

(4) マテリアル分子設計部門

教員：

笹森貴裕（数理工物質系・化学域・教授）

菅又功（数理工物質系・化学域・准教授）

正田浩一朗（数理工物質系・化学域・助教）

大学院生：

小林傑（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・D2）

韓子安（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・D2）

浅川哲平（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

岩崎龍樹（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

佐藤弘一（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

安井智紀（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

荒井真由（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

大辻駿介（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

河本美玲（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

野元彬弘（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

浜野竜成（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

石浜亘（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

伊豆倉夢那（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

笠井瑞歩（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

近藤颯汰（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

田崎秀悟（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

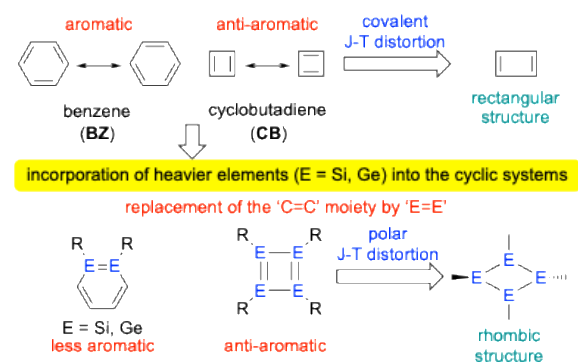
溝奏太（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

山田隼平（数理工物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

笹森貴裕、菅又 功、正田浩一朗

<研究成果>

当研究室では、全元素有機化学を推進しており、様々な元素特性に基づいて、分子構造・電子状態と分子物性・反応性との相関を明確化し、有機典型元素化学の基本概念を確立することを目指している。高周期典型元素の特異な結合様式・電子状態を有する斬新な化合物を創製し、それらの性質を詳細に調べた上で、新たな光・電子物性の開拓、典型元素触媒機能の開拓を目指して研究を推進しており、中でも特に、高周期典型元素から成る斬新な π 電子系に着目した機能開拓に挑戦している。本年度は、斬新な高周期典型元素 π 電子系として、1,2-ジゲルマシクロブタジエンの合成とその電子状態解析を行った。 4π 電子環状共役系であるにも関わらず、高い芳香族性を示すことが明らかとなった。

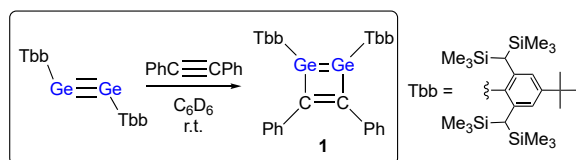


【 1 】 1,2-ジゲルマシクロブタジエンの合成

芳香族性および反芳香族性の概念は、有機化学において極めて重要である。ヒュッケル則に基づき、平面環状の $[4n+2]\pi$ 電子系は芳香族性により安定化される一方、 $[4n]\pi$ 電子系は反芳香族性により不安定化し、高い反応性や構造歪み（ヤーン・テラー歪み）を示す。近年、ベンゼンやシクロブタジエンの炭素原子を高周期14族元素（Si, Ge など）に置換した誘導体の研究が進んでおり、炭素系とは異なるユニークな電子状態が注目されている。

本研究では、かさ高い置換基による速度論的安定化の手法を活用してゲルマニウム π 電子系の創出を目指した。まず、ゲルマニウム間三重結合化合物である「ジゲルミン」を単離し、

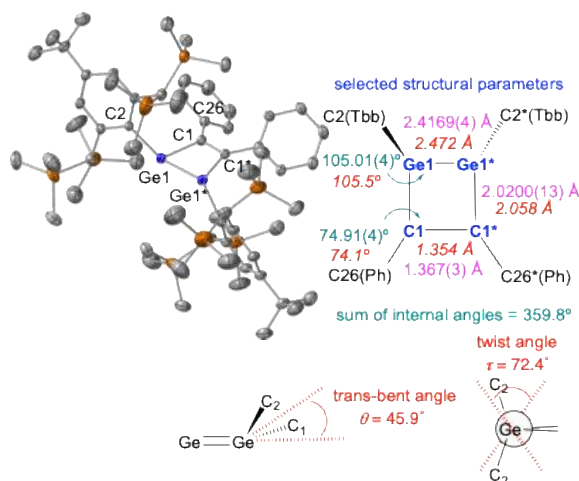
これに対し、ジフェニルアセチレンを反応させた。その結果、[2+2]環化付加反応が進行し、対応する 1,2-ジゲルマシクロブタジエン **1** を合成・単離することに成功した。



【 2 】 1,2-ジゲルマシクロブタジエンの構造

SPring-8 の放射光を用いた単結晶 X 線回折データに基づき、多極子展開法による実験的価電子密度分布 (EDD) 解析を行った。

1,2-ジゲルマシクロブタジエン **1** は、結晶状態で C2 対称軸を持ち、Ge₂C₂ 環は平面構造を有していた。ゲルマニウム上の置換基 (Tbb 基) は、環外の trans 方向に結合していることが分かった。結合長について、C-C 結合 (1.367(3) Å) が典型的な単結合よりも短く、顕著な二重結合性を示した。一方、Ge-Ge 結合 (2.4169(4) Å) も単結合より短縮しているが、結合距離のみから π 結合性を判断するのは困難であった。



【 3 】 1,2-ジゲルマシクロブタジエンの電子密度分布と芳香族性

X線回折データに基づく EDD 解析および Bader の AIM (Atoms in Molecules) 解析の結果、

C-C 結合はベンゼンと同程度の高い電子密度と楕円率を示し、非局在化した π 結合性が確認された。一方、Ge-Ge 結合は、ジゲルメン (Ge=Ge) 結合に見られるような「slipped- π 結合」と呼ばれる弱い結合であり、ゲルミレンダイマー ($>\text{Ge}:\text{Ge}<$) としての性格が強いことが示唆された。

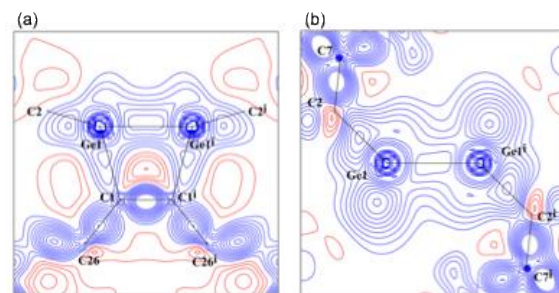


図 1,2-ジゲルマシクロブタジエン **1** の芳香族性が詳細に検討された。かさ高い置換基を持つ **1** は C2 対称構造が局所構造で安定であるが、置換基のないモデル分子ではヤーン・テラー歪みにより非対称な構造が最安定構造であった。特筆すべきは、**1** の分子軌道が、ブタジエンの電子環状反応における同旋的環化遷移状態と類似した特徴を示した点である。これは「 4π 電子系メビウス芳香族系」の特徴と一致する。メビウス芳香族性は、 4π 共役系の軌道が位相の反転を持つ場合に芳香族性を示す現象であり、反芳香族性を示す炭素の系とシクロブタジエンとは対照的な結果である。

