronics* **2019**, *62*, 241–247.

“Lyotropic Ordering for High Proton Conductivity in Sulfonated Semi-aliphatic Polyimide Thin Films” Nagao, Y.; Takakura, K.; Ono, Y.; Suetsugu, K.; Hara, M.; Nagano, S.; Abe, T. *Polym. J.* **2019**, *51*, 31–39.

Shusaku NAGANO

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

III. 学会発表

"Photoinduced phase transition of compatible polymer blends of side-chain liquid crystalline polymers containing azobenzene mesogens," Takumi Kokubo, Tatsunaga Nakajima, Naoki Hida, Takahiro Seki, Shusaku Nagano, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021/10/21, on-line.

"Effect of spacer length on induced SmE phase in side-chain liquid crystalline copolymers by random copolymerization," Yuma Shibuya, Naoki Hida, Takahiro Seki, Shusaku Nagano, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021/10/21, on-line.

"Proton conductive side-chain liquid crystalline polymer system and photoalignment," Kazuya Hirata, Wang Fangfang, Yuki Nagao, Takahiro Seki, Shusaku Nagano, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021/10/21, on-line.

"Induced smectic E phase in binary polymer blends of in side-chain liquid crystal polymers," Tatsunaga Nakajima, Naoki Hida, Takahiro Seki, Shusaku Nagano, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021/10/21, on-line.

“ランダムプレーナー配向性側鎖型液晶高分子ブロック共重合体の調製と光配向,” 廣瀬 陸, 肥田直己, 関 隆広, 永野修作, 2021年日本液晶学会討論会, 2021年9月15日, オンライン (長岡技科大)

“カラミチックーディスコチック双液性液晶アルコキシアゾベンゼンートリフェニレンエステル結合体のUV光照射下の液晶相転移.” 中村啓人, 真田ひかる, 北川剛史, 田中大介, 古市真梨, 原 光生, 永野修作, 関 隆広, 河合 壯, 服部陽平, 内田欣吾, 清水 洋, 2021年日本液晶学会討論会, 2021年9月15日, オンライン (長岡技科大)

“光応答性側鎖型液晶高分子ブレンドの相溶-非相溶スイッチング,” 小久保 伎・中島 龍長・肥田 直己・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子討論会, 2021年9月7日, オンライン (東京理科大学)

“側鎖型液晶性高分子ブレンドによるハイブリッド液晶相の発現と構造解析,” 中島 龍長・肥田 直己・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子討論会, 2021年9月7日, オンライン (東京理科大学)

“プロトン伝導性液晶高分子を志向したアゾベンゼンメソゲン-アクリル酸共重合体の液晶構造,” 平田 和也・末次輝太・Wang Fangfang・長尾 祐樹・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子討論会, 2021年9月7日, オンライン (東京理科大学)

“異種メソゲンのランダム共重合化にて発現する側鎖型液晶性高分子の誘起液晶相の構造解析,” 渋谷 優真・肥田 直己・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子討論会, 2021年9月7日, オンライン (東京理科大学)

“側鎖型液晶性高分子へのプロトン伝導性の付与と光配向,” 平田 和也・末次 輝太・Wang Fangfang・長尾 祐樹・関 隆広・永野修作, 第70回高分子学会年次大会, 2021年5月26日-28日, オンライン (名古屋大学)

“側鎖型液晶高分子ブレンドによるスメクチック E 相の誘起,” 中島 龍長・肥田 直己・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子学会年次大会, 2021年5月26日-28日, オンライン (名古屋大学)

“異種メソゲンのランダム共重合化による高次スメクチック相の誘起,” 渋谷 優真・牛久 知佳・肥田 直己・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子学会年次大会, 2021年5月26日-28日, オンライン (名古屋大学)

“アゾベンゼンメソゲンを含む側鎖型液晶高分子の相溶系ブレンドの光相転移,” 小久保 伎・中島 龍長・肥田 直己・関 隆広・永野 修作, 第70回高分子学会年次大会, 2021年5月26日-28日, オンライン (名古屋大学)

他 21件

IV. 卒業論文・学位論文 (2021年度)

光応答性液晶-有機無機ハイブリッドブロック共重合体の合成と光配向誘導自己集合材料への展開

シロキサ主鎖側鎖型液晶高分子の熱伝導性の評価

高い液晶温度を有する偏光応答性側鎖型液晶高分子の設計とポリスチレン鎖を持つマイクロ相分離構造の光配向

スメクチックE相を示す側鎖型液晶ポリシロキサンの液晶構造と熱伝導性

エーテル結合導入スペーサーによる側鎖型液晶高分子の高熱伝導化

プロトン伝導性を有するブロック共重合体の合成と光配向制御

V. その他

・ 学外活動

日本MRS年次大会オーガナイザー

International Microprocesses and Nanotechnology Conference program committee

・ 招待講演 (2019-2021年度)

“Designed surfaces of side-chain liquid-crystalline polymer films by surface segregation,” S. Nagano, 高分子コロキウム, 2021年10月2日, オンライン.

“Surface designs of side-chain liquid-crystalline polymer films by surface segregation,” S. Nagano, ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム, 2021年12月2日, 松江 (ハイブリッド)

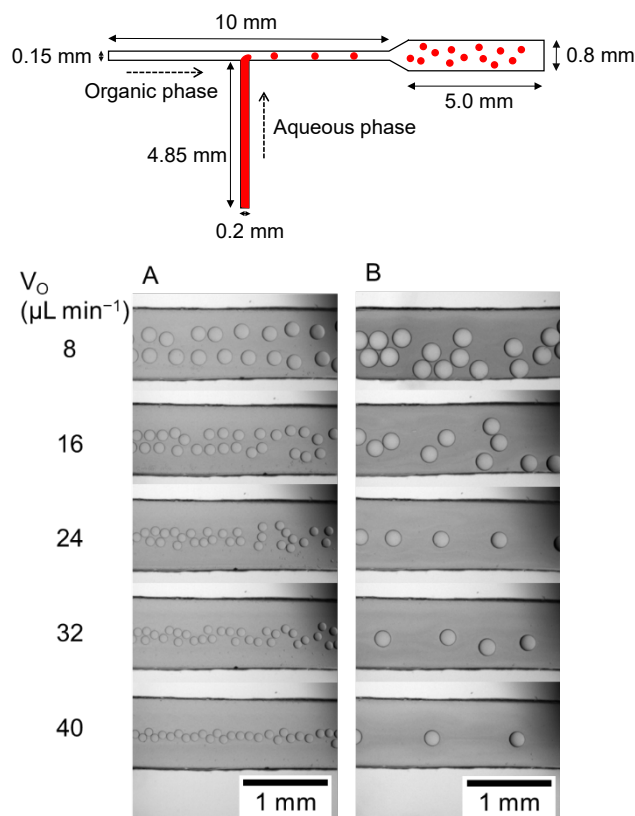
“高分子薄膜の表面エンジニアリング,” 永野修作, 高分子鎖デザインがもたらすポリマーサイエンス

