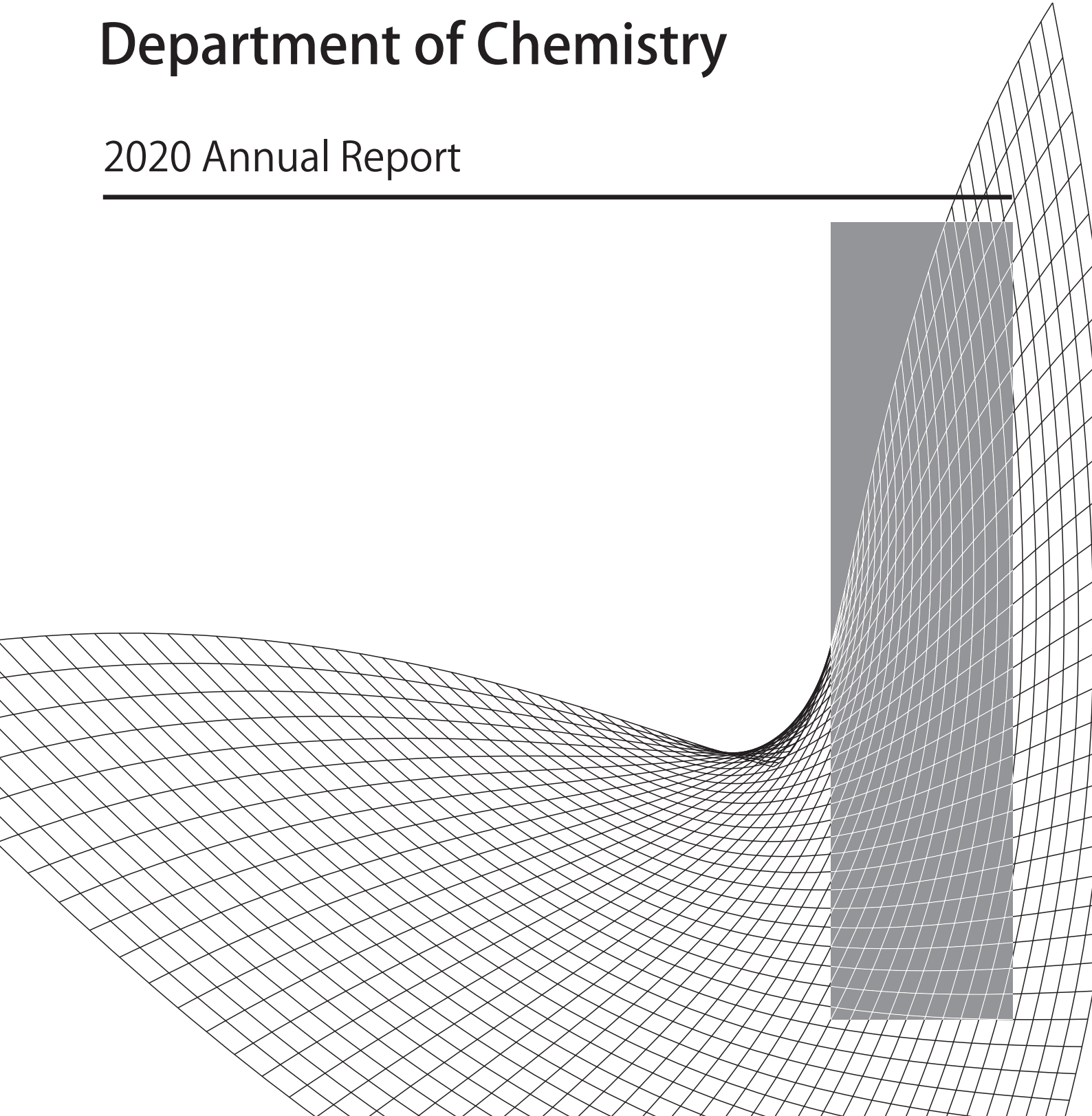




RIKKYO UNIVERSITY

Department of Chemistry

2020 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、2020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に変化に伴い、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
三井 正明	4
永野 修作	8
宮部 寛志	12
佐々木 直樹	15
望月 祐志	18
箕浦 真生	26
山中 正浩	30
森本 正和	35
田渕 眞理	38
松下 信之	39
和田 亨	40

I.最近の研究成果**Valence and core-level photoelectron spectroscopy studies of $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$: 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 $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$ has been studied by soft X-ray PES. As the $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$ 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 $\text{Fe}_2\text{P}(10\bar{1}0)$.

Electronic structure of the VO film grown on Ag(100): Resonant photoelectron spectroscopy study

Y. Sugizaki, H. Motoyama, K. Edamoto*, K. Ozawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2018**, 16, 236-241

The electronic structure of the VO film grown on Ag(100) has been studied by photoelectron spectroscopy (PES) utilizing synchrotron radiation. The Ag(100) surface covered by the VO film formed by V deposition in O_2 at 3.7×10^{-9} Torr and subsequent annealing at 450°C gave a (1×1) LEED pattern. In the PES spectra for the (1×1) VO film, the conduction band mostly composed of V 3*d*-components was observed at 0 – 2.5 eV. The valence band mostly composed of O 2*p*-components was formed overlapping with the substrate Ag 4*d* band, and the analysis of the resonant PES spectra revealed that the band existed at 4 – 10 eV. Both of the PES spectra for the VO film at room temperature and for that cooled to 4.86 K showed a clear cut-off at the Fermi edge, implying that the (1×1) VO film has a metallic electronic structure when the temperature is higher than 4.86 K. Therefore, in the case of the (1×1) VO film on Ag(100), it is concluded that MIT does not occur at least above 4.86 K.

Soft X-ray photoelectron spectroscopy study on the P segregation process and its effect on the electronic structure of $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$

Y. Sugizaki, Y. Shimato, T. Yoshida, R. Sugimoto, N. Maejima, K. Edamoto*, K. Ozawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, 58, SIIC02 1-6

The change in the amount of P atoms in the surface region of $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ as a function of annealing temperature and its effect on the surface electronic structure have been studied by Auger electron spectroscopy (AES) and soft X-ray photoelectron spectroscopy (PES). The AES study showed that the amount of surface P atoms was reduced by Ar^+ ion sputtering (2 kV, 10 min). When the surface was subsequently annealed, the amount of surface P atoms was further reduced with increasing annealing temperatures up to 400 °C, while it was increased by annealing at temperatures higher than 400 °C. It was deduced from the analyses of P 2*p* core-level PES spectra that two processes proceeded when the Ar^+ ion sputtered $\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ was subsequently annealed; one is the desorption of P atoms weakly bonded to the surface and the other is the segregation of P atoms from the bulk toward the surface. The AES results can be explained by the fact that the former and latter processes were dominant when the sputtered surface was annealed at < 400 °C and at > 400 °C, respectively. The valence band PES study showed that the 3*d* states of surface Fe atoms were not effectively stabilized by bonding with surrounding P atoms even when the segregation of P atoms toward the surface proceeded, unlike the situation of $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$.

II. 発表論文リスト (2018-2020 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.

“Electronic structure of the VO film grown on Ag(100): Resonant photoelectron spectroscopy study” Sugizaki, Y.; Motoyama, H.; Edamoto, K.; Ozawa, K.; *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2018**, 16, 236-241.

“Valence and core-level photoelectron spectroscopy studies of Fe₂P(10 $\bar{1}$ 0): Effect of P segregation on the surface electronic structure” Sugizaki, Y.; Motoyama, H.; Shimato, Y.; Yoshida, T.; Takano, T.; Edamoto, K.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, 57, 115701 1-5.

"Optimized negative thermal expansion induced by gradual intermetallic charge transfer in Bi_{1-x}Sb_xNiO₃" Nishikubo, T.; Sakai, Y.; Oka, K.; Mizumaki, M.; Watanuki, T.; Machida, A.; Maejima, N.; Ueda, S.; Mizokawa, T.; Azuma, M.; *Appl. Phys. Express* **2018**, 11, 061102 1-4.

"Operando time-resolved XAFS study for Pt oxidation kinetics on Pt/C and Pt₃Co/C cathode catalysts by PEFC voltage operation synchronized with rapid O₂ exposure" Ozawa, S.; Matsui, H.; Ishiguro, N.; Tan, Y.; Maejima, N.; Taguchi, M.; Uruga, T.; Sekizawa, O.; Sakata, T.; Nagasawa, K.; Higashi, K.; Tada, M.; *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 14511-14517.

"Operando XAFS imaging of distribution of Pt cathode catalysts in PEFC MEA." Matsui, H.; Maejima, N.; Ishiguro, N.; Tan, Y.; Uruga, T.; Sekizawa, O.; Sakata, T.; Tada, M.; *Chem. Rec.* **2018** 18.

III. 学会発表 (2020 年度)

なし。

IV. 卒業研究・学位論文 (2020 年度)

Ni(111)単結晶表面上への $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{P}$ の作製と組成

P偏析に伴う $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}(10-10)$ の電子状態変化

NiFe(100)単結晶表面の電子構造解析

ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面に吸着したスターバースト型色素の電子状態の解析

ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面に吸着したスターバースト型色素の吸着配向角の吸着量依存性の解析

X線磁気円二色性測定による $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}(10-10)$ の磁気特性評価

$\text{Fe}_2\text{P}(0001)$ と $\text{Fe}_2\text{P}(10-10)$ のFe 3p光電子分光スペクトルの解析

角度分解光電子分光法による $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe}_2\text{P}(10-10)$ の内殻電子状態解析

V. 担当講義科目 (2020 年度)

枝元一之:物理化学 1、化学の最前線、物理化学応用特論 3

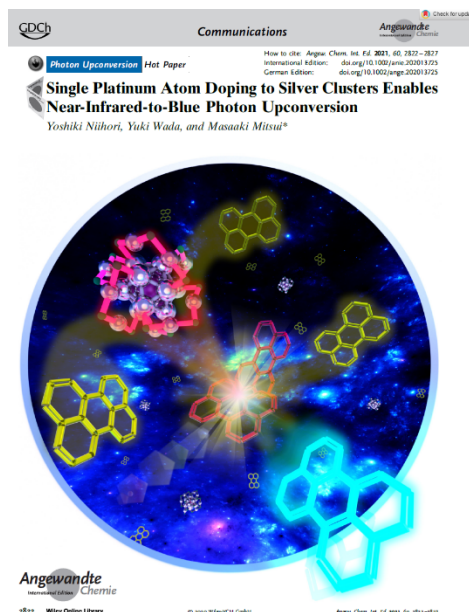
前島尚行:化学実験 A、化学実験 B、化学ゼミナール、物理化学演習

I. 最近の研究成果

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

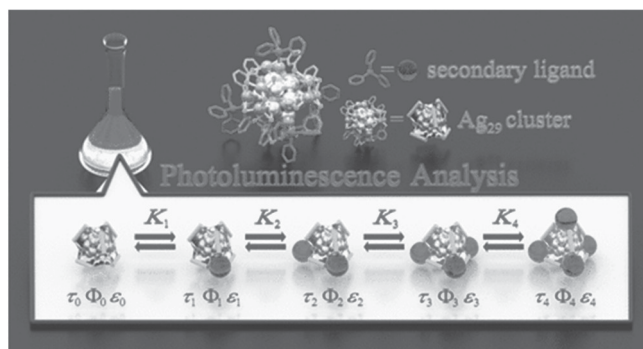
Niihori, Y.; Wada, Y.; Mitsui, M.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2822–2827. (DOI: doi.org/10.1002/anie.202013725)

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 $\text{MAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Pt}$; $\text{SR} = 2,4$ -dimethylbenzenethiolate) clusters as a new NIR-absorbing sensitizer for triplet–triplet annihilation UC. Combined with a blue light emitter, the NIR excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ nm}$) of $\text{Ag}_{25}(\text{SR})_{18}$ results in no UC emission, while $\text{PtAg}_{24}(\text{SR})_{18}$ 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 $\text{M}@\text{Ag}_{12}$ core.