DFT 計算を用いた理論的考察から、1,2-ジゲルマシクロブタジエン **1** の芳香族性が詳細に検討された。かさ高い置換基を持つ **1** は C2 対称構造が局所構造で安定であるが、置換基のないモデル分子ではヤーン・テラー歪みにより非対称な構造が最安定構造であった。特筆すべきは、**1** の分子軌道が、ブタジエンの電子環状反応における同旋的環化遷移状態と類似した特徴を示した点である。これは「 4π 電子系メビウス芳香族系」の特徴と一致する。メビウス芳香族性は、 4π 共役系の軌道が位相の反転を持つ場合に芳香族性を示す現象であり、反芳香族性を示す炭素の系とシクロブタジエンとは対照的な結果である。

また、磁氣的指標である NICS (Nucleus-Independent Chemical Shift) の計算によれば、化合物 **1** の芳香族性はベンゼンをも上回ると算出された。また、ACID (Anisotropy of the Induced Current Density) プロットにおいても、メビウス芳香族化合物に特有の透磁性 (diatropic) 環電流が観測された。

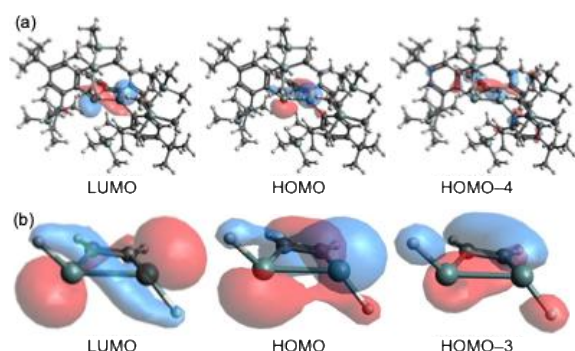


図 1,2-ジゲルマシクロブタジエンのフロンティア軌道

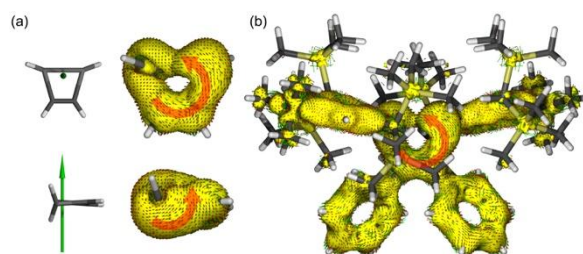
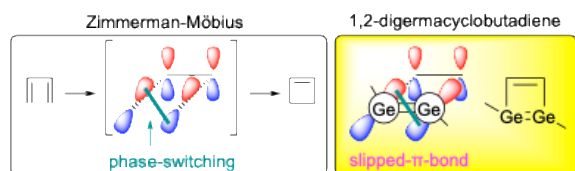


図 1,2-ジゲルマシクロブタジエンの ACID Plots

【 4 】 まとめ

本研究は、単離された 1,2-ジゲルマシクロブタジエン環における 4π 電子の非局在化を、実験的 EDD 解析と理論計算の両面から明らかにした。Ge=Ge 部位の slipped- π 軌道が位相の反転をもたらすことで、この系は顕著なメビウス芳香族性を獲得していると結論付けられる。本成果は、重い主族元素を含む環状共役系の芳香族性に関する議論に、重要な基礎を与えるものである。



<論文>

1. T. Sugahara, D. Hashizume, A. Espinosa Ferao, K. Masada, N. Tokitoh and T. Sasamori, “Experimental and Theoretical Characterization of 4π -Electron Möbius Aromatic System of a 1,2-Digermacyclobutadiene” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **64**, e202413426(202413421-202413426) (2025).
2. T. Kuroda, P. Yang, M. Nakamura, R. Hyakutake, H. Fukumoto, T. Oshiki, Y. Nishina, K. Masada, T. Sasamori, Y. Mizuhata, K. Kubo, R. Inoue and T. Agou, “Control of the electronic and optical properties of aminoxyl radicals via boron complexation” *Dalton Trans.*, **54**, 951-956 (2025).
3. D. Mohapatra, P. D. Pattanayak, S. Chatterjee, W. Kaminsky, T. Sasamori, T. Nakamura and R. Dinda, “Unsymmetrical salen-based oxido VIV: Synthesis, characterization, biomolecular interactions, and anticancer activity” *J. Inorg. Biochem.*, **264**, 112818(112811-112819) (2025).
4. T. Anzai, K. Sugamata and T. Sasamori, “Monomeric tri-coordinated bis(ferrocenyl)haloalumanes ” *Dalton Trans.*, **54**, 1360-1364 (2025).
5. K. Komatsu, A. Kostenko, S. Inoue, T. Sasamori and T. Nakamura, “Stereoselective Sequential Diels–Alder Reactions on a Cyclic Furan Trimer for the Construction of an Asymmetric Scaffold” *Org. Lett.*, **27**, 1192-1197 (2025).
6. S. Usuba, S. Morisako, K. Masada, K. Sugamata and T. Sasamori, “A Disila[2]ferrocenophane with a Bridging 9,9'-Bi-9H-9-Silafluorene Moiety” *Molecules*, **30**, 1361(1361-1316) (2025).
7. S.-y. Kawamoto, K. Masada and T. Sasamori, “A Stibonium Stabilized by Intramolecular Coordination from a Phosphine” *Chem. Asian J.*, **20**, e202401871(202401871-202401875) (2025).
8. P. Schmid, K. Bartl, R. Saf, T. Sasamori, V. Y. Lee and F. Uhlig, “(Trialkylsilyl)germanes (tBuMeRSi)GeH₃ (R = Me, tBu)” *Organometallics*, **44**, 1000-1005 (2025).
9. P. Yang, Y. Chen, T. Kuroda, H. Morishita, H. Fukumoto, M. Morita, K. Masada, T. Sasamori, K.