の再創造 ～ 進化する高分子材料表面・界面制御 Advanced, 神奈川県立産業技術研究所, オンライン
開催, 2021年3月11日

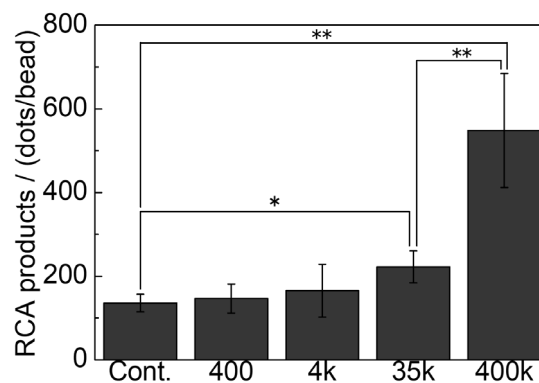
I. 最近の研究成果

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

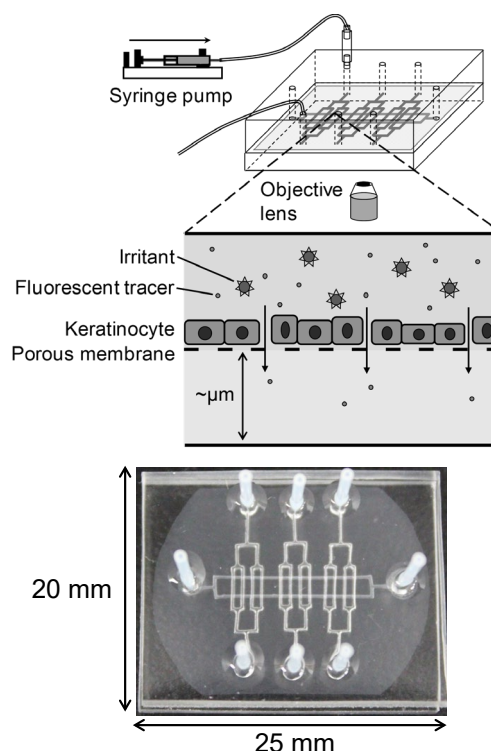
**Mechanistic investigation of bead-based padlock rolling circle amplification under molecular crowding conditions**Naoki SASAKI, Chikako KASE, Masaki Chou, Genki NAKAZATO, Kae SATO *Analytical Biochemistry*, 593, 113596 (2020).

We present a mechanistic investigation of bead-based padlock rolling circle amplification (RCA) under molecular crowding conditions, a sensitive and selective DNA detection method we have developed. Several important points to optimize the method were clarified: (i) the increase in the number of RCA products is proportional to the excluded volume of poly(ethylene glycol) (PEG), (ii) PEG facilitates ligation of padlock probe to form circular concatemers and monomers, both of which may act as a template for RCA, and (iii) hybridization of detection probe to the products may be facilitated at higher PEG concentrations.



Photolithography-free skin-on-a-chip for parallel permeation assaysNaoki SASAKI, Kimiaki TSUCHIYA, Hironori KOBAYASHI *Sensors and Materials*, 31(1), 107-115 (2019).

Dermatitis (skin inflammation) is becoming a serious health problem that lowers our quality of life. Microfluidic devices have been employed as an alternative of conventional *in vitro* skin models utilized to evaluate irritants, allergens, or drug candidates for dermatitis. However, the following should be achieved: high-throughput analysis by parallelization, simple, easy, and inexpensive device fabrication, and real-time microscopic imaging. In this paper, a photolithography-free skin-on-a-chip for parallel permeation assays is presented. In this study, a consumer laser cutter is employed to form masters for substrates possessing branched microchannel patterns. A porous membrane is sandwiched between the substrates to form 24 crossings of the microchannels on a single device. HaCaT, a human skin keratinocyte cell line, is cultured and confluent on the membrane in the microchannels. Parallel permeation assays are demonstrated using fluorescent-labelled dextran as a tracer and potassium dichromate as an irritant. We think that our technique spreads the skin-on-a-chip technology to biologists and pharmacologists, and will open up a new field of biosensing, drug development, and so on.

**II. 発表論文リスト (2019-2021 年度)**

"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).

"Mechanistic investigation of bead-based padlock rolling circle amplification under molecular crowding conditions" Naoki SASAKI, Chikako KASE, Masaki CHOU, Genki NAKAZATO, Kae SATO, *Analytical Biochemistry*, 593, 113596 (2020).

"Photoactivatable hydrogel interfaces for resolving the interplay of chemical, mechanical, and geometrical regulation of collective cell migration" Shota YAMAMOTO, Kei OKADA, Naoki SASAKI, Alice Chinghsuan CHANG, Kazuo YAMAGUCHI, Jun NAKANISHI, *Langmuir*, 35(23), 7459-7468 (2019).

"Photolithography-free Skin-on-a-chip for Parallel Permeation Assays" Naoki SASAKI, Kimiaki TSUCHIYA, Hironori KOBAYASHI, *Sensors and Materials*, 31(1), 107-115 (2019).

"Pancreatic stellate cells derived from human pancreatic cancer demonstrate aberrant SPARC-dependent ECM remodeling in 3D engineered fibrotic tissue of clinically relevant thickness" Hiroyoshi Y. Tanaka, Kentaro Kitahara, Naoki Sasaki, Natsumi Nakao, Kae Sato, Hirokazu Narita, Hiroshi Shimoda, Michiya Matsusaki, Hiroshi Nishihara, Atsushi Masamune, Mitsunobu R. Kano, *Biomaterials*, 192, 355-367 (2019).