**Photophysical and Thermodynamic Properties of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) 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)

Despite the huge effort that has been devoted to the atomically-precise synthesis and structural and physicochemical property characterization of ligand-protected noble metal clusters, quantitative knowledge of the thermodynamic equilibrium in solutions of these clusters to date remains lacking. In this paper, we report the determination of equilibrium constants for reversible binding-dissociation reactions of a secondary ligand, triphenylphosphine (TPP) in $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) clusters (BDT: 1,3-benzenedithiolate), achieved through photoluminescence (PL) analysis. Detailed analyses of TPP-concentration dependencies of PL decay times and PL quantum yields of the clusters under equilibrium allowed us to extract the PL lifetimes (τ_x) and PL quantum yields (Φ_x) of each composition ($x = 0-4$). Using these PL parameters, we reveal in this study how the relative abundances of each composition vary with the TPP concentration. From the simulation of these dependencies, we obtained the stability and equilibrium constants for each binding-dissociation reaction step in the sequential equilibrium. More importantly, the parent clusters, $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$, in the solution underwent sequential loss of TPP ligands and became the binding-dissociation equilibria due to modest magnitudes of the equilibrium constant ($K = 10^2-10^4 \text{ M}^{-1}$). Hence, our PL analysis approach is highly effective in determining the photophysical and thermodynamic parameters of inseparable clusters in dynamic equilibrium.



II. 発表論文リスト (2018-2020 年度)

- 1) “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: doi.org/10.1002/anie.202013725) “*Selected as Hot paper & Frontispiece*”
- 2) “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: doi.org/10.1002/anie.202012120) “*Selected as Highlights of Synfacts*”
- 3) “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*”
- 4) “Photophysical and Thermodynamic Properties of $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_x$ ($x = 0-4$) 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).
- 5) “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).
- 6) “Impacts of Environmental Rigidity on Photophysical Characteristics and Behaviors of a Quadrupolar Chromophore Revealed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”, Mizukami, T.; Inoue, S.; Ohsawa, H.; Niihori, Y.; Kobayashi, K.*; Mitsui, M.* *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 21295–21307. (DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b03889).

学会発表リスト (2020年度)

- 1) 高橋直也・新堀佳紀・三井正明，“Ag₂₅クラスターの光物性に対するカウンターイオンの影響”，ナノ学会第18回大会，2020年5月，横浜国立大学
- 2) 高山竜一・新堀佳紀・三井正明，Ag₂₉クラスターの発光性・平衡特性に対するホスフィン第二配位子の効果，ナノ学会第18回大会，2020年5月，横浜国立大学
- 3) 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，日本化学会第101春季年会，2021年3月

III. 論文 (2020 年度) 卒業論文：

「Au₂₈(TBBT)₂₀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」
「固体系における三重項-三重項消滅フォトンアップコンバージョンの発光イメージング解析」
「Ag₂₅クラスターの光アップコンバージョンに対する異原子ドーピングの効果」
「二座配位子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」
「Ag₂₉クラスターの励起三重項状態形成に関する理論的に考察」
「金属ポルフィリン-アントラセン誘導体系における三重項-三重項消滅光アップコンバージョン」

IV. 講義担当科目 (2020 年度)

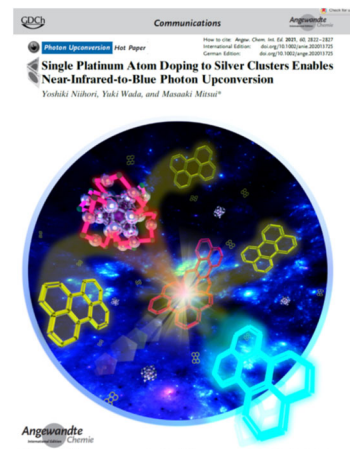
物理化学入門
物理化学 2
光物理化学
物理化学演習
化学の最前線
自然科学の探究
物理化学基礎特論
化学実験A
化学実験 C
研究実験1, 2
輪講 (4 年)
輪講 1~4
卒業研究 (4 年)
特別研究 1~3
修士論文指導演習
特別研究指導物性解析

V. その他

- ・プレスリリース (2021.2.18)

<https://www.rikkyo.ac.jp/news/2021/02/mknpps000001io7i.html>

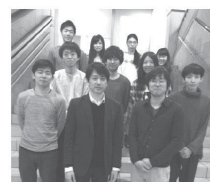
貴金属原子が数十個程度集まった金属クラスターと蛍光性有機色素を組み合わせることにより、エネルギーの低い近赤外光をエネルギーの高い青色光に変換する光アップコンバージョンに成功しました。本研究成果は、ドイツ化学会の国際学術論文誌「*Angewandte Chemie International Edition*」のHot paperとFrontispieceに選定されました。



- ・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>
- ・MPDIの*Energies*誌 (2020) に我々の研究成果が **Invited feature article** として掲載されました。
- ・イギリス王立化学会誌 *Physical Chemistry Chemical Physics* 誌 (2017) の **PCCP Hot Articles** に選定されました。
- ・日本油化学会のオレオサイエンス誌 第 18 巻第 2 号 29-30 (2018) で「立教大学理学部化学科光物理化学研究室 (三井研究室)」が紹介されました。

オレオサイエンス 第 18 巻第 2 号 (2018) <81>

研究 室 紹 介

立教大学理学部化学科
光物理化学研究室 (三井研究室)

研究室メンバー

- ・学外委員・非常勤講師 (5年以内のもの)
- 2016, 2017 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
- 2016-2021 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
- 2017-2021 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

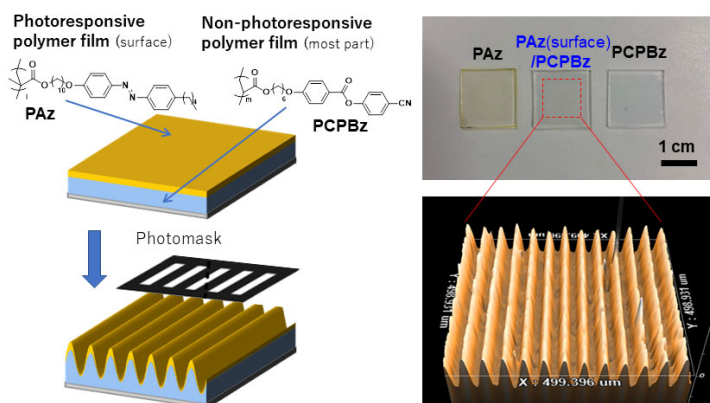
研究室の最新情報は研究室ホームページ (<http://www2.rikkyo.ac.jp/web/MITSUI/Lab.HP/index.html>) に随時アップデートしています。

I. 最近の研究成果

Photo-triggered large mass transport driven only by a photoresponsive surface skin layer

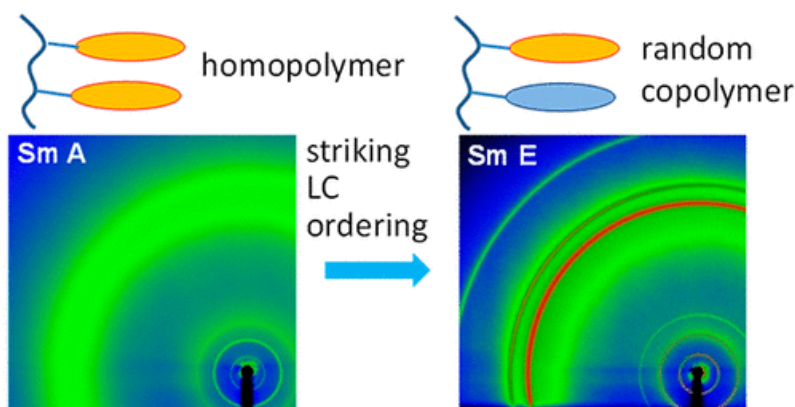
Kitamura, I.; Kato, K.; Berk, R. B.; Nakai, T.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Sci. Rep.*, 2020, 10, 12664 (1-10).

Since the discovery 25 years ago, many investigations have reported light-induced macroscopic mass migration of azobenzene-containing polymer films. Various mechanisms have been proposed to account for these motions. This study explores light-inert side chain liquid crystalline polymer (SCLCP) films with a photoresponsive polymer only at the free surface and reports the key effects of the topmost surface to generate surface relief gratings (SRGs) for SCLCP films. The top-coating with an azobenzene-containing SCLCP is achieved by the Langmuir-Schaefer (LS) method or surface segregation. A negligible amount of the photoresponsive skin layer can induce large SRGs upon patterned UV light irradiation. Conversely, the motion of the SRG-forming azobenzene SCLCP is impeded by the existence of a LS monolayer of the octadecyl side chain polymer on the top. These results are well understood by considering the Marangoni flow driven by the surface tension instability. This approach should pave the way toward in-situ inscription of the surface topography for light-inert materials and eliminate the strong light absorption of azobenzene, which is a drawback in optical device applications.

**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.

The glass transition and melting temperatures of binary random copolymers are mostly observed as nearly the average of each homopolymer with moderate deviations. However, copolymerization of binary monomers of liquid crystalline (LC) side chains often leads to significant deviations of phase transition temperatures due to a cooperative molecular assembly effect. In this work, a systematic exploration of random copolymer systems composed of side chain mesogens of cyanobiphenyl (CB) and azobenzene (Az) has been made. Each homopolymer exhibits a smectic A phase; however, the copolymerization of CB and Az methacrylate monomers having a similarly long methylene spacer length leads to induction of higher ordered smectic phases such as smectic B (hexatic packing with free mesogen rotation) and even smectic E (herringbone packing with restricted mesogen rotation) with significant enhancements of the isotropization temperature (clearing point). This effect diminishes when the spacer length of the two mesogens differs significantly. The copolymerization ratio of 2:1 (CB:Az) most efficiently induces the SmE phase, indicative of a stoichiometric supramolecular nature. The knowledge obtained here should be of great help in tailoring the thermal and structural properties of LC polymer materials.



II. 発表論文リスト (2018-2020 年度)

- “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. *2020, Macromolecules*, 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.
- “Surface and Interface Designs in Side-Chain Liquid Crystalline Polymer Systems for Photoalignment” Nagano, S. *Polym. J.* **2018**, 50, 1107-1119. (Focus Review)
- “講座：斜入射X線散乱測定による薄膜の配向構造評価” 篠原 裕也, 永野 修作, *液晶*, **2018**, 22, 246-255.
- “ミクロ相分離を光で並べる、光で動かす” 永野 修作, *高分子*, **2018**, 67, 324-326.
- “Proton-Rocking-Chair-Type Redox Capacitors Based on Indium Tin Oxide Electrodes with Multilayer Films Containing Ru Complexes” Yoshikawa, K.; Motoyama, D.; Hiruma, Y.; Ozawa, H.; Nagano, S.; Haga, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 26990-27000.
- “Synthesis and Field-Effect Transistor Application of π -Extended Lactam-Fused Conjugated Oligomers obtained by the Tandem Direct Arylation” Takagi, K.; Yamamoto, S.; Tsukamoto, K.; Hirano, Y.; Hara, M.; Nagano, S.; Ie, Y.; Takeuchi, D. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 14137-14145 (2018).
- “High Proton Conduction of Organized Sulfonated Polyimide Thin Films with Planar and Bent Backbones” Ono, Y.; Goto, R.; Hara, M.; Nagano, S.; Abe, T.; Nagao, Y. *Macromolecules* **2018**, 51, 3351-3359.
- “Photocontrol of mesogen alignment in a side chain LC polymer film by means of random copolymerization of two mesogens of opposing orientation nature” Imanishi, R.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2018**, 663, 99-107.
- “Complexation of Anion-responsive π -Electronic System with Alkyl-substituted Azobenzene Carboxylate Providing Ion-pairing Assemblies” Yamakado, R.; Hara, M.; Nagano, S.; Seki, T.; Maeda, H. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 404-407.
- “Core-shell cylinder (CSC) nanotemplates comprising mussel-inspired catechol-containing triblock copolymers for silver nanoparticle arrays and ion conductive channels” Yabu, H.; Nagano, S.; Nagao, Y. *RSC Adv.* **2018**, 8, 10627-10632 (2018).
- “Electron-transporting foldable alternating copolymers of perylenediimide and flexible macromolecular chains” Sakurai, T.; Orito, N.; Nagano, S.; Kato, K.; Takata, M.; Seki, S. *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 718-729.
- “Humidity-responsive phase transition and on-demand UV-curing in a hygroscopic polysiloxane-surfactant nanohybrid film” Hara, M.; Orito, T.; Nagano, S.; Seki, T. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1457-1460.