- Kubo, K. Marumoto, R. Inoue, S.-i. Kato and T. Agou, “Dicationic dibenzo[1,4]azaborine with an open-shell electronic structure” *Chem. Commun.*, **61**, 7847-7850 (2025).
10. S. Karwasara, P. C. Brehm, T. Terschueren, M. Ramachandran, R. M. Gomila, G. Schnakenburg, T. Sasamori, O. Schiemann, R. T. Boere, A. Frontera and R. Streubel, “1,4-Phosphagermines: An Anionic 6π -heteroaromatic Biradicaloid and a Persistent π -Delocalized Radical” *Inorg. Chem.*, **64**, 13224-13233 (2025).
11. T. Anzai, K. Sugamata, S. Morisako and T. Sasamori, “Structural characterization of a dicoordinated bis(ferrocenyl)aluminum cation” *Dalton Trans.*, **54**, 10667-10672 (2025).
12. K. Iijima, K. Sugamata and T. Sasamori, “Ferrocenyl Substituted Stannanethione and Stannaneselone” *Molecules*, **30**, 2826 (2821-2814) (2025).
13. A. Nomoto, K. Sugamata and T. Sasamori, “The reactivity of a bis(methylene)phosphane anion” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **98**, uoaf083 (081-087) (2025).
14. S. Otsuji, K. Masada and T. Sasamori, “Flash Communication: Synthesis and Characterization of a 9,10-Distiba-Dewar-anthracene” *Organometallics*, **44**, 2725-2728 (2025).
15. T. Mori, Y. Sano, T. Ikai, Y. Kawasaki, K. Tomooka, T. Sasamori and S. Yamaguchi, “Dual Circularly Polarized Luminescence from Chiral Boron-Embedded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **65**, e22746(22741-22749) (2026).
16. S. Kobayashi, T. Sasamori, Y. Nakajima, Y. Minami, K. Iizuka, T. Saeki, A. Toshimitsu, H. Tsuji, S. Yamaguchi, A. Fukazawa, T. Kushida, D. Hashizume and K. Tamao, “1,6-Disila[4.4.4]propellane revisited part 1: improved synthesis by a mechanistically logical fluorosilane route and its structural aspects including linear stacking along the Si-Si bond in the crystalline state” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **99**, uoaf119 (111-111) (2026).
17. M. Kawamoto and T. Sasamori, “9,10-Difluoro-9,10-disila-9,10-dihydroanthracene” *Inorganics*, **14**, 23(21-14) (2026).
18. S. Das, P. D. Pattanayak, T. Sasamori, T. Nakamura and R. Dinda, “Organotin(IV) Azo Hydrazonates as Lysosome-Targeted Imaging and Anticancer Agents” *Chem. Asian J.*, **21**, e00912(00911-00914) (2026).
- <学会発表>
- 国際会議
1. K. Sugamata, “Selenium- and Tellurium-centered 2-Heteraallenes”, *16th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-16)*, Germany, 2025. 8.26-8.29. (oral)
 2. R. Hamano, K. Sugamata, T. Sasamori, “Preparation of a Bulky Ferrocenyl Ligand Bearing a Selenium-coordinating Moiety and Its Application towards Isolable Organosilylenes”, *16th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-16)*, Germany, 2025. 8.26-8.29. (oral)
 3. K. Sugamata, “Study of Selenium-centered 2-Heteraallene”, *The Joint Meeting for 8th Japanese Selenium Research Society and 13th International Symposium on Selenium in Biology and Medicine (Se2025)*, Japan, 2025. 10.31-11.2. (oral)
 4. R. Hamano, K. Sugamata, T. Sasamori, “Insertion Reaction of a Silylene into a Selenium-Carbon Bond”, *The Joint Meeting for 8th Japanese Selenium Research Society and 13th International Symposium on Selenium in Biology and Medicine (Se2025)*, Japan, 2025. 10.31-11.2. (poster)
 5. M. Kasai, K. Sugamata, T. Sasamori, “Insertion Reaction of a Silylene into a Selenium-Carbon Bond”, *The Joint Meeting for 8th Japanese Selenium Research Society and 13th International Symposium on Selenium in Biology and Medicine (Se2025)*, Japan, 2025. 10.31-11.2. (poster)
- 国内会議
1. 野元彬弘・菅又功・笹森貴裕「アニオン性 2-ホスファレンを活用した種々の低配位リン化合物の合成」基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第 5 回)、オンライン、2025.11.14. (口頭発表)

2. 大辻駿介・正田浩一郎・笹森貴裕「デュワー型 9,10-ジスチバアントラセンの合成と構造」基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第 5 回)、オンライン、2025.11.14. (口頭発表)
3. 安済統瑚・菅又功・笹森貴裕「かさ高いフェロセニル基を有する、二配位有機アルミニウムカチオン種の合成と構造」第 35 回基礎有機化学討論会、愛知県名古屋市、2025.9.11. (口頭発表)
4. 野元彬弘・菅又功・笹森貴裕「ビス(メチレン)- λ 5-ホスファンアニオンを活用した種々の低配位リン化合物の合成」第 52 回有機典型元素化学討論会、オンライン、2025.12.4. (口頭発表)
5. 笠井瑞歩・菅又功・笹森貴裕「安定な 2,2-スピロビ(1,3,2-ベンゾジセレナゲルモール)の合成」日本化学会第 106 春季年会、千葉県船橋市、2026.3.18. (口頭発表)
6. 田崎秀悟・菅又功・笹森貴裕「かさ高いアリール基を有するジチオシラカルボン酸二量体の合成と反応」日本化学会第 106 春季年会、千葉県船橋市、2026.3.18. (口頭発表)
7. 山田隼平・笹森貴裕「2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジシラ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの合成・構造・反応」日本化学会第 106 春季年会、千葉県船橋市、2026.3.18. (口頭発表)
8. 佐藤弘一・笹森貴裕「2,2,3,3-テトラフルオロ-2,3-ジシラ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの合成・構造・反応」日本化学会第 106 春季年会、千葉県船橋市、2026.3.18. (口頭発表)
9. 近藤颯汰・菅又功・笹森貴裕「かさ高いフェロセニル基を有するホスファ[1]フェロセノファンの合成と構造」日本化学会第 106 春季年会、千葉県船橋市、2026.3.18. (口頭発表)
10. 浜野竜成・菅又功・笹森貴裕「かさ高いフェロセニル基を有する非環状(アミノ)(フェロセニル)シリレンの合成と反応」日本化学会第 106 春季年会、千葉県船橋市、2026.3.18. (口頭発表)

マテリアル分子設計部門

教員：

大谷実（計算科学研究センター・教授）

大谷実

<研究成果>

当研究室では、電極と電解液の界面における電気化学反応をシミュレーションにより理解するための方法論およびプログラムの開発を行っており、それらを活用した応用研究も推進している。本年度は、酸化イリジウム (IrO_2) ($1\ 1\ 0$) 表面における電気化学的窒素還元反応 (NRR) のメカニズム解析を実施した。

【 1 】 $\text{IrO}_2(1\ 1\ 0)$ 表面における窒素固定および電気化学的アンモニア合成の理論的解析

カーボンニュートラル社会の実現に向け、再生可能エネルギーを利用したグリーンアンモニア合成技術の確立が求められている。従来のハーバー・ボッシュ法は高温・高圧を要し多大なエネルギーを消費するのに対し、電気化学的窒素還元反応 (NRR) は常温・常圧下での動作が可能であり、持続可能なアンモニア合成の有望な代替手段として注目されている。

我々は、密度汎関数理論 (DFT) と有効遮蔽媒体-参照相互作用点モデル (ESM-RISM) を組み合わせたハイブリッド計算手法を用いて、 $\text{IrO}_2(1\ 1\ 0)$ 表面における NRR の反応機構を詳細に解析した。 N_2 分子は Ir_{cus} サイトに end-on 配向で強く吸着 (吸着エネルギー -0.78 eV) し、配位結合と逆供与の相乗効果により N_2 が効果的に活性化されることを明らかにした。NRR の律速過程は $^*\text{N}_2$ から $^*\text{N}_2\text{H}$ へのプロトン化ステップであり、酸性条件 ($\text{pH}=0$) における律速電位は -0.65 V vs. SHE であることを示した。一方、競合する水素発生反応 (HER) の律速電位はより負の値を示し、 $\text{IrO}_2(1\ 1\ 0)$ が NRR に対して選択性を持つことを明らかにした。さらに、ESM-RISM により溶媒効果を取り込んだ反応経路の精密評価を行い、NRR および NH_3 収率に関する反応機構サイクルを提

案した。温度プログラム昇温脱離 (TPD) スペクトルのシミュレーションから、酸性条件下で NH_3 生成速度が最大となる温度は約 303 K (室温付近) であることが判明した。また、 TiO_2 担持 $\text{IrO}_2(1\ 1\ 0)$ の解析から、 TiO_2 サポートは酸化物の格子構造と界面電場を安定化させる一方で、 Ir_{cus} サイトの電子状態には本質的な影響を与えないことを確認した。