Naoki SASAKI

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

III. 学会発表 (2021 年度)

二方向観察可能なskin-on-a-chipによる抗炎症剤評価 (3) : 免疫細胞の遊走評価への応用
杉本茉莉花, 安藤直子, 佐々木直樹
第81回分析化学討論会 2021年5月23日

マイクロ液滴形成デバイス
佐々木直樹
令和3年度分析イノベーション交流会 2022年1月26日

IV. 卒業研究・学位論文 (2021 年度)

自然乳化を利用した単分散マイクロ液滴内相分離法の開発
細胞様液滴の形成に向けた水性二相系におけるDNAの局在法の開発
Tumor-on-a-Chip上での細胞生存率の評価
単分散マイクロ液滴を利用した膜タンパク質修飾ゲルビーズの作製
Padlock/RCA法に基づく色調変化を利用した核酸検出法の開発

V. 担当講義科目 (2021 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

I. 最近の研究成果**Introduction of HDL molecules, past and brief future**

*Mari Tabuchi, PhD., THE HDL HANDBOOK: BIOLOGICAL FUNCTION AND IMPLICATION Second Edition,
Edited by Dr. Tsugikazu Komoda, 2013, pp1-8.

Abstract

Our understanding of high density lipoprotein cholesterol (HDL-C) and its relationship to coronary heart disease (CHD) has changed dramatically over the past half century. The initial discovery of the protective role of HDL-C was made by Gofman in the mid-1950s. In the mid-1970s, Glomset's pioneering studies on reverse cholesterol transport (RCT) and Gordon's Framingham study supported the concept that HDL-C was a "good" lipoprotein, since there was a strong inverse correlation between the levels of serum HDL-C and the subsequent risk of atherosclerosis. Furthermore, in the late-1980s, a decreased concentration of serum HDL-C emerged as one of the major risk factors for coronary artery disease. However, recent studies in the early 2000s have shown that high HDL-C levels do not necessarily have anti-atherogenic effects. In patients with cholesterol ester transfer protein (CETP) deficiency, high HDL-C levels have no anti-atherogenic effect. Furthermore, drugs that inhibit CETP elevate HDL-C levels but do not decrease the risk of cardiac events. Thus, the traditional anti-atherogenic role of HDL-C has been questioned. There is evidence that HDL-C molecules have additional atheroprotective roles beyond bulk cholesterol removal from cells through RCT. Other studies suggest that the widely used diagnostic measurement of HDL-C may have a limitation and that the qualitative measurement of HDL-C molecules may be important in the near future.

V. 担当講義科目 (2021年度)

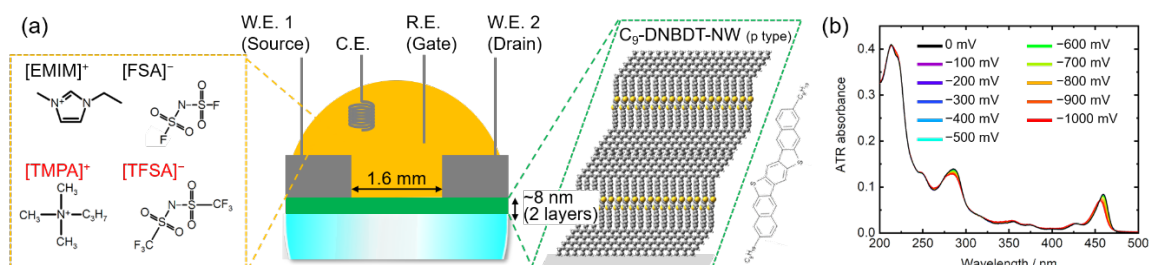
分析化学 3、分析化学応用特論2、基礎化学実験、化学実験 A、化学の最前線、化学ゼミナール、化学実験 (生)、化学実験 (物)、研究実験 1、研究実験 2、輪講、卒業研究、立教ゼミナール、立教ゼミナール5、

I. 最近の研究成果

Electronic Excitation Spectra of Organic Semiconductor/Ionic Liquid Interface by Electrochemical Attenuated Total Reflectance Spectroscopy

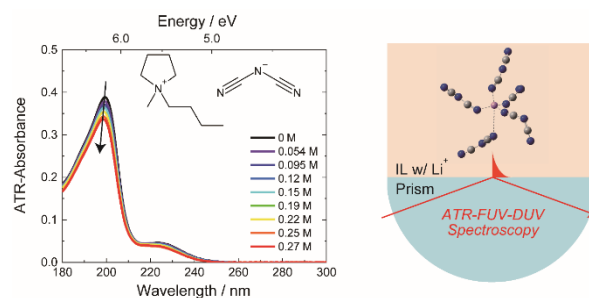
I. Tanabe*, I. Imoto, D. Okaue, M. Imai, S. Kumagai, T. Makita, M. Mitani, T. Okamoto, J. Takeya and K. Fukui*, Commun. Chem., 4, 88 (2021).

The interface of organic semiconductor films is of particular importance with respect to various electrochemical devices such as transistors and solar cells. In this study, we developed a new spectroscopic system, namely electrochemical attenuated total reflectance ultraviolet (EC-ATR-UV) spectroscopy, which can access the interfacial area. Ionic liquid-gated organic field-effect transistors (IL-gated OFETs) were successfully fabricated on the ATR prism. Spectral changes of the organic semiconductor were then investigated in relation to the gate voltage application and IL species, and the magnitude of spectral changes was found to correlate positively with the drain current. Additionally, the Stark shifts of not only the organic semiconductor, but also of the IL on the organic semiconductor films were detected. This new method can be applied to other electrochemical devices such as organic thin film solar cells, in which the interfacial region is crucial to their functioning.