Shusaku NAGANO

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

III. 学会発表

- 膜最表面の光応答スキン層による液晶高分子膜の表面形状コマンドサーフェス, 北村一晟・原光生・永野修作・関隆広, 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会, オンライン開催, 2020年10月29日-30日
- 固体および高分子界面における液晶性高分子の配向および光配向, 古市真梨・原光生・永野修作・関隆広, 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会, オンライン開催, 2020年10月29日-30日
- Smectic E相を導入したヘテロスメクチックラメラ構造の光配向制御, 瀬田蒼・原光生・永野修作・関隆広, 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会, オンライン開催, 2020年10月29日-30日
- 配向液晶性アゾベンゼン高分子膜による異方的な光誘起物質移動, 金津怜央奈・北村一晟・原光生・永野修作・関隆広, 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会, オンライン開催, 2020年10月29日-30日
- 異種メソゲンの混合による側鎖型液晶高分子の高秩序スメクチック相の誘起, 肥田直己・滝島啓介・今西亮太・原光生・永野修作・関隆広, 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会, オンライン開催, 2020年10月29日-30日
- 光応答スキン層のマランゴニ効果を利用した新規表面パターンニング手法, 北村一晟・原光生・永野修作・関隆広, 第69回高分子討論会, オンライン開催, 2020年9月16日-18日

異種メソゲンの混合による高秩序スメクチック相の誘起, 肥田直己・滝島啓介・今西亮太・原光生・永野修作・関隆広, 第69回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2020年5月27日-29日

Photoinduced mass transfer propagated from a topmost photoresponsive skin layer, 北村一晟・原光生・永野修作・関隆広, 第69回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2020年5月27日-29日

原子間力顕微鏡を用いた光応答性液晶高分子膜の表面粘弾性測定, 金津怜央奈・北村一晟・原光生・永野修作・関隆広, 第69回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2020年5月27日-29日

Orientation behavior of liquid crystalline polymers sandwiched between solid interfaces, 古市真梨・原光生・永野修作・関隆広, 第69回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2020年5月27日-29日

IV. 卒業論文・学位論文 (2020年度)

水面展開によるPVDF系分子膜の調製と配向制御

液晶性高分子の配向および光配向に及ぼす固体界面の影響

スメクチック相層内規則性の導入によるメソゲン-POSSヘテロラメラ構造長距離秩序性の向上と光配向ランダムプレーナー配向性超分子液晶高分子の開発と誘導自己集合材料への展開

かご型シルセスキオキサンおよび超分子液晶側鎖からなるヘテロラメラ構造構築とシングルナノリソグラフィへの展開

側鎖型液晶アゾベンゼン高分子の主鎖および液晶構造と熱伝導率

高次スメクチック相を発現する側鎖型液晶高分子の分子設計

側鎖型液晶高分子へのプロトン伝導性の付与と光配向スイッチング

側鎖型液晶高分子ブレンドによる高次スメクチック相の誘起

POSS含有超分子ブロック共重合体の光配向制御と微細加工技術への応用

V. その他

・学外活動

2018年度 山形大学非常勤講師

高分子学会「高分子」編集員

日本液晶学会 行事担当理事

・招待講演 (2018-2020年度)

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

導電性高分子薄膜の分子配向構造の 深さ方向解析, 永野修作, 第2回 シンクロトロン光産業利用セミナー, ウィンク愛知 (愛知県), 2019年1月28日

側鎖型液晶高分子へのプロトン伝導性付与と配向スイッチング, 永野修作, 表面技術協会 関東支部 第95回講演会, 信州大学 国際科学イノベーションセンター (長野県), 2018年12月21日

Surface and interface designs of side-chain liquid-crystalline polymer films for photoalignment by block copolymer surface segregation, Nagano, S. 18th International Symposium on Advanced Organic Photomics (ISAOP-18), Yonezawa (Yamagata), 2018年 9月25日

I. 最近の研究成果

Moment Analysis for Reaction Kinetics of Intermolecular Interactions

Miyabe, K. *Electrophoresis* **2018**, 39, 3032-3039.

Moment equations were developed on the basis of the principle of relativity for analyzing elution peak profiles measured by affinity capillary electrophoresis (ACE) to analytically determine the association (k_a) and dissociation (k_d) rate constants of intermolecular interactions. Basic equations representing the mass balance, mass transfer rate, and reaction kinetics in ACE system in a Galilean coordinate system **S** were transformed to those in another coordinate system **S'**, which imaginarily moved with respect to **S**. Moment equations for ACE peaks in **S'** in the time domain were derived from the analytical solution of the modified basic equations in the Laplace domain. Moment equations for ACE peaks in **S** were derived from those in **S'** by the inverse Galilean transformation. The moment equations were used for analyzing some ACE data previously published to determine k_a and k_d values. It was demonstrated that the moment equations were effective for extracting the information about affinity kinetics of intermolecular interactions from the elution peak profiles measured by ACE. The moment equations were also used to discuss the influence of mass transfer and reaction kinetics on ACE peak profiles. Some results of the numerical calculations are also indicated in Supporting Information.

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 analysis of Peak Broadening in Affinity Capillary Electrophoresis and Electrokinetic Chromatography

Miyabe, K. *J. Chromatogr. A* **2020**, 1609, 460451.

A moment analysis method is effective for the kinetic study of intermolecular interaction and solute permeation at the interface of spherical molecular aggregates. Association and dissociation rate constants of intermolecular interactions or the rate constants of interfacial solute permeation can be determined on the basis of the moment theory from the first absolute and second central moments of elution peaks measured by affinity capillary electrophoresis (ACE) or electrokinetic chromatography (EKC). In this study, it was discussed how the experimental conditions concerning the concentration of ligand molecule or molecular aggregate should be optimized in ACE or EKC experiments in order to determine the rate constants as accurately as possible. At first, peak broadening due to axial diffusion, reaction kinetics of intermolecular interaction, and mass transfer kinetics of interfacial solute permeation was quantitatively evaluated under hypothetical ACE or EKC conditions, which were chosen on the basis of our previous studies. Second, it was confirmed that some rate constants were determined in the previous studies from ACE and EKC data measured under appropriate experimental conditions. Then, a procedure was considered for determining more accurate analytical results of the objective rate constants from ACE or EKC peaks experimentally measured.

II. 発表論文リスト(2018-2020年度)

- 1) “Moment Equations for Kinetic Study of Intermolecular Interaction by Size Exclusion Chromatography” Miyabe, K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **2021**, 94, 755-761.
- 2) “Moment analysis of Peak Broadening in Affinity Capillary Electrophoresis and Electrokinetic Chromatography” Miyabe, K. *J. Chromatogr. A* **2020**, 1609, 460451.
- 3) “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)
- 4) “Moment Analysis for Reaction Kinetics of Intermolecular Interactions” Miyabe, K. *Electrophoresis* **2018**, 39, 3032-3039. (Inside Front Cover Picture)
- 5) “Moment Analysis for Mass Transfer Kinetics at the Interface of Spherical Molecular Aggregates” Miyabe, K. *J. Chromatogr. A* **2018**, 1572, 172-178.
- 6) “Numerical Correction for Asymmetrical Peak Profiles for Moment Analysis of Chromatographic Behavior” Miyabe, K. *J. Chromatogr. A* **2018**, 1567, 155-163.
- 7) “Kinetic Study of Chiral Intermolecular Interactions by Moment Analysis Based on Affinity Capillary Electrophoresis” Suzuki, N.; Kinoshita, M.; Miyabe, K. *Anal. Chem.* **2018**, 90, 11048-11053.
- 8) “Moment Analysis of Mass Transfer Kinetics in Micellar Electrokinetic Chromatography Systems” Miyabe, K.; Suzuki, N. *Anal. Sci.* **2018**, 34, 215-220.

III. 学会発表(2020年度)

IV. 卒業研究・学位論文(2020年度)

- ・キャピラリー電気泳動法を用いた混合ミセル界面における物質透過速度解析
- ・部分注入キャピラリー電気泳動法による界面活性剤ミセル界面における物質透過現象の速度解析
- ・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
- ・リポソーム界面における物質透過速度のキャピラリー電気泳動法による解析
- ・シクロデキストリンによる共役脂肪酸の包接反応の速度解析
- ・シクロデキストリンによる中性分子の包接反応の速度解析
- ・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アルカリ土類金属イオンの錯体形成反応のモーメント解析
- ・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

V. 担当講義課目(2020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

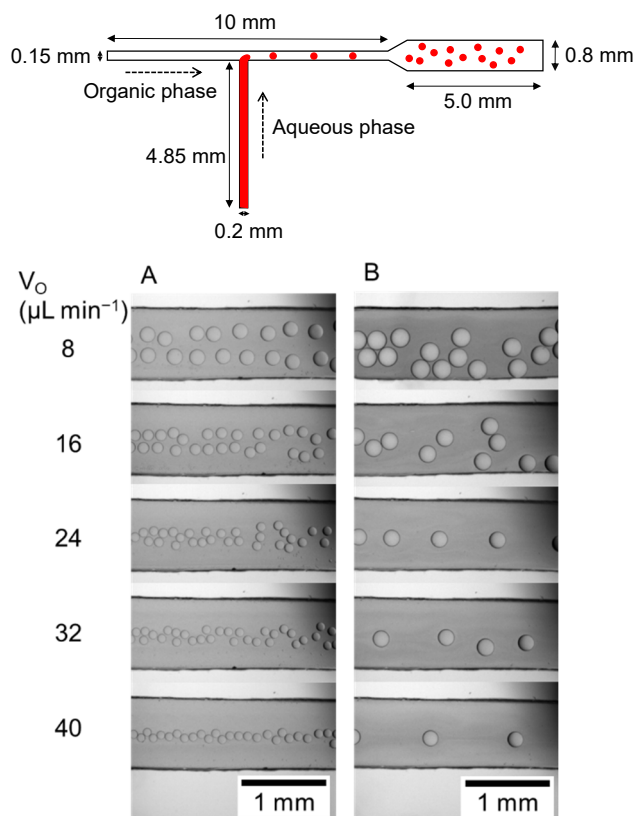
- ・作業環境測定士登録講習講師（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・総合精度管理委員会委員（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・フォローアップ講習講師（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・作業環境測定の手法に関する科学的知見収集のための調査研究委員会委員
（公益社団法人日本作業環境測定協会）
- ・受験準備講習講師（公益社団法人日本作業環境測定協会）

I. 最近の研究成果

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

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

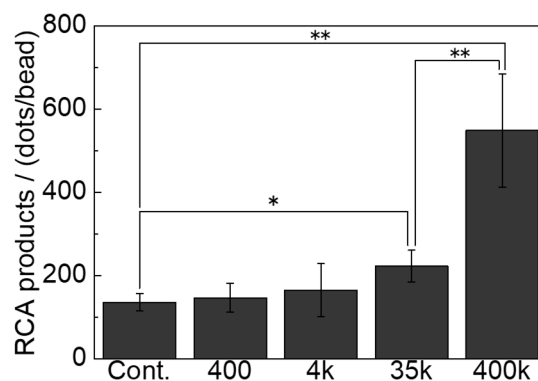
The use of micrometer-sized droplets for chemical and biochemical analysis has been widely explored. Photolithography is mainly used to fabricate microfluidic devices, which is often employed to form monodisperse microdroplets. Although photolithography enables precise microfabrication, it is not readily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



Mechanistic investigation of bead-based padlock rolling circle amplification under molecular crowding conditions

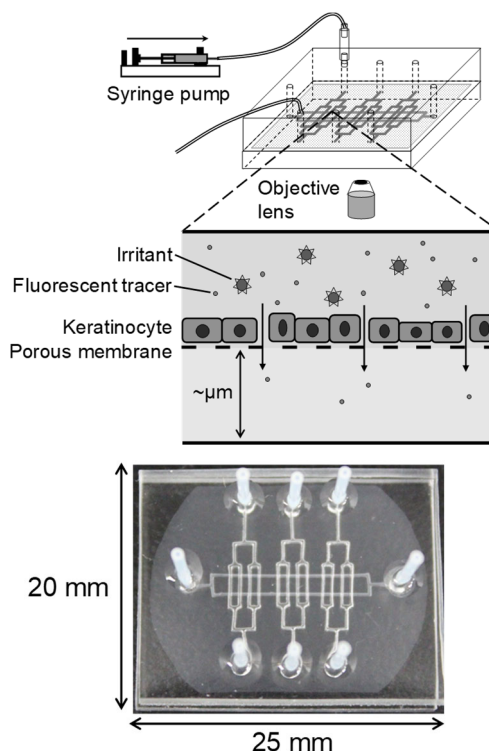
Naoki SASAKI, Chikako KASE, Masaki Chou, Genki NAKAZATO, Kae SATO *Analytical Biochemistry*, 593, 113596 (2020).