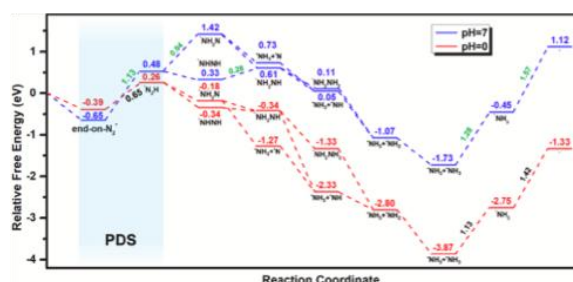


図 1 ESM-RISM を用いた $\text{IrO}_2(1\ 1\ 0)$ 表面上の NRR 自由エネルギー図 (0 V vs. SHE)。青線は $\text{pH}=7$ (水)、赤線は $\text{pH}=0$ (硫酸) の結果を示す。

<論文>

1. S-H Pan, M. Otani, T. Miyazaki, J-C Jiang "Unraveling the nitrogen fixation and electrochemical reduction to ammonia on $\text{IrO}_2(1\ 1\ 0)$: DFT, ESM-RISM, and microkinetic simulation" *J Catalysis.*, **453**, 116566-1-11 (2026).

<学会発表>

国際会議

1. Minoru Otani, Masaya Ibe, Fumiaki Kuroda, "Accelerated search for C2-selective alloy catalysts for electrochemical CO_2 reduction reaction (e CO_2 RR) using evidence theory and high-throughput DFT Synthesis of novel dipyrin ligands and their application as sensor systems for rare earth metals" *Materials Research Meeting 2025, Yokohama, Japan*, 2025.12.8-13 (oral)

マテリアル分子設計部門

教員：

岡田 晋（数理物質系・物理学域・教授）

岡田 晋

<研究成果>

我々のグループでは、ナノサイズ炭素系物質（ナノチューブ、フラーレン、グラファイト）や原子層状物質（遷移金属カルコゲン化合物）等の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。

【 1 】ヤヌス WSe の構造探索とスクロール構造構築の機構解明

遷移金属原子層が異なるカルコゲン原子層によって挟まれたヤヌス遷移金属カルコゲン化合物は、その構造の非対称性からスクロール状のユニークな大局構造を形成することが知られている。ここではヤヌス WSe に注目して、スクロール構造をチューブ状構造でモデル化し、スクロール構造が実現される物理的起源の解析を行った。計算の結果、Se 原子が外層にある曲がった構造では、WSe の直径が 4.5nm より大きくなると平面構造よりも安定化することが明らかになった（図1）。また、チューブ直径が約 10nm で、曲率構造が最も安定になることを予言した。次に、詳細な原子構造の解析を行った。その結果、この高い安定性は、曲率の印加下で Se-W 間の圧縮歪みと S-W 間の伸長歪みが解消されるためであることを明らかにした。エネルギーの曲率に対する強い依存性に比べて、曲率が WSe の電子状態に及ぼす影響はチューブ直径が極めて小さい領域に限られており、実験的に見られる直径領域では曲率の影響が小さいことが明らかになった。

【 2 】スマネンカラムを用いた遷移金属カルコゲン化合物の電子物性制御

炭化水素分子スマネンは、そのお椀状構造と端の終端水素原子から、お椀鉛直方向に双極子

モーメントを有することが知られている。我々は、これまで2層グラフェンの層間へのスマネン分子インターカレーションによる上下グラフェン間での電荷再分布の可能性を提示した。ここでは、スマネンが互いに積層したカラム構造を凝集相として取り得ること、カラムの双極子モーメントが分子の線形和で与えられることに着目し、遷移金属カルコゲン化合物表面へのスマネンカラム吸着による電子物性制御の可能性の探索を行った。密度汎関数理論を用いて、1～4個のスマネンがスタックしたカラムが吸着した WS₂ のエネルギー論と電子構造の解明を行った。計算の結果、スマネンカラムの向きと長さに依存して、WS₂ のバンド端エネルギーがほぼ線形に制御可能であることが明らかになった [図2]。また、スマネンカラムを用いた表面部分修飾により、WS₂ に対して有効的な pn 接合界面を構築することが可能であることを予言した。

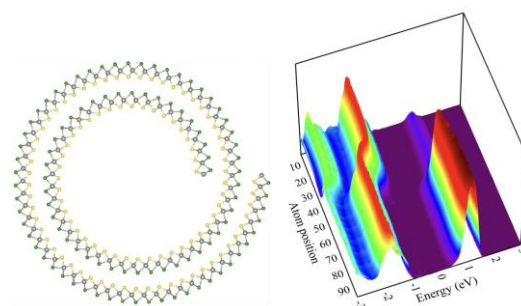


図1. ヤヌス WSe ナノスクロールの構造と局所電子状態密度(pDOS). 黄色が硫黄原子、緑がセレン原子、灰色がタングステン原子を表す。

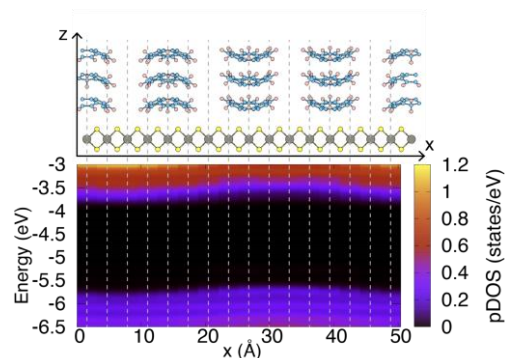


図2. スマネンカラム吸着による WS₂ バンド端変調.

<論文>

1. Y. Gao, S. Okada, “Energetics and electronic structures of Janus WSe nanoscroll”, *ACS Appl. Electron. Mater.* 7, 5861 (2025).
2. M. Maruyama, S. Okada, “Band engineering of monolayer WS₂ by sumanene columns”, *ACS Appl. Electron. Mater.* 7, 6885 (2025).
3. N. Sultana, Y. Gao, M. Maruyama, S. Okada, “Anomalous electrostatic properties of double-walled BN nanotubes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 64, 065001 (2025).
4. M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, “Band-edge localization of twisted bilayer hBN”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 94, 073702 (2025).
5. M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, “Formation of type-I quantum wells in hexagonal boron nitride bilayers with strain-induced Moiré superlattice”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 64, 75004 (2025).
6. T. Mizoguchi, M. Maruyama, Y. Hatsugai, S. Okada, “Evolution of flat bands in two-dimensional fused pentagon network”, *Phys. Rev. B* 112, 085421 (2025).
7. Z. Ma, P. Solis-Fernandez, K. Hirata, Y.-C. Lin, K. Shinokita, M. Maruyama, K. Honda, T. Kato, A. Uchida, H. Ogura, T. Otsuka, M. Hara, K. Matsuda, K. Suenaga, S. Okada, T. Kato, Y. Takahashi, H. Ago, “Lattice-guided growth of dense arrays of aligned transition metal dichalcogenide nanoribbons with high catalytic reactivity”, *Science Adv.* 11, eadr8046 (2025).
8. C. Yang, Q. Lin, Y. Sato, Y. Gao, Y. Zheng, T. Wang, Y. Ma, M. Maruyama, S. Okada, K. Suenaga, S. Maruyama, R. Xiang, “Janus MoSSe nanotubes on one-dimensional SWCNT-BNNT van der Waals heterostructures”, *Small* 21, 2412454 (2025).
9. K. Kaibara, Y. Yakiyama, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, H. Sakurai, “Bandgap engineering of graphene by molecular conformation of trioxosumanene”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 64, 075002 (2025).
10. W. Dai, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Gao, S. Fu, S. Zhao, R. Kitaura, E. I. Kauppinen, K. Otsuka, S. V. Rotkin, Y. Ikuhara, M. Maruyama, S. Okada, R. Xiang, S. Maruyama, “Metallic NbS₂ one-dimensional van der Waals heterostructures”, *ACS Nano* 19, 32800-32809 (2025).
11. H. Yoshioka, M. Saito, S. Tominaka, S. Okada, M. Maruyama, Y. Gao, B. Slater, S.-i. Ito, M. Hikichi, R. Tsuji, O. Oki, Y. Ikuhara, S.-i. Orimo, H. Hosono, T. Kondo, “Half-Calcium Substitution of the CaB₆ Surface with Hydrogen: Synthesis, Structural Characterization, and Electronic Structure, *Small Struc.* 6, 2500389 (2025).
12. A. Nagamine, H. Uchiyama, K. Kamiya, M. Maruyama, Y. Gao, S. Okada, Y. Ohno, “Energetics and electronic structures of carbon nanotubes adsorbed with amino acid”, *Jpn. J. of Appl. Phys.* 64, 125003 (2025).