Attenuated Total Reflectance Far-Ultraviolet and Deep-Ultraviolet Spectroscopy Analysis of the Electronic Structure of a Dicyanamide-Based Ionic Liquid with Li^+

M. Imai, I. Tanabe*, A. Ikehata, Y. Ozaki and K. Fukui*, Phys. Chem. Chem. Phys., 22, 21768-21775 (2020).

The electronic states of N-butyl-N-methylpyrrolidinium dicyanamide ([BMP][DCA]), a solvated ionic liquid, around Li^+ were investigated using attenuated total reflectance far-ultraviolet and deep-ultraviolet (ATR-FUV-DUV) spectroscopy. The absorption bands ascribed to the $[\text{DCA}]^-$ were blue-shifted as the Li^+ concentration increased, and the origin of the shift was explained using time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations. Using the multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) algorithm, the obtained spectra were decomposed into two types of $[\text{DCA}]^-$ at electronic state level, which were categorised as pure [BMP][DCA] and $[\text{DCA}]^-$ affected by Li^+ . Our results revealed that the number of $[\text{DCA}]^-$ with electronic states affected by a Li^+ , which was termed the electronic coordination number, was ~ 5 . This value was different from the coordination number within the first solvation layer, which was ~ 4 . Combining the TD-DFT with molecular dynamics simulations, we demonstrated that one $[\text{DCA}]^-$ out of the first solvation layer had a different electronic state from that of pure [BMP][DCA]. This is the first successful study that combines ATR-FUV-DUV spectroscopy with MCR-ALS calculations to build a solvation model that describes the electronic states.



II. 発表論文リスト (2019-2021 年度)

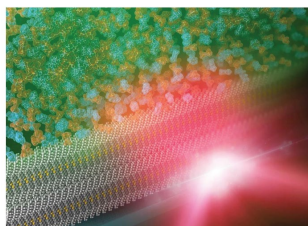
- “Local Structures and Dynamics of Interfacial Imidazolium-Based Ionic Liquid depending on the Electrode Potential using Electrochemical Attenuated Total Reflectance Ultraviolet Spectroscopy” M. Imai, I. Tanabe*, T. Sato and K. Fukui*, **Spectrochim. Acta, Part A**, 273, 121040 (2022).
- “Spectroscopic 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]
- “Electronic Excitation Spectra of Organic Semiconductor/Ionic Liquid Interface by Electrochemical Attenuated Total Reflectance Spectroscopy” I. Tanabe*, I. Imoto, D. Okaue, M. Imai, S. Kumagai, T. Makita, M. Mitani, T. Okamoto, J. Takeya and K. Fukui*, **Commun. Chem.**, 4, 88 (2021).
- “Advances, Challenges and Perspectives of Quantum Chemical Approaches in Molecular Spectroscopy of the Condensed Phase” Y. Ozaki*, K. B. Bec, Y. Morisawa, S. Yamamoto, I. Tanabe, C. W. Huck and T. S. Hofer, **Chem. Soc. Rev.**, 50, 10917-10954 (2021). [Review]
- “ATR-Far-ultraviolet Spectroscopy in the Condensed Phase---The Present Status and Future Perspectives” Y. Ozaki*, Y. Morisawa, I. Tanabe and K. B. Bec, **Spectrochim. Acta, Part A**, 253, 119549 (2021). [Review]
- “Attenuated Total Reflectance Far-Ultraviolet and Deep-Ultraviolet Spectroscopy Analysis of the Electronic Structure of a Dicyanamide-Based Ionic Liquid with Li⁺” M. Imai, I. Tanabe*, A. Ikehata, Y. Ozaki and K. Fukui*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 22, 21768-21775 (2020).
- “Plasmonic Biosensing with Aluminum Thin Films under the Kretschmann Configuration” A. Lambert, S. Valiulis, A. Malinick, I. Tanabe*, and Q. Cheng*, **Anal. Chem.**, 92, 8654-8659 (2020).
- “Enhanced Surface Plasmon Resonance Wavelength Shifts by Molecular Electronic Absorption in Far- and Deep-Ultraviolet Regions” I. Tanabe*, Y. Y. Tanaka*, K. Watari, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki, **Sci. Rep.**, 10, 9938 (2020).
- “Ionic-Liquid-Originated Carrier Trapping Dynamics at the Interface in Electric Double Layer Organic FET Revealed by Operando Interfacial Analyses” D. Okaue, I. Tanabe, S. Ono, K. Sakamoto, T. Sato, A. Imanishi, Y. Morikawa, J. Takeya and K. Fukui*, **J. Phys. Chem. C**, 124, 2543-2552 (2020).
- “Correlation between Mobility and Hydrogen Bonding Network of Water at Electrified-Graphite Electrode Using Molecular Dynamics Simulation” M. Imai, Y. Yokota*, I. Tanabe, K. Inagaki, Y. Morikawa and K. Fukui*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 22, 1767-1773 (2020).
- “Far- and Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Resonance using Al Film for Efficient Sensing of Organic Thin Overlayer” I. Tanabe*, M. Shimizu, R. Kawabata, C. Katayama and K. Fukui*, **Sens. Actuators A**, 301, 111661 (2020).
- “Potential Dependence of Electronic Transition Spectra of Interfacial Ionic Liquids Studied by Newly Developed Electrochemical Attenuated Total Reflectance Spectroscopy” I. Tanabe*, A. Suyama, T. Sato and K. Fukui*, **Anal. Chem.**, 91, 3436-3442 (2019).
- “Far- and Deep-ultraviolet Surface Plasmon Resonance Sensor” I. Tanabe* and Y. Y. Tanaka, **Chem. Rec.**, 19, 1210-1219 (2019). [Personal Account]