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 (2018-2020 年度)**

"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).

"Label-Free Rapid Separation and Enrichment of Bone Marrow-Derived Mesenchymal Stem Cells from a Heterogeneous Cell Mixture Using a Dielectrophoresis Device" Junya Yoshioka, Yu Ohsugi, Toru Yoshitomi, Tomoyuki Yasukawa, Naoki Sasaki, Keitaro Yoshimoto *Sensors*, 18(9), 3007 (2018).

"民生用レーザー加工機を用いる細胞培養マイクロ流体デバイスの作製" 佐々木直樹, 林知美, 井上奈菜子, 大西真寛 *分析化学*, 67(7), 379-386 (2018).

Naoki SASAKI

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

III. 学会発表 (2020 年度)

Simulation of tumor cell extravasation on a photolithography-free microfluidic device

Yuichiro Asaumi and Naoki Sasaki, 24th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 400-401, October 4 - 9, 2020, Virtual

多孔膜垂直配置マイクロ流体デバイス

佐々木直樹、令和2年度分析イノベーション交流会、E-12、2021年2月26日

IV. 卒業研究・学位論文 (2020 年度)

単分散マイクロ液滴内温度相分離の実証

マイクロ流体デバイスを用いたナノ粒子のM2型マクロファージへの取り込み評価

水輸送現象を利用するマイクロ液滴内濃縮

マイクロ流体デバイス上での疑似間質流の形成

マイクロ腫瘍モデルを用いた抗癌ナノ粒子の癌細胞への取り込み評価

マイクロ液滴形成・アレイ化デバイスの開発

V. 担当講義科目 (2020 年度)

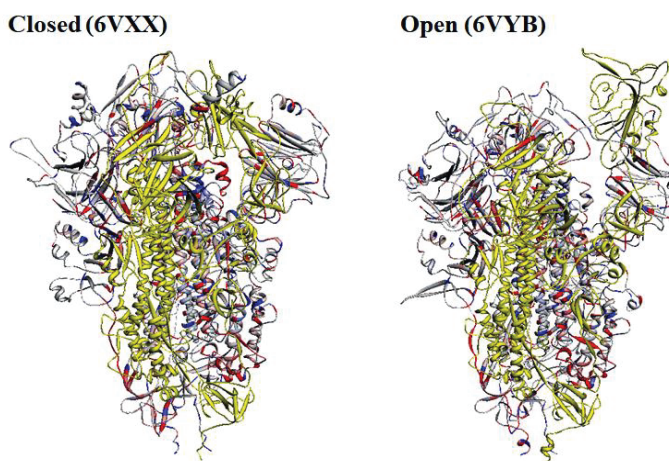
分析化学 1, 化学の最前線, 化学実験 A, 化学実験 B, 化学実験 C, 研究実験 1, 研究実験 2, 分析化学応用特論 1 (大学院)

I. 最近の研究成果

“Interaction analyses of SARS-CoV-2 spike protein based on fragment molecular orbital calculations”

K. Akisawa, R. Hatada, K. Okuwaki, Y. Mochizuki*, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, S. Tanaka, RSC Adv., 11 (2021) 3272-3279.

At the stage of SARS-CoV-2 infection in human cells, the spike protein consisting of three chains, A, B, and C, with a total of 3300 residues plays a key role, and thus its structural property and binding nature of receptor protein to host human cell or neutralizing antibody has attracted considerable interest. Here, we report on interaction analyses of the spike protein in both closed (PDB-ID: 6VXX) and open (6VYB) structures, based on large-scale fragment molecular orbital (FMO) calculations at the level of up to the fourth-order Møller-Plesset perturbation



Visualized IFIE results seen from chain-B of spike protein

with singles, doubles, and quadruples (MP4(SDQ)). Inter-chain interaction energies were evaluated for both structures, and a mutual comparison indicated considerable losses of stabilization energies in the open structure, especially in the receptor binding domain (RBD) of chain-B. The role of charged residues in inter-chain interactions was illuminated as well. By two separate calculations for the RBD complexes with angiotensin-converting enzyme 2 (ACE2) (6M0J) and B38 Fab antibody (7BZ5), it was found that the binding with ACE2 or antibody partially compensated for this stabilization loss of RBD.

“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, S. Tanaka, Appl. Phys. Expr., 14 (2021) 027003-1-5.

A combination of classical molecular dynamics (MD) simulation and ab initio fragment molecular orbital (FMO) calculation was applied to a complex formed between the main protease of the new coronavirus and the inhibitor N3 to calculate interactions within the complex while incorporating structural fluctuations mimicking physiological conditions. Namely, a statistical evaluation of interaction energies between N3 and amino acid residues was performed by processing a thousand of structure samples. It was found that relative importance of each residue is altered by the structural fluctuation. The MD-FMO combination should be promising to simulate protein related systems in a more realistic way.

II. 発表論文リスト (2018-2020 年度)

[Yuji Mochizuki: ORCID = 0000-0002-7310-5183 / <https://researchmap.jp/read0148248> / Google h-index = 39 / <https://www.researchgate.net/profile/Yuji-Mochizuki-2>]

"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*, <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03043>>.

"Fragment Molecular Orbital Based Interaction Analyses on Complexes Between RBD Variants and ACE2", K. Akisawa, R. Hatada, K. Okuwaki, S. Kitahara, Y. Tachino, Y. Mochizuki*, posted on ChemRxiv preprint server, <<https://doi.org/10.26434/chemrxiv.14318459.v1>>.

"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.

"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.

"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.

"Theoretical Analyses on Water Cluster Structures in Polymer Electrolyte Membrane by Using Dissipative Particle Dynamics Simulations with Fragment Molecular Orbital Based Effective Parameters", K. Okuwaki, Y. Mochizuki*, H. Doi, S. Kawada, T. Ozawa, and K. Yasuoka, *RSC Adv.*, 8 (2018) 34582-34595.

"Interaction between a single-stranded DNA and a binding protein viewed by the fragment molecular orbital method", Y. Komeiji, Y. Okiyama, Y. Mochizuki, and K. Fukuzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91

(2018) 1596-1605.

"Accuracy of Dimer-ES Approximation on Fragment Molecular Orbital (FMO) Method", T. Nakano, K. Fukuzawa, Y. Okiyama, C. Watanabe, Y. Komeiji, and Y. Mochizuki, CBI-J., 18 (2018) 119-122.

"A portable code for dissipative particle dynamics (DPD) simulation with additional specific interactions", H. Doi, S. Saitou, K. Okuwaki, T. Naitou, and Y. Mochizuki*, CBI-J., 18 (2018) 70-85.

"RI-MP3 calculations of biomolecules based on the fragment molecular orbital method", T. Ishikawa, K. Sakakura, and Y. Mochizuki, J. Comp. Chem., 39 (2018) 1970-1978.

"Fragment Molecular Orbital Calculations with Implicit Solvent Based on the Poisson-Boltzmann Equation: Implementation and DNA Study", Y. Okiyama, T. Nakano, C. Watanabe, K. Fukuzawa, Y. Mochizuki, and S. Tanaka, J. Phys. Chem. B, 122 (2018) 4457-4471.

"Development of the Fragment Molecular Orbital Method for Calculating Non-local Excitations in Large Molecular Systems", T. Fujita, and Y. Mochizuki, J. Phys. Chem. A, 122 (2018) 3886-3898.

"Application of TensorFlow to recognition of visualized results of fragment molecular orbital (FMO) calculations", S. Saitou, J. Iijima, M. Fujimoto, Y. Mochizuki*, K. Okuwaki, H. Doi, and Y. Komeiji, CBI-J., 18 (2018) 58-69.

"Fragment Molecular Orbital-based Parameterization Procedure for Mesoscopic Structure Prediction of Polymeric Materials", K. Okuwaki, Y. Mochizuki*, H. Doi, and T. Ozawa, J. Phys. Chem. B, 122 (2018) 338-347.

"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., 20 (2021) 142-145.

"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.

"「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) 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", 亙理結香, 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.

"X 線小角散乱と散逸粒子動力学法を用いた脂質膜およびベシクル形成メカニズムの解明", 新庄永治, 奥脇弘次, 土居英男, 望月祐志, 古石誉之, 福澤薫, 米持悦生, J. Comp. Chem. Jpn., 17 (2018) 172-179.

"FMO プログラム ABINIT-MP の OakForest-PACS 上での多層並列化と性能評価", 渡邊啓正, 佐藤伸哉, 坂倉耕太, 齊藤天菜, 望月祐志, J. Comp. Chem. Jpn., 17 (2018) 147-149.

"FMO 計算-粗視化シミュレーション連携手法の開発と応用", 奥脇弘次, 土居英男, 望月祐志, 小沢拓, 泰岡顕治, 福澤薫, J. Comp. Chem. Jpn., 17 (2018) 144-146.

"大学初年度向け化学教育のための Scratch プログラムの開発", 満野仁美, 中川知樹, 土居英男, 望月祐志*, J. Comp. Chem. Jpn., 17 (2018) 111-112.

"FMO 計算によるマルチスケールシミュレーション手法の開発と材料開発への応用" (依頼執筆) 望月祐志*, 奥脇弘次, 土居英男, 小沢拓, マテリアルズ・インフォマティクスを用いた新材料開発へのアプローチ, 第 18 節, 技術情報協会, (2018).

"AI を活用した流体解析シミュレーション技術の開発", 小杉範仁, 近藤修司, 秋永宜伸, 望月祐志, 機械設計, 2018 年 7 月号, 62 (2018) 42-46.

"フラグメント分子軌道(FMO)法を用いた散逸粒子動力学シミュレーションのための有効相互作用パラメータ算出の自動化フレームワーク", 奥脇弘次, 土居英男, 望月祐志, J. Comp. Chem. Jpn. 17 (2018) 102-109.

III. 学会発表 (2020 年度)

"量子コンピュータによる量子化学計算#4 - 高速化 -" (オンライン口頭発表) 加藤拓己, 奥脇弘次, 望月祐志, 杉崎研司, 森野慎也, 湊雄一郎, 応用物理学会秋期年会 2020, 京都, 2020/9/9.

"フラグメント分子軌道法を用いた SARS-CoV-2 スパイクタンパク質の相互作用" (オンライン

口頭発表) 秋澤和輝, 畑田峻, 奥脇弘次, 望月祐志, 福澤薫, 古明地勇人, 田中成典, 応用物理学会秋期年会 2020, 京都, 2020/9/10 (注目講演選定).

"フラグメント分子軌道法と分子動力学法を用いた SARS-CoV-2 メインプロテアーゼ - N3 阻害剤間の相互作用解析" (オンライン口頭発表) 畑田峻, 奥脇弘次, 秋澤和輝, 望月祐志, 半田佑磨, 福澤薫, 古明地勇人, 沖山佳生, 田中成典, 応用物理学会秋期年会 2020, 京都, 2020/9/10.

"FMO-DPD シミュレーションによる脂質二重膜、ナノ粒子の詳細解析" (オンライン口頭発表) 奥脇弘次, 新庄永治, 西田瑠花, 氏家かれん, 望月祐志, 福澤 薫, 米持悦生, 田中浩揮, 秋田英万, 応用物理学会秋期年会 2020, 京都, 2020/9/10.