マテリアル分子設計部門

教員：

近藤剛弘（数理物質系・物質工学域・教授）

大木理（数理物質系・物質工学域・助教）

辻流輝（数理物質系・物質工学域・助教）

研究員：

伊藤伸一（研究員）

Susmita Roy（研究員）

Fasih Aamir（研究員）

引地美亜（技術職員）

韓俊艶（技術職員）

伊藤菜緒子（技術職員）

大学院生：

野口夏未（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D2）

袁枚（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D2）

康子豪（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D2）

福田弘清（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

松山英治（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・D1）

Noor Alam（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・D1）

李进宇（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M2）

内田昂伸（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

上野凜平（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

竹下幸佑（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

下里昇平（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M2）

大岩香凜（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

中山佳汰（数理物質科学研究群・国際マテリアルズイノベーション学位プログラム・M1）

川瀬心優（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

櫻井歩（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

寺島陸駆（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

陆晗杰（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

謝昱辰（数理物質科学研究群・応用理工学学位プログラム・M1）

近藤剛弘

<研究成果>

マテリアル分子設計部門近藤グループでは、カーボンニュートラルに貢献する材料の開発やホウ素を用いた新たな二次元物質の開発に取り組んでいる。ここでは、東京科学大学 宮内雅浩教授、山口晃准教授、高知工科大学藤田武志教授、神奈川県立産業技術総合研究所（KISTEC）の砂田香矢乃常勤研究員、小林慶一研究員、永井武上席研究員、石黒斉プロジェクトリーダーらとの共同研究の成果について報告する。

【ホウ化水素シートの新機能：優れた抗菌・抗ウイルス・抗カビ特性】

（概要）

ホウ化水素シートはホウ素と水素の組成比が1:1のナノシートであり、筑波大学の我々の研究グループが中心となり2017年に見出した物質である（*J. Am. Chem. Soc.* 139, 13761, 2017）。ホウ化水素シートは軽元素のホウ素と水素からなり、その質量水素密度は8.5 wt%と極めて高く、爆発のリスクのある水素ガスボンベに代わる軽量で安全な水素キャリアとしての応用が期待されている。本研究では、このホウ化水素シートをガラス基板にコートした透明な膜部材が、優れた抗菌・抗ウイルス・抗カビ機能を示すことを明らかにした（図1）。高性能のメカニズムについて検証した結果、ホウ化水素シートが微生物のタンパク質の変性に寄与することがわかった。新型コロナウイルス感染拡大のようなパンデミックが再び起こる恐れがあるなか、ホウ化水素シートはこうした感染リスク拡大を防止するための部材や繊維類などへの透明コーティング材としての応用が期待

できる。また、抗カビ機能も有することから、身のまわりの清潔を保つための部材や日用品への応用も期待できる。本成果は、4月23日付の「*Journal of Materials Chemistry B*」誌に掲載された。

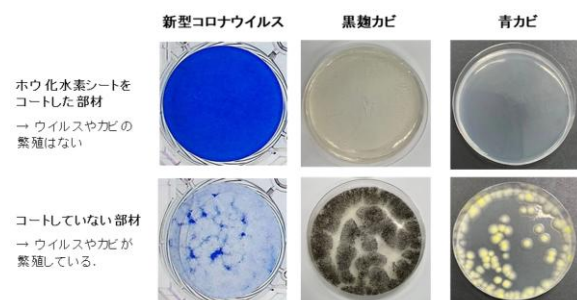


図 1. ホウ化水素シートをコートした部材の抗ウイルス、抗カビ効果：ホウ化水素をコートしておくとうイルスもカビも繁殖しない。

(背景)

新型コロナウイルス感染拡大のようなパンデミックが再び起こる恐れがあるなか、感染予防対策は非常に重要である。特に、生活空間での感染予防のため、固体状で抗菌・抗ウイルス効果が持続し、部材へのコーティングや複合化が可能な材料の開発が求められてきている。また、光触媒に要する光照射や、特殊な装置を用いない、簡便な感染予防技術も求められている。

(研究成果)

ホウ化水素シートは簡便で大量合成可能な溶液プロセスで合成することができる。図2(a)の透過型電子顕微鏡像が示す通り、ホウ化水素シートはナノシート状の二次元物質である。ホウ化水素シート 2.0 mg をガラス基材にコートした薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を図 2 (b) に、コート部材の光透過率を図 2 (c) に示す。コートの膜厚は約 2 μ m で、可視光領域の透過率は 80%以上を示し、肉眼ではほぼ透明である。ホウ化水素シート膜の抗菌・抗ウイルス試験の結果を図 3 に示す。2.0 mg のホウ化水素シートをガラス基材にコートした部材に、黄色ブドウ球菌、大腸菌を接触させると、いずれも 10 分以内で生菌数が検出限界値以下まで減少した。また、新型コロナウイルス、インフルエンザ

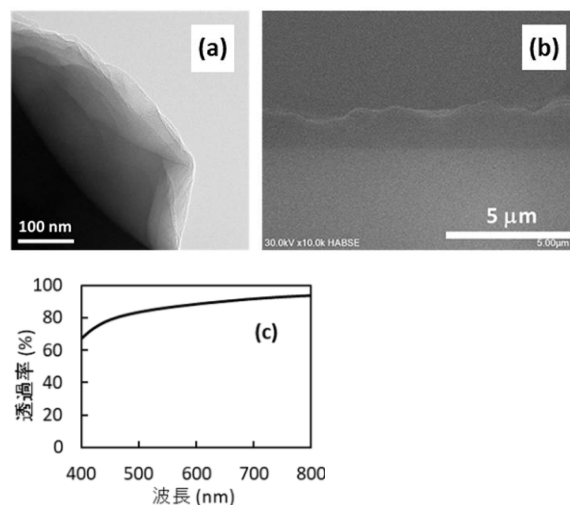


図 2. (a) ホウ化水素シートの透過型電子顕微鏡像、(b) ホウ化水素シートをガラス基材にコートした薄膜断面の走査型電子顕微鏡像、(c) ホウ化水素シートのコート部材の透過率