III. 学会発表 (2021年度)

- Development of electrochemical far- and deep-ultraviolet spectroscopy, I. Tanabe and K. Fukui, *Pacificchem 2021* (web), 3412527, December/20/2015
- Surface plasmon resonance sensing in far- and deep-ultraviolet regions, I. Tanabe, *Pacificchem 2021* (web), 3412520, December/18/2015 (Invited speaker)
- Spectroscopic analyses of solvation structure for metal ions formed by ionic liquid using attenuated total reflectance – far ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy, M. Imai, I. Tanabe, A. Ikehata, Y. Ozaki and K. Fukui, December/17/2015
- Interfacial Spectroscopic Study using Far UV/Deep UV Light for Electronic States Analyses of Interfacial Electrolyte and Hydrogen-Storing Materials, T. Kakinoki, I. Tanabe, M. Imai, K. Miyatake, K. Oyaizu and K. Fukui, *MRM 2021 – The Material Research Meeting 2021–* (web & Yokohama, Japan), December/13-17/2021
- Electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy, 田邊一郎, ナノ構造・物性－ナノ機能・応用部会合同シンポジウム, 松江, 2021年12月2日(依頼講演)
- Electrochemical ATR ultraviolet-visible spectroscopy applied for organic semiconductor/ionic liquid interface, I. Tanabe, I. Imoto, D. Okaue, M. Imai, S. Kumagai, T. Makita, M. Mitani, T. Okamoto, J. Takey, and K. Fukui, *ISSS 9 – The 9th International Symposium on Surface Science –* (web & Takamatsu, Japan), 01pD-2, December/1/2021
- Ionic-Liquid-Originated Carrier Trapping Dynamics for the Electric Double-Layer Organic FET Revealed by Operando Interfacial Analyses, D. Okaue, I. Tanabe, S. Ono, K. Sakamoto, T. Sato, A. Imanishi, Y. Morikawa, J. Takey, and K. Fukui, *ISSS 9 – The 9th International Symposium on Surface Science –* (web & Takamatsu, Japan), 01pB-6, December/1/2021
- Analyses of the interfacial ionic liquid on Au(111) electrode using electrochemical XPS through the precursor film region, T. Sato, H. Ueda, A. Takahashi, Y. Hirota, I. Tanabe, A. Imanishi, and K. Fukui, *ISSS 9 – The 9th International Symposium on Surface Science –* (web & Takamatsu, Japan), 29nB-3, November/29/2021
- 電気化学ATR紫外可視分光法の開発とイオン液体/有機半導体界面への応用, 田邊一郎, 井本彩葉, 岡上大二郎, 今井雅也, 熊谷翔平, 牧田龍幸, 三谷真人, 岡本敏宏, 竹谷純一, 福井賢一, 2021年日本表面真空学会学術講演会, web開催, 2021年11月3-5日
- 電気化学ATR紫外可視分光法による有機半導体/イオン液体界面の電子状態研究, 田邊一郎, ナノプローブテクノロジー第167委員会 第99回研究会, web開催, 2021年10月27日(依頼講演)
- トランジスタ動作中におけるイオン液体/有機半導体界面のATR紫外分光研究, 田邊一郎, 井本彩葉, 岡上大二郎, 今井雅也, 熊谷翔平, 牧田龍幸, 三谷真人, 岡本敏宏, 竹谷純一, 福井賢一, 2021年度日本分光学会年次講演会, web開催, 2021年10月13-15日
- 電気化学ATR紫外可視分光法による有機半導体/イオン液体界面の電子状態解析, 田邊一郎, 井本彩葉, 岡上大二郎, 今井雅也, 熊谷翔平, 牧田龍幸, 三谷真人, 岡本敏宏, 竹谷純一, 福井賢一, 日本分析化学会第70年会, web開催, P3117, 2021年9月23日
- Far- and deep-ultraviolet spectroscopy applied for organic semiconductor/ionic liquids interfaces, I. Tanabe, *Scix 2021* (Providence, USA) SPSJ-02.3, September/30/2021(Invited speaker)

V. その他

- 国際会議ISSS-9, Steering Committee, Secretary
- 日本分析化学会 近畿支部幹事
- 日本分析化学会第70年会 実行委員
- 日本分光学会 紫外フロンティア分光部会幹事
- 日本分析化学会近畿支部 ぶんせき講習会基礎編その1 講師
- 雑誌裏表紙掲載： **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 24, 615-623 (2022)
- 同論文が2021 PCCP HOT Articlesに選出



Observing research from Dr Ichiro Tanabe at Osaka University, Japan

Spectroscopic analysis focusing on Lewis acid-base adducts at electrode and organic semiconductor interfaces in an electrochemical environment

This perspective highlights the advantages of electrochemical approaches that enhance absorbance (EC-ATR-FTIR) spectroscopy in the analysis of poorly soluble materials of ionic liquids and ionic liquid-based ionic liquids are becoming prominent candidates for next-generation electrolytes, and their interface with solid substrates (e.g., metal electrodes or organic semiconductors) attracts increasing attention. EC-ATR-FTIR spectroscopy can reveal the interfacial state by comparison with theoretical calculations (e.g., quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations).



As featured in:

PCCP

View Article Online

DOI: 10.1039/C1PY00000A

Phys. Chem. Chem. Phys.

2012, 14, 615-623



rsc.li/pccp

I. 最近の研究成果

Photochemical Water Oxidation Using a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Cobalt Complex

Takashi Nakazono, Tohru Wada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1284-1288.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02602>

A doubly N-confused hexaphyrin dinuclear cobalt complex (Co₂DNCH) is revealed as an efficient water oxidation catalyst, outperforming the mononuclear cobalt porphyrin with the same aryl group as those in Co₂DNCH. By photoirradiation of a water/acetone-*d*₆ (9:1) mixture containing Co₂DNCH, [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺, and S₂O₈²⁻ as the water oxidation catalyst, photosensitizer, and sacrificial electron acceptor, respectively, with visible light, O₂ was obtained as the maximum with turnover number = 1200, turnover frequency = 3.9 s⁻¹, and quantum yield = 0.30.