"FMO-DPD 連携シミュレーションによる脂質ナノ粒子、タンパク質の構造解析" (オンライン口頭発表) 奥脇弘次, 西田瑠花, 氏家かれん, 望月祐志, 福澤薫, 米持悦生, 田中浩揮, 秋田英万, 第 69 回高分子討論会, 盛岡, 2020/9/17.

"フラグメント分子軌道法による動的相互作用解析を用いた SARS-CoV-2 メインプロテアーゼと既存薬との結合性予測" (オンライン口頭発表/録画) 半田佑磨, 川嶋裕介, 畑田峻, 奥脇弘次, 秋澤和輝, 望月祐志, 古明地勇人, 田中成典, 古石誉之, 福澤薫, 米持悦生, 日本薬学会 2020 関東支部大会, 東京, 2020/9/19.

"Interaction analyses on SARS-CoV-2 spike proteins by using fragment molecular orbital method" (Online Oral) K. Akisawa, R. Hatada, K. Okuwaki, Y. Mochizuki, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, S. Tanaka, CBI conference 2020, Tokyo, 2019/10/30.

"Interaction analyses between SARS-CoV-2 main protease and inhibitor N3 by using fragment molecular orbital method and molecular dynamics simulation" (Online Oral) R. Hatada, K. Okuwaki, K. Akisawa, Y. Mochizuki, Yuma Handa, K. Fukuzawa, Y. Komeiji, Y. Okiyama, and S. Tanaka, CBI conference 2020, Tokyo, 2019/10/30.

"Development of multiscale FMO-DPD simulations for molecular design" (Online Oral) K. Okuwaki, E. Shinsho, R. Nishida, K. Fukuzawa, and Y. Mochizuki, CBI conference 2020, Tokyo, 2019/10/30.

"Development status of ABINIT-MP program in 2020" (Online Oral) Y. Mochizuki, K. Sakakura, H. Watanabe, K. Okuwaki, K. Kato, N. Watanabe, Y. Okiyama, K. Fukuzawa, T. Nakano, CBI conference 2020, Tokyo, 2019/10/30.

"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" (オンライン口頭発表) 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, 日本コンピュータ化学会 2020 年秋季年会, 鹿児島, 2020/11/6.

"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" (オンライン口頭発表) 秋澤和輝, 畑田峻, 奥脇弘次, 望月祐志, 福澤薫, 古明地勇人, 田中成典, 日本コンピュータ化学会 2020 年秋季年会, 鹿児島, 2020/11/7.

"新型コロナウイルスのメインプロテアーゼと阻害剤 N3 の複合体に関する FMO 相互作用解析" (オンライン口頭発表) 畑田峻, 奥脇弘次, 秋澤和輝, 望月祐志, 半田佑磨, 福澤薫, 古明地勇人, 沖山佳生, 田中成典, 日本コンピュータ化学会 2020 年秋季年会, 鹿児島, 2020/11/7.

"FMO プログラム ABINIT-MP の整備状況 2020" (オンライン口頭発表) 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, 日本コンピュータ化学会 2020 年秋季年会, 鹿児島, 2020/11/7.

"コンピュータ化学の広がり" (オンライン招待講演: 2019 年学会賞受賞) 望月祐志*, 日本コンピュータ化学会 2020 年秋季年会, 2020/11/7.

"タンパク質のアミノ酸残基間の IFIE に関する機械学習" (オンライン口頭発表) 畑田峻, 八幡研一郎, 藤本真悠, 奥脇弘次, 田中成典, 古明地勇人, 福澤薫, 望月祐志, 第 48 回構造活性関連シンポジウム, 東京, 2020/12/10.

"FMO-DPD 連携による脂質ナノ粒子、ペプチドのマルチスケールシミュレーション" (オンラインポスター発表) 奥脇弘次, 西田瑠花, 氏家かれん, 土屋裕大朗, 望月 祐志, 福澤薫, 田中浩揮, 秋田英万, 分子シミュレーション討論会, 2020/12/15.

"フラグメント分子軌道法による SARS-CoV-2 Mpro と阻害剤の相互作用解析" (オンライン口頭発表) 川嶋裕介, 半田佑磨, 奥脇弘次, 望月祐志, 古明地勇人, 田中成典, 渡邊千鶴, 本間光貴, 福澤薫, 第 48 回構造活性関連シンポジウム, 東京, 2020/12/10.

"Ab initio calculation based multiscale simulation for fuel-cell membrane" (Oral/recorded, online) K. Okuwaki, Y. Mochizuki, N. Shikazono, and S. Yoshimura, 14th World Congress in Computational Mechanics (WCCM) ECCOMAS Congress 2020, Paris, 2021/1/11-15.

"新型コロナウイルスの関連タンパク質に関するフラグメント分子軌道計算による解析事例" (オンライン口頭: 招待) 望月祐志*, 近畿化学協会コンピュータ化学部会, 2021/3/23.

"量子コンピュータによる量子化学計算#5 -第 2 周期原子を含む系-" (オンライン口頭発表) 加藤拓己, 奥脇弘次, 望月祐志, 杉崎研司, 湊雄一郎, 応用物理学会春期年会 2021, 相模原, 2021/3/16.

"フラグメント分子軌道法に基づく静電相互作用解析法の開発と SARS-CoV-2 スパイクタンパク質への応用" (オンライン口頭発表) 石川岳志, 大園紘貴, 小原弘樹, 秋澤和輝, 畑田峻, 奥脇弘次, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2021, 相模原, 2021/3/17.

"テンソル分解を用いたタンパク-リガンド間相互作用の時系列解析" (オンライン口頭発表) 畑田峻, 藤田駿明, 奥脇弘次, 福澤薫, 古明地勇人, 田中成典, 望月祐志, 応用物理学会春期年会 2021, 相模原, 2021/3/18.

"フラグメント分子軌道計算を用いた SARS-CoV-2 スパイクタンパク質内部の相互作用解析" (オンライン口頭発表) 秋澤和輝, 畑田峻, 奥脇弘次, 望月祐志, 古明地勇人, 応用物理学会春期年会 2021, 相模原, 2021/3/18.

"分子動力学計算と FMO 計算を用いた SARS-CoV-2 メインプロテアーゼと既存薬との結合性予測" (オンライン口頭発表) 半田佑磨, 川嶋裕介, 畑田 峻, 奥脇弘次, 望月祐志, 古明地勇人, 田中成典, 本間光貴, 古石誉之, 福澤薫, 米持悦生, 日本薬学会, 広島, 2021/3/27.

"分子シミュレーションによる ssPalm/コレステロール混合系脂質ナノ粒子の構造解析" (オンラインポスター発表) 氏家かれん, 西田瑠花, 奥脇弘次, 土屋裕大朗, 福澤薫, 望月祐志, 田中浩揮, 秋田英万, 米持悦生, 日本薬学会, 広島, 2021/3/28.

IV. 卒業研究・学位論文 (2020 年度)

2020 年度は 4 年次生の 8 名が

- RPA と Git の研究活動への適用可能性の検討
- 学術論文アブストラクトの自動取得ツールの開発
- 学術論文アブストラクトを対象としたテキストマイニング環境の整備
- タンパク質-リガンド間相互作用エネルギー評価の効率化
- FMO 計算におけるポアソンボルツマン型水和モデルの影響評価
- FMO 計算における sp^3 および sp^2 分割手法の精度検討
- FMO 計算によるスパイクタンパク質の相互作用解析
- DPD シミュレーションによるタイヤゴム素材のメゾスケール解析

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 2 名が

- FMO 計算とデータ解析手法の連携
- 深層学習と位相的データ解析による科学情報解析ツールの開発と検証

で課程修了されました。研究内容が多岐に渡っていることにお気づきになると思います。

V. 担当講義科目 (2020 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、化学実験 C、研究実験 1、研究実験 2、物理化学特論 1、物理化学応用特論 4

VI. その他

望月研究室では、活動の柱としてフラグメント分子軌道(FMO)法の研究開発と先進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。特に、2020 年度はスパコン「富岳」を使い、新型コロナウイルスの関連タンパク質の大規模計算を展開し、論文や学会で成果を公開しました。「富岳」での計算ジョブの投入と回収は望月、それに助教の奥脇弘次さんで行いましたが、解析作業では畑田峻君(2020 年度に M2 修了)や秋澤和輝君(現 M1)が大活躍してくれました。変異株に関する解析結果については、2021 年 4 月 28 日に理研 R-CCS 主催の記者勉強会で発表したのですが、新聞(日経、朝日、産経、毎日)と TV(テレ朝、NHK)で取り上げていただきました(上図参照)。

長年携わってきた FMO 法に関する書籍を Springer から代表編者として出版できたのも、2020 年度の研究活動の中ではよい成果と思っています(右図)。

最後に、2020 年度は、2015 年度から始めていた機械学習やデータ科学系の本格的な応用が進んだことを記します。「富岳」を使った新型コロナウイルスの FMO 計算では、分子動力学(MD)シミュレーションによって生成された千オーダーの構造サンプルの結果を扱う必要がありましたが、スクリプト処理だけでなく、主成分分析や特異値分解によって重要な構造を自動的に抽出する試みもしています。また、タンパク質のアミノ酸残基間の相互作用エネルギーも機械学習終了後には(FMO 計算無しで)決定係数 0.9 以上の精度で予測することもできています(サロゲートモデルの構築)。2021 年度はさらに、こうした情報化学的な要素が進むと思っています。

変異株「細胞に結びつく力が強い」 スパコン富岳で分析

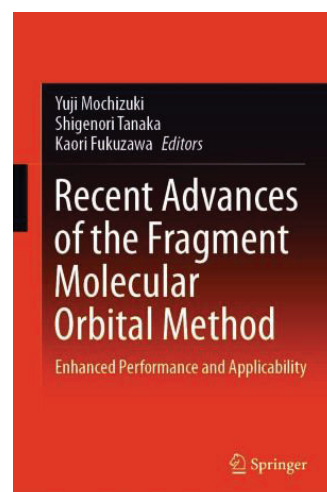
4/28(水) 18:22 配信 62



新型コロナウイルス英国株(下)と、ヒトの細胞のたんぱく質の結合部分の構造。通常の株と比べ、変異した部分が強い相互作用をもたらしている=立教大学の望月祐志研究室提供

新型コロナウイルスの変異ウイルス(変異株)について、立教大学などのチームが理化学研究所のスーパーコンピュータ「富岳」を使って分析した。現在、関西などで流行している英国型の変異株は、ヒトの細胞に結びつく力が通常のウイルスより約3%高いと推定された。結合力の強さが感染のしやすさと同じではないが、関係があると考えられるという。

【写真】新型コロナウイルス南アフリカ株(右下)とヒトの細胞の結合部分の構造。変異によって、細胞とよく結びつく部分が変化している=立教大学の望月祐志研究室提供

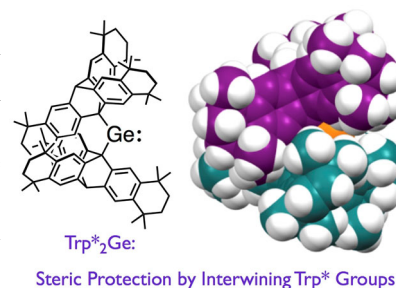


I. 最近の研究成果

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)

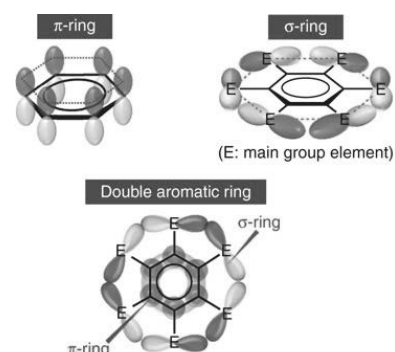
Dialkylgermylene, Trp^*_2Ge : (Trp^* : a peripherally extended sterically demanding alkyl group based on the triptycene (Trp) framework), was obtained from the reaction of Trp^*Li with $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$. An X-ray diffraction analysis of single crystals of Trp^*_2Ge : revealed that 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.