ウイルス、ネコカリシウイルスを用いて同様の実験を行ったところ、いずれも接触時間 10 分以内でウイルス感染価が検出限界値以下まで減少した。これらの結果から、ホウ化水素シートが高い抗菌・抗ウイルス機能を有することがわかる。

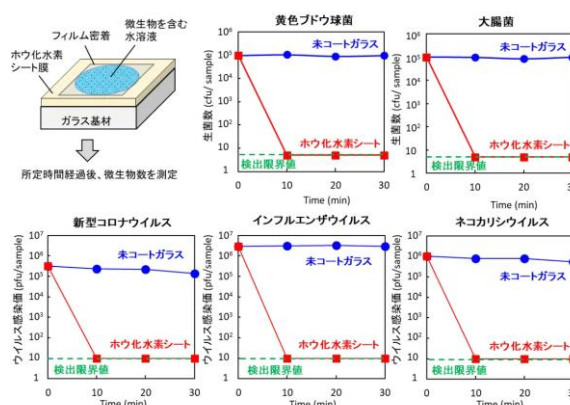


図 3. 抗菌・抗ウイルス試験の結果。ホウ化水素シートをコートしたガラスに菌、ウイルスを接触させたときの菌数、ウイルス数の変化（コートしていないガラスに接触させた場合と比較）

次に、ホウ化水素シートの抗カビ性能を評価した結果を図4に示す。この結果から、黒麹カビ、青カビのいずれに対しても優れた抗カビ効果を発揮することがわかった。カビ抑制効果を活かし、身のまわりの清潔を保つための部材への応用が期待できる。

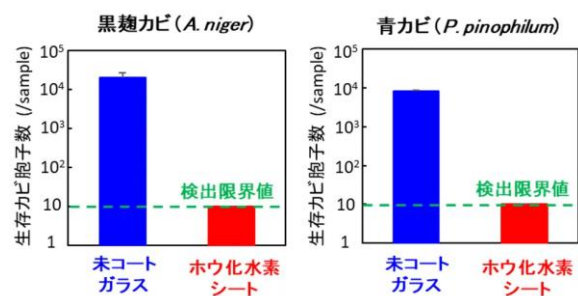


図4. ホウ化水素シートをコートしたガラスに黒麹カビ、青カビを24時間接触させた場合の生存カビ胞子数（コートしていないガラスに接触させた場合と比較）。

ホウ化水素シートの優れた抗菌・抗ウイルス効果のメカニズムについて、赤外吸収分光法やアルカリホスファターゼを用いた酵素活性試験などによって調べた。その結果、ホウ化水素シートは微生物の持つタンパク質を変性させる特性を有し、その結果、菌やウイルスを不活化させることが明らかになった。一方で、動物細胞に対する害への懸念を調べるためホウ化水素シートの細胞毒性も調べたが、特に強い毒性が無いこともわかった。

以上より、ホウ化水素シートは感染リスクを低減するための部材や繊維類などへの透明コーティング材としての応用が期待できる。また、抗カビ機能も有することから、身のまわりの清潔を保つための部材や日用品への応用も期待できる。

今後さまざまな部材に適用するため、バインダーなどと複合化したコーティング剤を開発する予定である。また、安全・安心・健康促進・キレイな環境づくりに貢献できるさまざまな部材の開発につながることを期待している。

<論文>

1. Yukihiro Yasuda, Osamu Oki, Shohei Shimozato,

Kazuho Goto, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Yuki Nakahira, Reina Utsumi, Hiroyuki Saitoh, Satoshi Nakano, Shunsuke Naka, Ikutaro Hamada, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo*, Interlayer Hydrogen-Hydrogen Spacing Regulates the Formation of Molecular Hydrogen in Hydrogen Boride Nanosheets, *ACS Nano* 20 (2026) 9951-9960.

2. Takeru Nakashima, Yuki Tsujikawa, Takahiro Kondo, Takanori Koitaya, Iwao Matsuda, Yasunobu Ando, Role of Quasi-One-Dimensional B Chains in the Catalytic Properties of CuB/Cu(111), *J. Phys. Chem. C* 130 (2026) 5411-5417.

3. Kun Li, Hiroshi Yamagishi*, Osamu Oki, Takahiro Kondo, Yohei Yamamoto*, Vapor-Induced Negative Expansion of Porous Cross-Linked Polymers Observed by Optical Resonance, *J. Am. Chem. Soc.* 148 (2026) 13674-13681.

4. Tomoko Kubota, Riku Seiki, Takahiro Kondo, Verdad C. Agulto, Makoto Nakajima, Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro*, Suppression of the metal-to-semiconductor transition in nanocrystalline Ti₄O₇ via crystallite size control, *Mater. Adv.* 7 (2026) 3247-3253.

5. Hirona Ito, Mio Nakai, Akira Yamaguchi, Shin-ichi Ito, Osamu Oki, Takahiro Kondo, Masahiro Miyauchi*, Hideyuki Nakano*, Visible-Light-Driven Hydrogen Release from Layered Hydrogen Silicane, *Advanced Optical Materials*, 14 (2026) e02880. (9 pages)

6. Kazuki Yamaguchi, Heming Yin, Masahito Niibe, Jingmin Tang, Masashige Miyamoto, Yuki Tsujikawa, Haruto Sakurai, Yu Murano, Kenichi Ozawa, Masafumi Horio, Jun-ichi Yamaura, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda*, Adhesion between a borophane sheet and a metal substrate by interface bonding, *Applied Surface Science Advances*, 31 (2026) 100918.

7. P. Sujita, Sethumathavan Vadivel*, S. Sarmila, Takahiro Kondo, Manabu Fujii, Electronic Structure Modulation of Borophene via N, S Modification and Iridium Infusion for Superior Oxygen Evolution Reaction, *J. Phys. Chem. C* 130 (2026) 131-140.

8. Riku Kawamura, Reiya Kawamura, Arpita Varadwaj*, Kazuaki Kisu, Rika Tanaka, Akiyasu Yamamoto, Ryota Ishibiki, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Tomoharu Tokunaga, Osamu Oki, Yoshitaka Fujimoto, Masayuki