Tuning Oxygen Reduction Catalysis of Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes by the Bridging Structure

Hiroaki Arima, Misato Wada, Takashi Nakazono, Tohru Wada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9402-9415.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00293>

Four-electron oxygen reduction reaction (4e⁻-ORR) is the mainstay in chemical energy conversion. Elucidation of factors influencing the catalyst's reaction rate and selectivity is important to develop more active catalysts of 4e⁻-ORR. In this study, we investigated into chemical and electrochemical 4e⁻-ORR catalyzed by Co₂(μ-O₂) complexes bridged by xanthene (**1**) and anthracene (**3**) and by a Co₂(OH)₂ complex bridged by anthraquinone (**2**). In chemical ORR using Fe(CpMe)₂ as a reductant in acidic PhCN, we found that **1** showed the highest initial turnover frequency (TOF_{init} = 6.8 × 10² s⁻¹) and selectivity for 4e⁻-ORR (96%) in three complexes. The detailed kinetic analyses have revealed that the rate-determining steps (RDSs) in the catalytic cycles of **1–3** are O₂ addition to [Co^{II}₂(OH₂)₂]⁴⁺ as an intermediate in common. In the only case that complex **1** was used as catalyst, *k*_{cat} depended on proton concentration because reaction rate of O₂ addition to [Co^{II}₂(OH₂)₂]⁴⁺ was so fast as that of concerted PCET process of **1**. Through X-ray, Raman and electrochemical analyses, and stoichiometric reactions, we found the face-to-face structure of **1** characterized by a slightly flexible xanthene was advantageous in capturing O₂ and stabilizing Co₂(μ-O₂) structure, thus increasing both reaction rate and selectivity for 4e⁻-ORR.

II. 発表論文リスト (2019年～2021年度)

“Tuning Oxygen Reduction Catalysis of Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complexes by the Bridging Structure”

Hiroaki Arima, Misato Wada, Takashi Nakazono, Tohru Wada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9402-9415.

“Photochemical Water Oxidation Using a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Cobalt Complex” T. Nakazono, Tohru Wada, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1284-1288.

III. 学会発表 (2021年度)

“二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核ニッケルおよびコバルト錯体による電気化学的水素発生反応におけるプロトン源の効果” 高田里咲, 中菌孝志, 和田亨, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン) 2022 年 3 月 23-26 日.

“二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする混合金属錯体の合成とその水の酸化反応に対する触媒活性” 菅原大地, 中菌孝志, 和田亨, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン) 2022 年 3 月 23-26 日.

“アントリル基を有するレニウム錯体触媒による二酸化炭素の光化学的還元反応” 瀧本翔, 櫻井翔太, 中菌孝志, 和田亨, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン) 2022 年 3 月 23-26 日.

“Photochemical Water Oxidation Catalyzed by Doubly N-Confused Hexaphyrin Complexes” Tohru Wada, Takashi Nakazono, 4th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2021), Hawaii (Hybrid), December 11(sat)-15(wed), 2021.

“二重 N-混乱ヘキサフィリン二核金属錯体触媒による光科学的水の酸化反応における中心金属の影響” 菅原大地, 中菌孝志, 和田亨, 第 54 回酸化反応討論会 (オンライン) 2021 年 10 月 31 日.

“ヘキサフィリン二核鉄錯体及び鉄-亜鉛錯体による水からの光酸素発生反応” 菅原大地, 中菌孝志, 和田亨, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

“Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by a Dinuclear Cobalt Polypyridyl Complex with Proton-Responsive Ligand” Hiroaki Arima, Takashi Nakazono, Torhu Wada, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

“Visible Light-Driven Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Porphyrin Complexes Bearing Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Chromophores” Takashi Nakazono, Naoto Fujino, Masaki Yamada, Yurina Kurosawa, Tohru Wada, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

“アントラセンで架橋されたビス(ルテニウム-ヘキサメチルベンゼン)錯体の合成と酸化還元挙動” 関根直輝, 中菌孝志, 和田亨, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

“水溶性コバルトフタロシアニン錯体を触媒とする水の酸化反応” 網野渚紗, 松田理沙, 中菌孝志, 和田亨, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

“単一分子で光水素発生を触媒するコバルトポルフィリン錯体の構造-活性相関” 藤野直人, 山田将希, 中菌孝志, 和田亨, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

“二重 N-混乱ヘキサフィリン二核錯体による電気化学的水素発生反応における中心金属の影響” 高田里咲, 中菌孝志, 和田亨, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン) 2021 年 9 月 16-19 日.

IV. 卒業研究・学位論文 (2021 年度)

卒業研究

1. 三座 N-ヘテロ環状カルベン配位子を有するルテニウムアキア錯体の合成と酸化還元挙動の解明
2. 電子アクセプターとして Ru(bpy)₃ を有する二核ルテニウム錯体による水の酸化反応
3. アントリル基を有するルテニウム錯体による二酸化炭素の光化学的還元反応
4. 電子アクセプターとしてフェノール部位を有するルテニウム錯体触媒による水の酸化反応

博士前期課程

1. ビス(ビピリジルフェニル)アントラセンで架橋された二核ルテニウム錯体による二酸化炭素還元反応
2. 単一分子で光水素発生を触媒するコバルトポルフィリン錯体の構造-活性相関
3. 水溶性コバルトフタロシアニン錯体を触媒とする水の酸化反応
4. 酸化還元中心として機能するフェノール部位を有するルテニウム錯体による水の酸化反応
5. アントラセンにより架橋され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
6. 高活性な酸素発生触媒を目指したターピリジンにカルボキシ基を有する二核ルテニウム錯体の合成

V. 担当講義科目 (2021 年度)

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, 化学の最前線, 自然科学の探究, 身近な物質の化学, 無機化学応用特論 2

VI. その他

特許

“金属錯体およびこれを含む燃料電池カソード” 出願日 2012 年 6 月 20 日、登録日 2017 年 5 月 26 日、特許第 6146860 号

研究活動

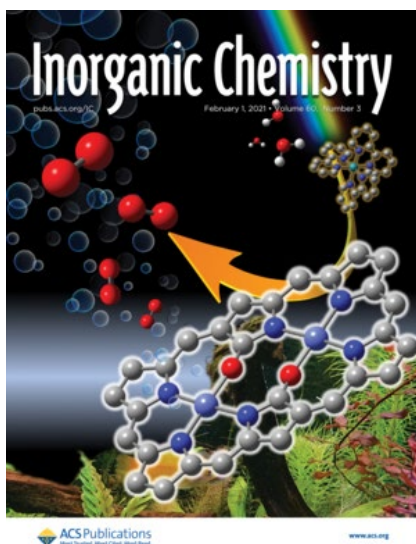
中 菌 助 教 の 論 文 “Photochemical Water Oxidation Using a Doubly N-Confused Hexaphyrin Dinuclear Cobalt Complex” がアメリカ化学会 Inorganic Chemistry 誌の表紙に採用されました。