Double Aromaticity Arising From σ - and π -Rings

Furukawa, S.; Fujita, M.; Kanatomi, Y.; Minoura, M.; Hatanaka, M.; Morokuma, K.; Ishimura, K.; Saito, M.
Communications Chemistry, **2018**, Article Number 60, 1-7

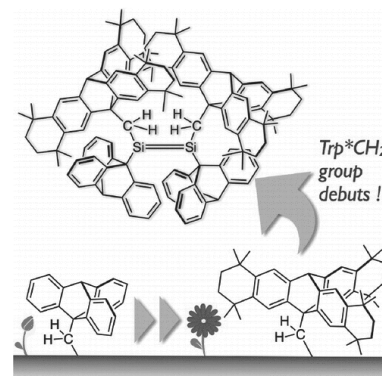
Aromaticity has been a central concept in chemistry since the discovery of benzene in the 19th century and has impacted the science of delocalized π -electron systems. The aromaticity of conventional aromatic compounds usually originates from electron delocalization through a single ring that consists of π -symmetric orbitals. Although double aromaticity, i.e. aromaticity composed of two circularly delocalized orbitals, has been theoretically predicted for over 20 years, the double aromaticity of a bench-stable compound is not well explored by experiment. Here we report the synthesis and isolation of the dication of hexakis(phenylselenenyl)benzene, as well as its double aromaticity based on structural, energetic, and magnetic criteria. In this dication, cyclic σ -symmetric and π -symmetric delocalized orbitals are formally occupied by ten and six electrons, respectively, and the aromaticity thus follows the $4n+2$ ($n=1, 2, \dots$) electron Hückel rule, regardless of the σ -orbital or π -orbital symmetry.



The Synthesis of a Novel Bulky Primary Alkyl Group and Its Application Toward the Kinetic Stabilization of a Tetraalkyldisilene

Yukimoto, M.; Minoura, M.
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2018**, 91, 585-587.

A novel, peripherally extended sterically demanding primary alkyl group based on the triptycene (Trp) framework, Trp^*CH_2 , was designed and synthesized via a convenient one-pot reaction using the Friedel-Crafts alkylation of the corresponding TrpCH_2 precursor. The introduction of the Trp^*CH_2 groups onto a $\text{Si}=\text{Si}$ double bond allowed isolating the first stable tetraalkyldisilene that contains primary alkyl groups.



II. 発表論文リスト (2018-2020 年度)

“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**, (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, 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, 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, 1102-1106, (DOI: 10.1002/ajoc.20190019)

“Systematic Synthesis and Crystal Structures of Tetraaryltellurium Compounds $\text{Ar}_4\text{Te(IV)}$ ” Kobayashi, S.; Sugamata, K.; Minoura, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 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, 352-355, (DOI: 10.1002/ajoc.20190008)

“Double Aromaticity Arising from σ - and π -rings” Furukawa, S.; Fujita, M.; Kanatomi, Y.; Minoura, M.; Hatanaka, M.; Morokuma, K.; Ishimura, K.; Saito, M. *Communications Chemistry*, **2018**, 1, Article Number 60, 1-7, (DOI: 10.1038/s42004-018-0057-4)

“ β -Functionalization of 5,15- Diazaporphyrins with Phosphorus, Oxygen, and Sulfur- containing substituents” Sugai, T.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, 8, 1264-1266, (DOI: 10.1246/bcsj.20180123)

“Group 2 Metal Bis(arenecarbochalcogenoate)(crown ether) Complexes: Isolation and Structural Analysis” Tatematsu, Y.; Kato, S.; Nakata, N.; Ebihara, M.; Niyomura, O.; Sugamata, K.; Yukimoto, M.; Minoura, M. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 9787-9794, (DOI: 10.1039/c8dt01959b)

“The Synthesis of a Novel Bulky Primary Alkyl Group and Its Application Toward the Kinetic Stabilization of a Tetraalkyldisilene” Yukimoto, M.; Minoura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, 91, 585-587, (DOI:10.1246/bcsj.20170422)

“Synthesis of a Peripherally Extended Triptycyl Group as an Aliphatic Steric Protection Group and Its Application to the Kinetic Stabilization of an Aliphatic Sulfenic Acid” Yukimoto, M.; Nishino, R.; Suzuki, F.; Ishihara, M.; Sugamata, K.; Minoura, M. *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 425-428, (DOI: 10.1246/cl.171230)

“Heterobimetallic Triple-decker Complexes Derived from A Dianionic Aromatic Stannole Ligand” Saito, M.; Matsunaga, N.; Hamada, J.; Furukawa, S.; Minoura, M.; Wegner, S.; Barthel, J.; Janiak, C. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 8892-8896 (DOI: 10.1039/c8dt01455h)

“Regioselective Functionalization at the 7-Position of 1,2,3-Triphenylbenzo[b]phosphole Oxide via P=O-Directed Lithiation” Wakatsuki, A.; Yukimoto, M.; Minoura, M.; Fujii, K.; Kimura, Y.; Matano, Y. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 7123-7127, (DOI: 10.1039/c8dt01503a)

“Direct and Regioselective Amination of β -Unsubstituted 5,15-Diazaporphyrins with Amines: A Convenient Route to Near-Infrared-Responsive Diazaporphyrin Sensitizers” Omomo, S.; Sugai, T.; Minoura, M.; Nakano, H.; Matano, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 3797-3800, (DOI:10.1002/anie. 201800471)

“Hydrolysis of Phosphonothioates with a Binaphthyl Group: P-Stereogenic O-Binaphthyl Phosphonothioic Acids and Their Use as Optically Active Ligands and Chiral Discriminating Agents” Kuwabara, K.; Maekawa, Y.; Murai, T.; Minoura, M. *Org. Lett.*, **2018**, 20, 1375-1379, (DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00147)

III. 学会発表 (2020年度)

- 1) “拡張トリプチシル骨格を有するジメタロジシレンの合成と反応” 西野龍平・箕浦真生, 第24回ケイ素化学協会シンポジウム(口頭発表, 2A), (オンライン) 2020年11月6日
- 2) “新規シリルカルベン金錯体の発生と構造” 浦尾有紀子・菅又功・箕浦真生, 第24回ケイ素化学協会シンポジウム(口頭発表, 11A), (オンライン) 2020年11月6日
- 3) “累積多重結合の中心にセレン (IV) を有する化合物の合成と性質” 浦尾有紀子・菅又功・箕浦真生, 生命金属に関する合同年会(口頭発表, O1-8), (オンライン) 2020年11月6-7日
- 4) “拡張トリプチシル基を有するジシレン・ジゲルメンジアニオン種の合成” 西野龍平・箕浦真生, 第47回有機典型元素化学討論会(口頭発表, O-21), (オンライン) 2020年12月4日
- 5) “拡張トリプチシル基を有する安定なスタンニレンの合成と反応” 長谷川晃央・西野龍平・箕浦真生, 第47回有機典型元素化学討論会(ポスター発表, P-29), (オンライン) 2020年12月4日
- 6) “テルルを中心とするヘテロアレン型分子bis(methylene)- λ^4 -tellaneの合成と構造” 浦尾有紀子・菅又功・箕浦真生, 第47回有機典型元素化学討論会(ポスター発表, P-74), (オンライン) 2020年12月4日
- 7) “ナフタレンジイミドを導入したらせん型チエノアセンの開発と高電子移動度を示す有機トランジ

スタへの応用” 中野 正浩・大塚 信彦・中川 采恵・Md. Shahiduzzaman・辛川 誠・當摩 哲也・箕浦真生, 第68回応用物理学会春季学術講演会(ポスター発表, P04-5), (オンライン) 2021年3月18日

- 8) “含テルルヘテロアレン型分子 $R_2C=Te=CR_2$ の反応性” 浦尾有紀子・菅又功・箕浦真生, 第101春季年会(口頭発表, A11-1am-01), (オンライン) 2021年3月19日
- 9) “拡張トリプチシル基を有する安定なジアルキルスタンニレンの酸化反応” 長谷川晃央・西野龍平・箕浦真生, 第101春季年会(口頭発表, A10-1am-15), (オンライン) 2021年3月19日
- 10) “拡張トリプチシル基を有する安定なゲルマノンの合成” 若狭優惟・西野龍平・鈴木文陽・箕浦真生, 第101春季年会(口頭発表, A10-1am-16), (オンライン) 2021年3月19日
- 11) “トリプチセンヘキサカルボン酸を用いた新規水素結合性有機構造体の構造と性質” 菅又功・飯濱照幸・箕浦真生, 第101春季年会(口頭発表, A08-1pm-11), (オンライン) 2021年3月19日
- 12) “2,3,6,7,12,13-ヘキサメチルトリプチシル基を有するケイ素化合物の合成と反応” 寺床優花・西野龍平・箕浦真生, 第101春季年会(ポスター発表, P03-2pm-20), (オンライン) 2021年3月20日
- 13) “拡張トリプチシル基を有するジポタシオジシレンおよびジゲルメンの合成と反応” 西野龍平・箕浦真生, 第101春季年会(口頭発表, A10-3pm-07), (オンライン) 2021年3月21日
- 14) “ターフェニル型有機配位子を用いた新規金属有機構造体の合成とガス吸着特性” 小林 翔・菅又功・飯濱照幸・箕浦真生, 第101春季年会(口頭発表, A07-3vn-10), (オンライン) 2021年3月21日

IV. 卒業研究・学位論文

高周期16族元素を中心とする新規ヘテロアレン型分子の合成と性質解明
拡張トリプチシル基を有する安定なスタンニレンの合成
かさ高い置換基を有する*N*-ヘテロ環状カルベン誘導体の構造解析
ポリイミドへの変換を指向したリンを有する新規芳香族モノマーの合成
かさ高いケイ素置換基を有する2-チアフェナレンの合成検討
拡張トリプチシル基を有するプロモシリレン類の合成

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

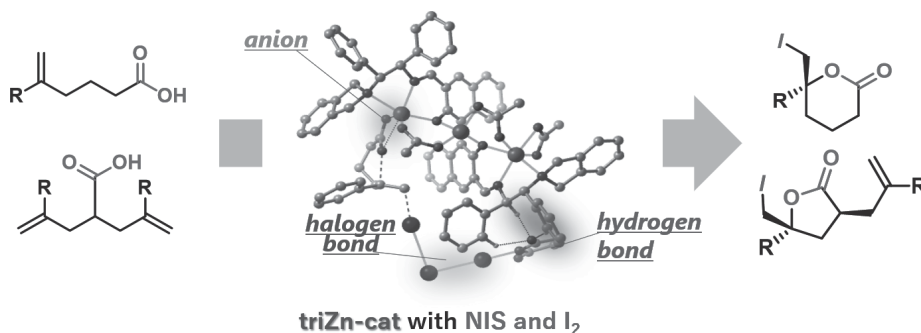
- ・文部科学省、技術審査委員 (科学技術学術政策局)
- ・文部科学省、事業企画評価委員
- ・日本学術振興会、事業委員
- ・国立青少年教育振興機構、事業委員
- ・東京都教育委員会、理科教育・探求審査委員
- ・日本化学会、*Bull. Chem. Soc. Jpn.* Associate Editor (有機化学・編集委員)
- ・日本化学会、*Chem. Lett.* Associate Editor (有機化学・編集委員)

L 最近の研究成果

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.

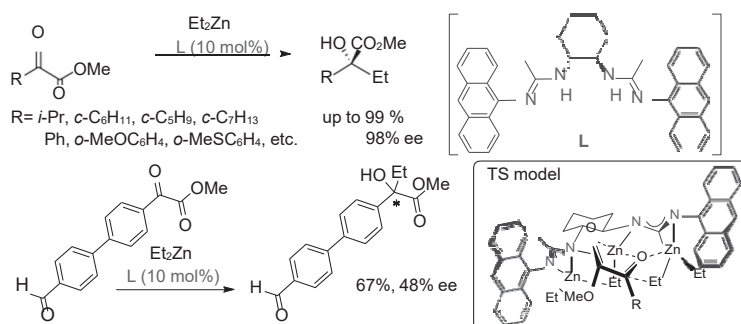
Cooperative activation using halogen bonding and hydrogen bonding is described in metal-catalyzed asymmetric halolactonization. The $\text{Zn}_3(\text{OAc})_4$ -3,3'-bis(aminoimino)binaphthoxide (**tri-Zn**) complex catalyzes both asymmetric iodolactonization and bromolactonization. Carboxylic acid substrates are converted to zinc-carboxylates on the **tri-Zn** complex, and the *N*-halosuccinimide (*N*-bromosuccinimide (NBS) or *N*-iodosuccinimide (NIS)) is activated by hydrogen bonding with the diamine unit of the chiral ligand. Halolactonization is significantly enhanced by the addition of catalytic I_2 . DFT calculations revealed that a catalytic amount of I_2 mediates the alkene portion of the substrates and NIS to realize highly enantioselective iodolactonization. The **tri-Zn**-catalyst activates both sides of the carboxylic acid and alkene moiety, so that asymmetric 5-membered iodolactonization of prochiral diallyl acetic acids proceeded to afford the chiral γ -butyrolactones. In the total description of the catalytic cycle, iodolactonization using the NIS- I_2 complex proceeds with the regeneration of I_2 , which enables the catalytic use of I_2 . *The actual iodination reagent is I_2 and not NIS.*



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.