- Toyoda, Susumu Saito, Toyoto Sato, Shin-ichi Orimo, Hideo Hosono, Iwao Matsuda, Masato Kotsugi, Masahiro Miyauchi*, Takahiro Kondo*, Enhanced Hydrogen Release from Hydrogen Boride Nanosheets via Carbon Doping, *Small Structures*, 6 (2025) e202500578.
9. Miwa Hikichi, Jumpei Takeshita, Junyan Han, Shin-ichi Ito, Osamu Oki, Ryuki Tsuji, Akira Hasegawa, Samuel Jeong, Yoshikazu Ito, Iwao Matsuda, Hayato Tsurugi, Masahiro Miyauchi, and Takahiro Kondo*, Enhanced Thermal- and Photostability of Trace Pyrazine-Incorporated Hydrogen Boride Nanosheets, *Small* 21 (2025) e06230.
 10. Karin Oiwa, Ryuki Tsuji, Rimpei Ueno, Jinyu Li, Linghui Li, Myu Kawase, Keita Nakayama, Natsumi Noguchi, Susmita Roy, Osamu Oki, Ryotaro Sakakibara, Ken Sakaushi, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo*, Hydrophilicity as a Key Factor in Enhancing OER on rhombohedral Boron Monosulfide/Ni-Foam Electrodes with Carbon Material, *ACS Applied Energy Materials* 8 (2025) 15186–15195. Selected as cover picture.
 11. Hikari Yoshioka, Mitsuhiro Saito, Satoshi Tominaka, Susumu Okada, Mina Maruyama, Yanlin Gao, Ben Slater, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Yuichi Ikuhara, Shin-ichi Orimo, Hideo Hosono, Takahiro Kondo*, Half-Calcium Substitution of the CaB_6 Surface with Hydrogen: Synthesis, Structural Characterization, and Electronic Structure, *Small Structures*, 6 (2025) 2500389. Selected as a front cover picture.
 12. R Hasegawa, A Varadwaj*, A L Foggiatto, M Niibe, T Yamazaki, M Horio, Y Ando, T Kondo, I Matsuda, M Kotsugi*, Automated Elucidation of Crystal and Electronic Structures in Boron Nitride from X-ray Absorption Spectra Using Uniform Manifold Approximation and Projection, *Scientific Reports*, 15 (2025) 37736.
 13. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Masashige Miyamoto, Kazuki Yamaguchi, Masahito Niibe, Daisuke Nishio-Hamane, Mei Yuan, Kenichi Ozawa, Masafumi Horio, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, and Iwao Matsuda, Electronic structure of the YCrB_4 crystal surface, studied by micro-focused photoemission spectroscopy, *Physical Review Materials*, 9 (2025) 095001 (8pages).
 14. Takeshi Nagai, Andi Mauliana, Keiichi Kobayashi, Akira Yamaguchi, Keisuke Miyazaki, Yue Yang, Jumpei Takeshita, Takeshi Fujita, Kayano Sunada, Hitoshi Ishiguro*, Takahiro Kondo*, Masahiro Miyauchi*, Broad-spectrum antimicrobial effects of hydrogen boride nanosheets, *Journal of Materials Chemistry B*, 13 (2025) 5723-5733.
 15. Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Osamu Oki, Ryuki Tsuji, Xiaoni Zhang, Iwao Matsuda, Kouji Sakaki, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo*, Effects of Ball Milling on Hydrogen Release Performance of Titanium Dihydride, *Journal of Physical Chemistry C*, 129 (2025) 6340–6351.
 16. Shruti Saini, Alana Sharma, Takahiro Kondo, Atanu Panda, Borophene and Its Transition Metal Doped Heterostructures: Recent Advancements Toward High-Performance Electrochemical Applications, *Chemistry Select*, 10 (2025) e04119; Correction: *Chemistry Select*, 11 (2025) e72566.
 17. 伊藤 伸一, 引地 美亜, 北川 路子, 野口 夏未, 袁 枚, 康 子豪, 安田 幸広, 福田 弘清, 下里 昇平, 竹下 幸佑, Susmita Roy, 辻 流輝, 大木 理, 後藤 大河, 近藤 剛弘, 熱重量分析器－質量分析器複合システムの構築とホウ化水素 (HB) ナノシートの水素放出特性, *表面と真空*, 68 (2025) 245-250.
 18. 宮内 雅浩, 近藤 剛弘, 軽量・安全・光応答性の水素キャリア「ホウ化水素シート」, *会報光触媒*, 77 (2025) 26-33.
- <特許>
1. 宮内雅浩, 山口晃, 砂田香矢乃, 石黒斉, 永井武, 近藤剛弘, “抗菌・抗ウイルス用ホウ化水素含有シート、抗菌・抗ウイルス用組成物および抗菌・抗ウイルス性部材”, 出願人: 国立大学法人東京工業大学, 地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所, 国立大学法人筑波大学, 日本国特許 特許第 7745195 号, 登録日 2025.9.18
 2. 近藤剛弘, 石引涼太, 後藤大河, 伊藤伸一, 木下喜裕, “水素貯蔵放出材料およびその製造方法”出願

人：国立大学法人筑波大学，国立大学法人東京工業大学，特許 07606707 号，米国特許 US12384675，登録日 2025.8.12

<学会発表>

国際会議

1. Takahiro Kondo : Fundamental Research on Materials for Carbon Neutrality, Visiting academic leader equity program at FTMD ITB, Co-working Space 1st Floor FTMD ITB (Indonesia). 2026.1.20. **(Invited talk)**
2. Susmita Roy, Kartik Sahu, Osamu Oki, Keita Nakayama, Natsumi Noguchi, Shohichi Furukawa, Shin-ichi Ito, Kouji Sakaki, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Robust Al(III)-based Metal-organic Framework for high volumetric hydrogen uptake at room temperature, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025; Pacifichem 2025, Hawaii Convention Center (Hawaii) 2025.12.15. (oral)
3. O. Oki, S. Roy, K. Nakayama, N. Noguchi, T. Kondo: Porous materials and their lithium-doped derivatives for room-temperature hydrogen storage, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025; Pacifichem 2025, Hawaii Convention Center (Hawaii) 2025.12.15. (oral)
4. Kosuke Takeshita, Miwa Hikichi, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Shohei Shimozato, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: Synthesis and Characterization of Potassium-doped Hydrogen Boride Nanosheets, Materials Research Meeting 2025 (MRM 2025), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2025.12.11. (poster)
5. Takahiro Kondo : New 2D boron materials for hydrogen creation, storage, and usage, **Cluster Keynote**, Materials Research Meeting 2025 (MRM2025), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan). 2025.12.10. **(Invited talk)**
6. Hikari Yoshioka, Mitsuhiro Saito, Satoshi Tominaka, Susumu Okada, Mina Maruyama, Yanlin Gao, Ben Slater, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Yuichi Ikuhara, Shin-ichi Orimo, Hideo Hosono, Takahiro Kondo: Hydrogen Boride Framework Formed on the Surface of Calcium Hexaboride, Materials Research Meeting 2025 (MRM 2025), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2025.12.9. (oral)
7. Shohei Shimozato, Miwa Hikichi, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Yukihiro Yasuda, Kosuke Takeshita, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: Synthesis of Na-doped Hydrogen Boride Nanosheets Using Titrimetric Neutralization Reaction, Materials Research Meeting 2025 (MRM 2025), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2025.12.9. (poster) **(MRM2025 Poster Award 受賞, ACS Publications Outstanding Poster Award 受賞)**
8. Karin Oiwa, Rinpei Ueno, Jinyu Li, Linghui Li, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Susmita Roy, Ken Sakaushi, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Effect of Catalyst Surface Hydrophilicity on Oxygen Evolution Reaction Activity, Materials Research Meeting 2025 (MRM 2025), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2025.12.9. (poster)
9. Susmita Roy, Kartik Sau, Osamu Oki, Nobuko Hanada, Keita Nakayama, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Shohichi Furukawa, Ikutaro Hamada, Kouji Sakaki, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Robust Al(III)-based Metal-organic Framework for high volumetric hydrogen uptake at room temperature, Materials Research Meeting 2025 (MRM 2025), Pacifico Yokohama, Yokohama (Japan), 2025.12.9. (oral)
10. Takahiro Kondo : Recent Progress of Hydrogen Boride and Boron Monosulfide, International Boron Symposium 2025 (Boron2025), Ankara (Turkiye). 2025.12.3. **(Invited talk)**
11. Myu Kawase, Natsumi Noguchi, Shraddha Gupta, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takeshi Fujita, Ken Sakaushi and Takahiro Kondo: Synthesis and Characterization of Ni and Cu Nanoparticles Supported on Hydrogen Boride Nanosheets, 38th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), KFC Hall and Rooms, Tokyo (Japan) 2025.11.19, (poster)
12. Miwa Hikichi, Junpei Takeshita, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Yukihiro Yasuda, Luong Thi Ta, Kurt Irvin M. Rojas, Iwao Matsuda, Satoshi Tominaka, Yoshitada Morikawa, Osamu Oki, Ikutaro Hamada, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Controlling