博士後期課程 1 年の有馬弘晃さんが、韓国仁川市で行われた光触媒と光エネルギーに関する国際会議 International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 において、優秀ポスター賞を受賞しました。

その他

科学技術振興機構（JST）次世代人材育成事業に、立教大学理学部の「科学の未来を創る女子中高生のチャレンジ・ラボ」が採択され、2018、2019 年度の 2 年間の活動を行いました。多くの女子中高生とその保護者の方々にご参加頂きました。和田が担当した 2019 年 9 月に実施した実験体験講習会「美しき化学の世界 Part II ～光る化学反応と触媒の役割～」が、朝日新聞の教育面 Dear Girls に取り上げられました。

2021 年度は、立教大学「中高生チャレンジラボ」のオンライン実験体験講習会“美しき化学の世界 Part.III～色で分かる酸化還元反応～”を実施しました。こちら企画は、同志社大学「科学するガールズ・サマーオンラインキャンプ」との共同開催です。

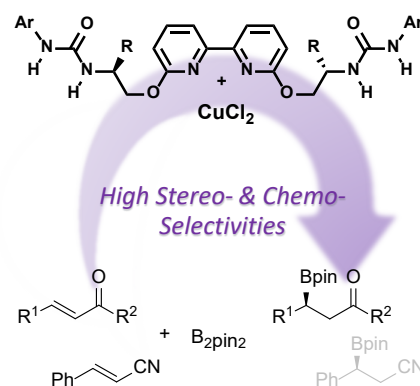


I. 最近の研究成果

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

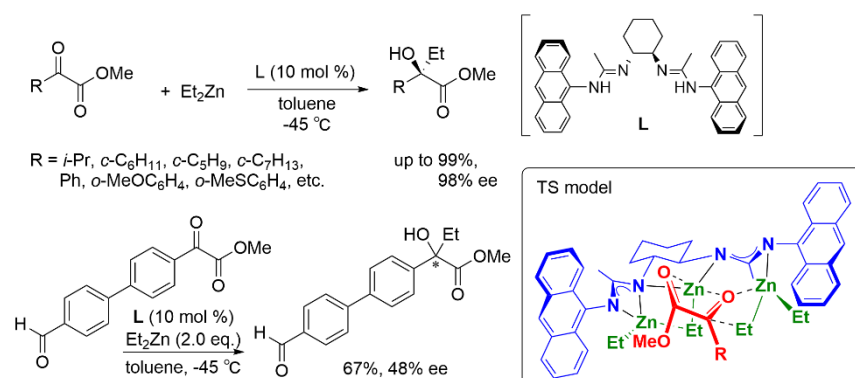
We have developed a novel chiral bipyridine ligand bearing a flexible side chain with a molecular recognition site that enables precise stereocontrol through the cooperative action of metal center and hydrogen bonds. This new chiral ligand was applied to the copper-catalyzed asymmetric borylation of 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 (2019-2021年度)

1. “Insights into the Structure and Function of a Chiral Conjugate-Base-Stabilized Bronsted Acid Catalyst” Odagi, M.; Araki, H.; Min, C.; Yamamoto, E.; Emge, T. J.; Yamanaka, M.*; Seidel, D.* *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 486-492.
2. ”Association of Halogen Bonding and Hydrogen Bonding in Metal Acetate-Catalyzed Asymmetric Halolactonization” Arai, T.*; Horigane, K.; Watanabe, O.; Kakino, J.; Sugiyama, N.; Makino, H.; Kamei, Y.; Yabe, S.; Yamanaka, M.* *iScience*, **2019**, *12*, 280-292.
3. “Insights into the Structure and Function of a Chiral Conjugate-Base-Stabilized Bronsted Acid Catalyst” Odagi, M.; Araki, H.; Min, C.; Yamamoto, E.; Emge, T. J.; Yamanaka, M.*; Seidel, D.* *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 486-492.
4. ”Association of Halogen Bonding and Hydrogen Bonding in Metal Acetate-Catalyzed Asymmetric Halolactonization” Arai, T.*; Horigane, K.; Watanabe, O.; Kakino, J.; Sugiyama, N.; Makino, H.; Kamei, Y.; Yabe, S.; Yamanaka, M.* *iScience* **2019**, *12*, 280-292.
5. “Diastereoselective Synthesis of CF₃-Substituted Spiroisochromans by [1,5]-Hydride Shift/Cyclization/Intramolecular Friedel–Crafts Reaction Sequence” Risa Tamura, R.; Kitamura, E.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.; Akiyama, T.*; Mori, M.* *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2383–2387.
6. “BINOL-derived bifunctional sulfide catalysts for asymmetric synthesis of 3,3-disubstituted phthalides via bromolactonization” Okada, M.; Kaneko, K.; Yamanaka, M.; Shirakawa, S.* *Org. Biomol. Chem.* **2019** *17*, 3747-3751.
7. “Stereoselective Synthesis of Four Calcitriol Lactone Diastereomers at C23 and C25” Nagata, A.; Akagi, Y.; Masoud, S. S.; Yamanaka, M.; Kittaka, A.; Uesugi, M.; Odagi, M.; Nagasawa, K.* *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 7630- 7641.
8. “Catalysis based on C-I... π halogen bonds: electrophilic activation of 2-alkenylindoles by cationic halogen-bond donors for [4+2] cycloadditions” Kuwano, S.; Suzuki, T.; Yamanaka, M.; Tsutsumi, R.; Arai, T.* *Angew. Chem.Int. Ed.* **2019**, *58*, 10220-10224.
9. “Alkyne aza-Prins cyclization of N-(hexa-3,5-dienyl)tosylamides with aldehydes using triflic acid and a binuclear aluminum complex” Kobayashi, N.; Kaneko, K.; Amemiya, S.; Noguchi, K.; Yamanaka, M.*; Saito, A.* *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8619-8622.
10. “Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indoles with α -Trifluoromethylated β -Nitrostyrenes Catalyzed by Chiral BINOL Metal Phosphate” Ibanez, I.; Kaneko, M.; Kamei, Y.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.*; Akiyama, T.* *ACS Catalysis* **2019**, *9*(8), 6903-6909.
11. “Oxidative Kinetic Resolution of Acyclic Amines Based on Equilibrium Control” Saito, K.; Miyashita, H.; Ito, Y.; Yamanaka, M.; Akiyama, T.* *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3128-3134.
12. “Trialkylsulfonium and tetraalkylammonium salts as hydrogen-bonding catalysts in an aza-Diels-Alder reaction: experimental and computational studies” Yamanaka, M.*; Mochizuki, A.; Nakamura, T.; Maruoka, K.; Shirakawa, S.* *Heterocycles* **2020**, *101*(2, Spec. Issue), 580-592.
13. “Chiral bifunctional sulfide-catalyzed asymmetric bromoaminocyclizations” Nakamura, T.; Okuno, K.; Kaneko, K.; Yamanaka, M.*; Shirakawa, S.* *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 3367-3373.
14. “Cobalt-Catalyzed Intramolecular Hydroacylation Involving Cyclopropane Cleavage” Yang, J.; Mori, Y.; Yamanaka, M.*; Yoshikai, N.* *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8302-8307.