ORCID: 0000-0001-7978-620X

II. 発表論文リスト (2018-2020 年度)

1. "Synthesis of 2,6,7-Trisubstituted Prenylated indole" Shiozawa, M.; Iida, K.; Odagi, M.; Yamanaka, M.; Nagasawa, K.* *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7276-7280.
2. "Asymmetric Epoxidation of 1,4-Naphthoquinones Catalyzed by Guanidine-Urea Bifunctional Organocatalyst" Kawaguchi, M.; Nakano, K.; Hosoya, K.; Orihara, T.; Yamanaka, M.; Odagi, M.; Nagasawa, K.* *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2811-2815.
3. "Chiral Magnesium Bisphosphate-Catalyzed Asymmetric Double C(sp³)-H Bond Functionalization Based on Sequential Hydride Shift/Cyclization Process" Mori, K.*; Isogai, R.; Kamei, Y.; Yamanaka, M.; Akiyama, T.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6203-6207.
4. "Construction of 1,3-Dithio-Substituted Tetralins by [1,5]-Alkylthio Group Transfer Mediated Skeletal Rearrangement" Hisano, N.; Kamei, Y.; Kansaku, Y.; Yamanaka, M.*; Mori, K.* *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4223-4226.
5. "Enantioselective Electrophilic Cyanation of Boron Enolates: Scope and Mechanistic Studies" Nagata, T.; Tamaki, A.; Kiyokawa, K.*; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.*; Minakata, S.* *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17027-17032. (Selected to "Hot Paper" Highlighted as an inside cover picture)
6. "Design of Chiral Bifunctional Dialkyl Sulfide Catalysts for Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Bromolactonization" Nishiyori, R.; Tsuchihashi, A.; Mochizuki, A.; Kaneko, K.; Yamanaka, M.*; Shirakawa, S.* *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16747-16752. (Selected to "Hot Paper")
7. "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.
8. "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.
9. "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.
10. "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.
11. "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.
12. "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.
13. "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.
14. "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.
15. "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.

16. “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, 6903-6909.
17. “Modular Synthesis of Carbon-Substituted Furoxans via Radical Addition Pathway. Useful Tool for Transformation of Aliphatic Carboxylic Acids Based on "Build-and-Scrap" Strategy” Matsubara, R.; Kim, H.; Sakaguchi, T.; Xie, W.; Zhao, X.; Nagoshi, Y.; Wang, C.; Tateiwa, M.; Ando, A.; Hayashi, M.; Yamanaka, M.; Tsuneda, T. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1182-1187.
18. “Mechanism and Origin of Stereoselectivity in Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Aldol-Type Reactions of Azlactones with Vinyl Ethers” Kanomata, K.; Nagasawa, Y.; Shibata, Y.; Yamanaka, M.*; Egawa, F.; Kikuchi, J.; Terada, M.* *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 3364-3372.
19. “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.
20. “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.
21. “Chiral bifunctional sulfide-catalyzed asymmetric bromoaminocyclizations” Nakamura, T.; Okuno, K.; Kaneko, K.; Yamanaka, M.*; Shirakawa, S.* *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 3367-3373.
22. “Cobalt-Catalyzed Intramolecular Hydroacylation Involving Cyclopropane Cleavage” Yang, J.; Mori, Y.; Yamanaka, M.*; Yoshikai, N.* *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 8302-8307.
23. “Catalytic Asymmetric Iodoesterification of Simple Alkenes” Arai, T.*; Horigane, K.; Suzuki, T.; Itoh, R.; Yamanaka, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 12680-12683.
24. “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.
25. “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.
26. “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.
27. “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.

III. 学会発表 (2020 年度)

- 1 “金属-ビス-2-アミノチアゾリン触媒を用いたニトロシと β , γ -不飽和 α -ケトエステルの不斉1,3-双極子付加環化反応の開発” 宇野慎之介、堤亮祐、山中正浩、日本化学会第101春季年会、2021年3月
- 2 “基質認識型キラルビピリジン配位子を用いた α , β -不飽和カルボニル化合物に対する不斉ホウ素化反応の開発” 堤亮祐、田口りか、星光太、山中 正浩、日本化学会第101春季年会、2021年3月
- 3 “新規キラルビスグアニジン触媒を用いたスルホンアミドの不斉ブromo環化反応の開発” 本山健瑠、堤亮祐、山中 正浩、日本化学会第101春季年会、2021年3月
- 4 “五配位ホスホラン中間体を経るアルキンの触媒的カルボフルオロ化反応” 藤本隼斗、兒玉拓也、山中正浩、鳶巢守、日本化学会第101春季年会、2021年3月

IV. 卒業研究・学位論文（2020 年度）

カルボン酸-チオウレア触媒による不斉Oxa-Pictet-Spengler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1,4-付加反応の遷移状態探索

柔軟なウレアビピリジン配位子合成における反応条件の最適化

基質認識型キラルビピリジン配位子の構造多様性の拡張

二核Ni触媒による不斉Diels-Alder反応における立体制御機構の解明

グアニジン-ビスチオウレア触媒を用いた不斉aza-Friedel-Crafts反応における遷移状態構造の探索

ビピリジン-ウレア配位子を用いた不斉ボリル化反応の理論的研究

キラルビスグアニジン触媒を用いたスルホンアミドの不斉ブロモアミノ化反応

キラルなビピリジン-ウレア配位子を用いたアルコールの不斉空気酸化反応

Gaussianを用いた「遷移状態の求め方・反応解析」に関する教本の作成

遷移金属触媒反応における反応機構及び立体制御機構に関する理論的研究（修士論文）

亜鉛ビスアミジナート触媒を用いた三成分連結型不斉付加反応の開発（修士論文）

新規ビピリジン-ウレア配位子を用いた不斉ホウ素化反応の開発（修士論文）

柔軟なキラル側鎖を有する新規不斉金属触媒の開発：円二色性の応答性を活用した触媒の設計（修士論文）

γ, γ' -二置換 β, γ' -不飽和 α -ケトエステルに対するインドールの触媒的不斉Friedel-Crafts反応（修士論文）

V. 担当講義科目（2020 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（理学部共通科目）、自然科学の探究（全学共通科目）

VI. その他

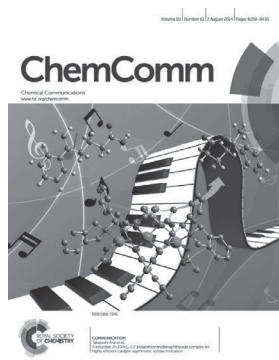
助成金等（継続課題）

- ・ 基盤研究（B）（特設領域：遷移状態制御、研究代表者、2017～2019 年度）
「理論計算が先導する遷移状態制御に基づく多様性指向型触媒・反応開発」
- ・ 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」
- ・ 基盤研究（C）（研究代表者、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」

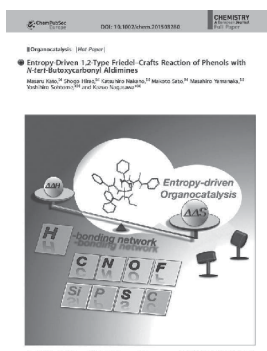
受賞等

- ・ 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

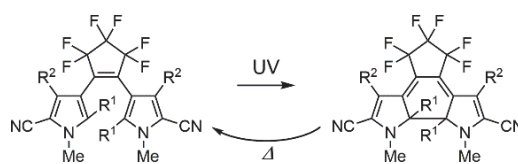
L 最近の研究成果

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

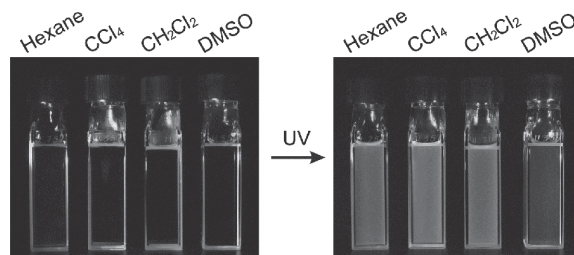
Diarylethene derivatives having benzothiophene *S,S*-dioxide groups undergo turn-on mode fluorescence photoswitching. For the practical application to super-resolution fluorescence microscopy, photoswitchable fluorescent molecules are desired to be resistant against photodegradation. Here we synthesized 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 (UV) irradiation. Such highly fatigue-resistant fluorescent diarylethenes are useful for super-resolution fluorescence imaging or single-molecule fluorescence tracking.

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

Although diarylethene derivatives are considered to undergo thermally irreversible photochromic reactions, this is not always the case. Here, we report on thermally reversible photochromic diarylethenes having pyrrole-2-carbonitrile aryl groups. The thermal stability of the coloured closed-ring isomer of 1,2-bis(2-alkyl-5-cyano-1-methyl-3-pyrrolyl)perfluorocyclopentene was found to depend on alkyl substituents at the 2- and 2'-positions. The closed-ring isomer of the ethyl-substituted derivative thermally returned back to the open-ring isomer much faster than that of the methyl-substituted derivative. The difference in the thermal stability was well explained by the ground state energy difference between open- and closed-ring isomers. Excellent fatigue resistance and appropriate thermal fading rates were observed for the derivative having cyano substituents at the 5- and 5'-positions and methyl substituents at the 2-, 2'-, 4- and 4'-positions. The UV-irradiated colouration and thermal decolouration cycle can be repeated more than 103 times.

**A turn-on mode fluorescent diarylethene: Solvatochromism of fluorescence**Morimoto, M.; Takagi, Y.; Hioki, K.; Nagasaka, T.; Sotome, H.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Irie, M. *Dyes Pigm.* **2018**, *153*, 144-149.

A turn-on mode photoswitchable fluorescent diarylethene derivative underwent a cyclization reaction upon irradiation with ultraviolet (UV) light to form fluorescent closed-ring isomer. The closed-ring isomer dramatically changed the fluorescent color in response to solvent polarity, such as green in hexane, yellow in CCl_4 , orange in CH_2Cl_2 , and red in DMSO, and showed high fluorescence quantum yields of 0.6–0.8 in these solvents. The fluorescent solvatochromism is ascribed to the intramolecular charge-transfer character of the closed-ring isomer, which consists of electron-donating thiophene rings at both ends and central electron-accepting benzothiophene 1,1-dioxide groups. Such a solvatochromic fluorophore with photoswitching ability can find potential applications in super-resolution fluorescence imaging of microscopic polarity in biological cells and materials.



II. 発表論文リスト (2018-2020 年度)

“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.; Andreasson, 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.

“Photosensitive 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.

“Mesoscopic motion of optically trapped particle synchronized with photochromic reactions of diarylethene derivatives” Ito, S.; Mitsuishi, M.; Setoura, K.; Tamura, M.; Iida, T.; Morimoto, M.; Irie, M.; Miyasaka, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2659-2664.

“The photoregulation of a mechanochemical polymer scission” Kida, J.; Imato, K.; Goseki, R.; Aoki, D.; Morimoto, M.; Otsuka, H. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3504.

“A turn-on mode fluorescent diarylethene: Solvatochromism of fluorescence” Morimoto, M.; Takagi, Y.; Hioki, K.; Nagasaka, T.; Sotome, H.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Irie, M. *Dyes Pigm.* **2018**, *153*, 144-149.

“Photoswitchable turn-on mode fluorescent diarylethenes: strategies for controlling the switching response” Irie, M.; Morimoto, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 237-250.