15. “Catalytic Asymmetric Iodoesterification of Simple Alkenes” Arai, T.*; Horigane, K.; Suzuki, T.; Itoh, R.; Yamanaka, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12680-12683.
16. “Iridium-Catalyzed ortho-C-H Borylation of Thioanisole Derivatives Using Bipyridine-Type Ligand” Jialin Zeng, J.; Naito, M.; Torigoe, T.; Yamanaka, M.*; Kuninobu, Y.* *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3485-3489.
17. “Enantioselective Epoxidation of 2,3-Disubstituted Naphthoquinones by a Side Chain Truncated Guanidine-Urea Bifunctional Organocatalyst” Orihara, T.; Kawaguchi, M.; Hosoya, K.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.*; Odagi, M.*; Nagasawa, K.* *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15232-15240.
18. “Arylation of Aryllithiums with S-Arylphenothiazinium Ions for Biaryl Synthesis” Morofuji, T.*; Yoshida, T.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.; Kano, N.* *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13995-13998.
19. “Phosphine-Catalyzed Intermolecular Acylfluorination of Alkynes via a P(V) Intermediate” Fujimoto, H.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17323-17328.
20. “Synthesis of alkynyl Z-ketimines and their application in amine-catalyzed asymmetric Mannich reactions and conjugate addition” Homma, C.; Yamanaka, M.; Kano, T.*; Maruoka, K.* *Tetrahedron* **2021**, *91*, 132225.
21. “Mechanistic insights into entropy-driven 1,2-type Friedel-Crafts reaction with conformationally flexible guanidine-bisthiourea bifunctional organocatalysts” Nakano, K.; Orihara, T.; Kawaguchi, M.; Hosoya, K.; Hirao, S.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.*; Odagi, M.*; Nagasawa, K.* *Tetrahedron* **2021**, *92*, 132281.

III. 学会発表 (2021 年度)

- 1 “GRRM戦略を活用した立体制御機構の解明” 山中正浩、近畿化学協会コンピュータ化学部会 公開講演会 (第111回例会)、2021年9月13日
- 2 “鏡像異性体を作り分ける分子触媒～不斉合成の基礎から最前線まで～” 山中正浩、東京私立中学高等学校協会 理数系教科研究会「実験講習会」2022年3月5日
- 3 “パラジウム触媒によるアシルシランの炭素-ケイ素結合のアレンへの付加反応” 稲垣徹哉、櫻井駿、山中 正浩、鳶巣守、日本化学会第102春季年会、2022年 3月 23-26日

IV. 卒業研究・学位論文 (2021 年度)

金属-ビスアミジン触媒による不斉1,3-双極子付加環化反応の理論的検討

シンコナルカロイド触媒を用いたアルドール-アルドール環化反応による
デカリン誘導体の合成に関する理論的研究

柔軟なキラル側鎖を有するビピリジン-ウレア配位子を用いた不斉1,4-付加反応における
遷移状態構造の探索

柔軟なキラル側鎖を有するビピリジン-ウレア配位子を用いた不斉ホウ素化反応における
遷移状態構造の探索

エナンチオスイッチングを指向した新規不斉金属触媒の開発

鉄(II)-ビス-2-アミノチアゾリン触媒を用いた化学選択的・エナンチオ選択的1,3-双極子付加環化反応の開発
(修士論文)

V. 担当講義科目 (2021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)、理数教育企画

VI. その他

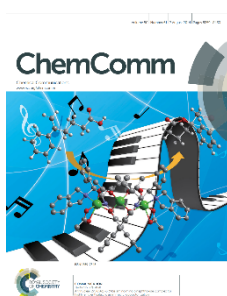
助成金等

- ・ 基盤研究 (C) (研究代表、2019~2021年度)
「サイト選択性・立体選択性の精密制御を指向した合理的触媒開発」
- ・ 新学術領域研究『ハイブリッド触媒』(公募班:研究代表、2020~2021年度)
「遷移状態の理解に基づく分子触媒イノベーション」

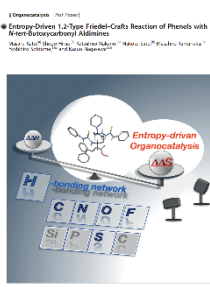
受賞等

- ・ 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.



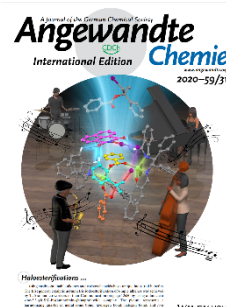
Chem. Eur. J. **2015**, *21*, 18606.



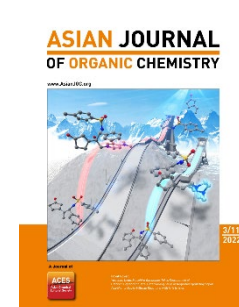
Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 17027



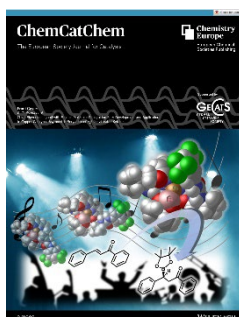
J. Org. Chem. **2019**, *84*, 7630.



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



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



ChemCatChem, **2022**, *14*, e202101278.