Masakazu MORIMOTO

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

III. 学会発表 (2020 年度)

プロトン応答機能を有する蛍光スイッチングジアリールエテン

石関彩夏・森本正和・入江正浩・重田育照・宮武健治, 第14回物性科学領域横断研究会, オンライン開催, 2020年12月4-5日, 口頭発表

IV. 卒業研究・学位論文 (2020 年度)

ジアリールエテンを骨格とする光スイッチ型金属イオン蛍光プローブの合成

逆Diels-Alder反応により活性化する蛍光スイッチングメカノフォアの合成

反応点にかさ高い第一級アルキル基を有するジアリールエテンの合成

高分子膜中でのジアリールエテンの蛍光スイッチング

水素結合ネットワークを有するジアリールエテン分子結晶の構築

カチオン性水素結合一次元鎖と光応答性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の光反応量子収率に対する反応点アルキル基の効果

蛍光性ジアリールエテンヘテロダイマーの合成

ジオキサゾリルエテンを用いた蛍光性メカノフォアの合成 (修士論文)

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置換基の効果 (修士論文)

プロトン応答機能を有する蛍光スイッチングジアリールエテンの創出 (修士論文)

V. 担当講義科目 (2020 年度)

有機化学入門, 有機化学3, 有機構造決定法, 化学の最前線, 基礎化学実験, 化学実験C, 研究実験1, 研究実験2, 有機化学特論1 (大学院), 有機化学特論3 (大学院), 化学と自然 (全学共通科目), 自然科学の探究 (全額共通科目)

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 (2020 年度)

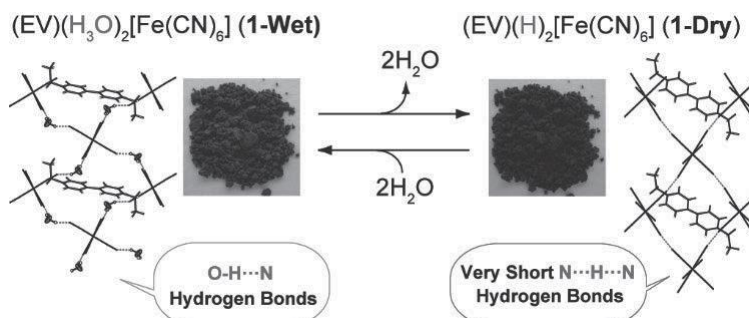
分析化学 3、基礎化学実験、化学実験 A、化学の最前線、化学ゼミナール、自然科学の探求、化学実験 (生)、化学実験 (物)、研究実験 1、研究実験 2、輪講、卒業研究、立教ゼミナール、立教ゼミナール5、

I. 最近の研究成果

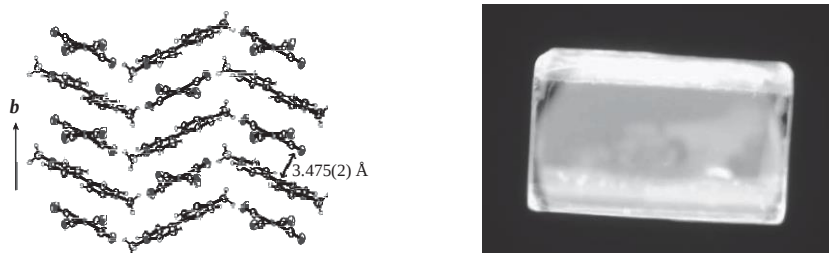
ORCID: 0000-0003-1022-430X

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, $(\text{EV})(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**1-Wet**, EV^{2+} : 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 $(\text{EV})(\text{H})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ anions in the crystal. The isolated protons are trapped between the nitrogen atoms of cyanido ligands to form very short $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ 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 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ interaction.



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

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

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

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

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

pH-dependent color changes of innocent diamineplatinum(II) complex, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{L})_2]\text{Cl}_2$ ($[\text{1}]\text{Cl}_2$), where H_2L is *o*-phenylenediamine, and pH-dependent redox of non-innocent diimineplatinum(II) complexes, $[\text{Pt}(\text{L})_2]$ (2) and $[\{\text{Pt}(\text{L})_2\}_2]\text{Cl}_2$ ($[\text{2}_2]\text{Cl}_2$), where L is *o*-semibenzoquinonediimine monoanion or neutral *o*-benzoquinonediimine, have been investigated by Vis-NIR spectroscopy and cyclic voltammetry in solutions of various pH. The crystals of $[\text{1}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{2}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been also characterized by X-ray crystallography. $[\text{1}]\text{Cl}_2$ in aqueous solution changes from colorless either to purple or to yellow-green depending on the pH of the solution. The purple solution gave a neutral complex **2** and the yellow-green solution yielded $[\text{2}_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In the latter complex, the monocation, $[\text{2}]^+$ dimerizes forming a weak Pt–Pt bond [3.0109(4) Å] with no bridging ligands. The spectroscopy of $[\text{1}]\text{Cl}_2$ in the buffer solutions shows that the complex **2** is formed in the range of pH 4.6–5.8, while the complex $[\text{2}]^+$ is generated in the range of pH 2.1–4.5. These results indicate that the one-electron redox process of $[\text{2}]^+/2$ 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 (2018-2020 年度)

“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)

“Unique Hydration/Dehydration-Induced Vapochromic Behavior of a Charge-Transfer Salt Comprising Viologen and Hexacyanidoferrate(II)”
 Tanaka, R.; Okazawa, A.; Konaka, H.; Sasaki, A.; Kojima, N.; Matsushita, N.
Inorganic Chemistry, **2018**, 57, 2209-2217. (doi:10.1021/acs.inorgchem.7b03100)

“Ionic Crystal Containing Protons (H^+) as Counter Cations: Preparation and Crystal Structure of a Saltof 4,4'-Bipiperidine-1,1'-dium and Hexacyanidoferrate(II)”

Tanaka, R.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Matsushita N.

Chemistry Letters, **2018**, 47, 697-699. (doi:10.1246/cl.180157)

“Preparation and Characterization of a μ - P_2O_7 - μ - HPO_4 Dinuclear $Fe_2(III, III)$ Complex”

Miyazato, Y.; Imaizumi, K.; Tanaka, R.; Wada, T.; Matsushita N.

Bulletin of the Chemical Society of Japan, **2018**, 91, 787-789. (doi:10.1246/bcsj.20170427)

“*trans*-Bis[2-(aminomethyl)pyridine- κ^2N,N']platinum(II)] bis(hexafluoridophosphate)”

Nishimura, H.; Matsushita N.

IUCrData, **2018**, 3, x181236. (doi:10.1107/S2414314618012361)

“A one-dimensional iodido-bridged Pt^{II}/Pt^{IV} mixed-valence complex cation with a hydrogen sulfate counter-anion”
Matsushita N.

Acta Crystallographica, Sect. E, Crystallographic Communications, **2018**, E74, 1821-1825.

(doi:10.1107/S2056989018016158)

III. 学会発表 (2020 年度)

o-フェニレンジアミン誘導体を配位子源とした新規レドックス活性白金(II)錯体の合成と特性
Synthesis and properties of redox-active platinum(II) complexes with ligands deprotonated from *o*-phenylenediamine derivatives.

畠山元気, 松下信之

日本化学会第101春季年会, P02-3vn-30, オンライン開催, 3月19日～22日, 2021年

IV. 卒業研究・学位論文 (2020 年度)

卒業研究

塩素架橋一次元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

臭素を末端にもつ嵩高いスルホン酸塩のハロゲン架橋一次元鎖白金錯体の混合原子価状態

塩素架橋一次元混合原子価白金錯体の

-クロロベンゼンスルホン酸塩の合成の試み

臭素架橋一次元混合原子価白金錯体トリフルオロメタンスルホン酸塩の混合原子価状態

末端に置換基を持つエタンスルホン酸イオンを対イオンとした臭素架橋一次元鎖混合原子価白金錯体の合成

o-フェニレンジアミン誘導体を配位子源とした新規レドックス活性白金(II)錯体の合成と置換基効果

ヨウ素架橋一次元白金錯体トリフルオロメタンスルホン酸塩の混合原子価状態

修士論文

o-フェニレンジアミン誘導体を配位子源とした新規レドックス活性パラジウム(II)錯体の合成

V. 担当講義科目 (2020 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 B, 化学実験 C, 化学実験 (生), 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」，「新編化学」（東京書籍）
分担執筆，（平成 29 年 2 月）

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**, on web.
<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 (2017年～2020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**, on web.

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

"Preparation and Characterization of a μ-P₂O₇-μ-HPO₄ Dinuclear Fe₂(III, III) Complex" Y. Miyazato, K. Imaizumi, R. Tanaka, T. Wada, N. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 787–789.

"Mechanism of Water Oxidation Catalyzed by a Dinuclear Ruthenium Complex Bridged by Anthraquinone" T. Wada, S. Nishimura, T. Mochizuki, T. Ando, Y. Miyazato, *Catalysts*, **2017**, *7*, 56.

III. 学会発表 (2020年度)

“二重 N-混乱ヘキサフィリン二核鉄錯体による電気化学的および光化学的二酸化炭素還元反応” 伊藤喬、中藺孝志、和田亨, 錯体化学会第 70 回討論会, オンライン、2020 年 9 月 28 日～30 日.

“アントラセンにより架橋された二核ルニウム錯体触媒による光化学的 CO₂還元反応” 櫻井翔太, 粕谷千里, 中藺孝志, 和田亨, 錯体化学会第 70 回討論会, オンライン、2020 年 9 月 28 日～30 日.

“二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子としたコバルト二核錯体による光酸素発生反応”中藺孝志、和田亨、日本化学会第 101 春季年会，オンライン、2021 年 3 月 19 日～22 日

“アントラセンで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”櫻井翔太、中藺孝志、和田亨、日本化学会第 101 春季年会，オンライン、2021 年 3 月 19 日～22 日

“二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核コバルト及びニッケル錯体の電気化学的水素発生反応”高田里咲、中藺孝志、和田亨、日本化学会第 101 春季年会，オンライン、2021 年 3 月 19 日～22 日

“二核コバルト錯体触媒による酸素還元反応に対するビピリジン配位子上の置換基効果”有馬弘晃、中藺孝志、和田亨、日本化学会第 101 春季年会，オンライン、2021 年 3 月 19 日～22 日

IV. 卒業研究・学位論文 (2020 年度)

卒業研究

1. 四つの光増感部位を結合したコバルトポルフィリン錯体による電気および光化学的水素発生反応
2. 二重N-混乱ヘキサフィリンを配位子としたニッケル及びコバルト二核錯体による電気化学的水素発生反応
3. 電子アクセプター部位として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
4. 三座N-ヘテロ環状カルベン配位子を有する新規ルテニウム錯体の合成
5. 二重N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする二核鉄錯体による光酸素発生反応
6. 二電子移動が可能な二核ルテニウム光増感剤の開発

博士前期課程

1. ベンズイミダゾール配位子を有するルテニウム錯体のPCET反応と水の酸化反応に対する触媒活性
2. 二重N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核鉄錯体の電気化学的挙動および光化学的二酸化炭素還元反応に対する触媒活性
3. 光合成酸素発生中心の仕組みを模倣した水溶性ルテニウム錯体による水の酸化反応

V. 担当講義科目 (2020 年度)

研究休暇のため担当無し。

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

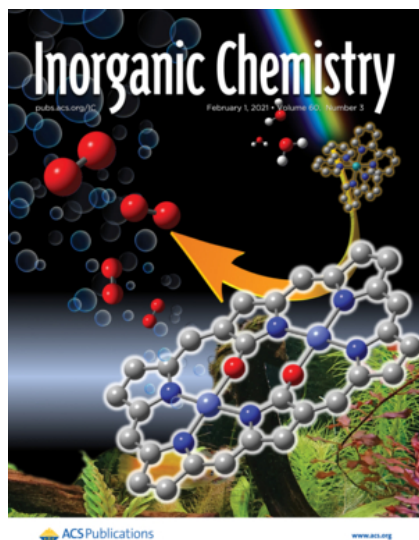
研究活動

中藺助教の論文“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。





立教大学