- Photoinduced H₂ Release from Freestanding Borophane Sheets Under UV Irradiation by Tuning B-H Bonds, 38th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), KFC Hall and Rooms, Tokyo (Japan) 2025.11.19. (poster)
13. Karin Oiwa, Rinpei Ueno, Jinyu Li, Linghui Li, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Susmita Roy, Ken Sakaushi, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Effect of Catalyst Surface Hydrophilicity on Oxygen Evolution Reaction Activity, 11th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM MALAYSIA 2025), Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia), 2025.10.28. (poster) **(Best Poster Award 受賞)**
 14. Takanobu Uchida, Kosei Fukuda, Yukihiro Yasuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Natsumi Noguchi, Susmita Roy, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: Interaction between hydrogen boride sheets and ammonia borane, WORLD HYDROGEN TECHNOLOGY CONVENTION (WHTC) 2025, Clayton Hotel Burlington Road, Dublin (Ireland), 2025.10.21. (poster)
 15. Jinyu Li, Osamu Oki, Fuka Yoshida, Yuya Oaki, Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Exfoliation of rhombohedral boron monosulfide via liquid-phase route toward 2D BS Nanosheets, 11th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM MALAYSIA 2025), Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia), 2025.10.28. (poster)
 16. Noor Alam, Takahiro Kondo: In-situ growth, urea-driven morphological evolution of NiCo₂O₄ and MoCo₂O₄ nanostructures on stainless steel mesh: A comparative study, 11th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM MALAYSIA 2025), Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia), 2025.10.28. (poster)
 17. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Yasunobu Ando, Yoko Saito, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Formation of highly dispersed Mg on hydrogen-deficient HB nanosheets via solid-state reaction, 11th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM MALAYSIA 2025), Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia), 2025.10.28. (poster)
 18. Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Zihao Kang, Xiaoni Zhang, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Kouji Sakaki, Takahiro Kondo: The effect of oxide layer and ball milling atmosphere on the hydrogen desorption temperature of ball-milled TiH₂, 11th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM MALAYSIA 2025), Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia), 2025.10.28. (poster)
 19. Takahiro Kondo : New materials for contributing hydrogen generation, storage, and usage, 11th Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials (SACSEM MALAYSIA 2025), Universiti Kebangsaan Malaysia (Malaysia). 2025.10.28. **(Invited talk)**
 20. Jinyu Li, Osamu Oki, Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Exfoliation of rhombohedral boron monosulfide via liquid-phase route toward 2D BS Nanosheets, MANA International Symposium 2025, Auditorium, WPI-MANA Bldg., Namiki-site National Institute for Materials Science (NIMS), 2025.10.17. (poster)
 21. Andi Mauliana, Osamu Oki, Akira Yamaguchi, Miwa Hikichi, Takahiro Kondo, Masahiro Miyauchi: Stability and Dispersion of Hydrogen Boride Sheets in Solvents, The Fifteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC15), Ookayama Campus, Institute of Science Tokyo, 2025.9.29. (oral)
 22. Takahiro Kondo: New materials for contributing hydrogen generation, storage, and usage, 2025 International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices, Minhang Campus of East China Normal University (China), 2025.7.21. **(Invited talk)**
 23. Jinyu Li, Osamu Oki, Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Liquid phase exfoliation of rhombohedral boron monosulfide (r-BS) to two-dimensional BS nanosheets, 2025 International Symposium on Micro-Nano Materials and Devices, Minhang Campus of East China Normal University (China), 2025.7.21. (oral)

24. Takahiro Kondo : Creating new catalyst materials using boron monosulfide nanosheets, Seminar on Development of Functional Ceramics, NIMS Namiki Site WPI building (Japan), 2025.6.5. (Invited talk)

国内会議

1. 引地 美亜, 竹下 順平, Junyan Han, 伊藤 伸一, 大木 理, 辻 流輝, 長谷川 明, Samuel Jeong, 伊藤 良一, 松田 巖, 劔 隼人, 宮内 雅浩, 近藤 剛弘: 微量ピラジンを導入したホウ化水素ナノシートの耐熱性および耐光性の向上, 日本化学会 第 106 春季年会 (2026), 東京理科大学 野田キャンパス, 2026.3.19. (poster)
2. 井村 聖樹, 張 葉平, 山口 晃, 足田 育之, 近藤 剛弘, 宮内 雅浩: ルイス塩基によるホウ素系ナノシートからの水素生成, 日本化学会 第 106 春季年会 (2026), 東京理科大学 野田キャンパス, 2026.3.19. (poster)
3. 寺島 陸駆, 伊藤 伸一, 野口 夏未, 竹下 幸佑, 下里 昇平, 川瀬 心優, 大木 理, 近藤 剛弘: 亜鉛ナノ粒子を担持したホウ化水素ナノシートの合成と評価, 日本化学会 第 106 春季年会 (2026), 東京理科大学 野田キャンパス, 2026.3.19. (poster)
4. 栗林 高樹, 吉村 篤軌, 竹内 宏充, 梅谷 有亮, 斎藤 広明, 大木 理, 近藤 剛弘: 金属導入によるホウ化水素(HB)シートの高比表面積化検討, 日本化学会 第 106 春季年会 (2026), 東京理科大学 野田キャンパス, 2026.3.17. (oral)
5. 森 寛太, 上野 凜平, Jinyu Li, 大岩 香凜, 大木 理, 谷口 尚, 宮川 仁, 近藤 剛弘: リンをドーブした菱面体硫化ホウ素の合成と評価, 日本化学会 第 106 春季年会 (2026), 東京理科大学 野田キャンパス, 2026.3.17 (oral)
6. 爲我井 和佳, 野口 夏未, Zihao Kang, 福田 弘清, 伊藤 伸一, 引地 美亜, 大木 理, 近藤 剛弘: 配位子残渣を含まないNi添加ホウ化水素ナノシートの合成と特性評価, 日本化学会 第 106 春季年会 (2026), 東京理科大学 野田キャンパス, 2026.3.17. (oral)
7. Kartik Sau, Ikutaro Hamada, Tamio Ikeshoji, Yiming Lu, Susmita Roy, Shohichi Furukawa, Linda Zhang, Hung Ba Tran, Takahiro Kondo, Hao Li, Shin-ichi Orimo: Hybrid Sampling Machine-Learning Potentials for Accurate Hydrogen Adsorption in MOF-303, Spring Meeting of The Japan Institute of Metals and Materials, Tokyo Metropolitan University, Tokyo (Japan). 2026.3.13. (oral).
8. N. Noguchi, K. Goto, S. Shimozato, Z. Kang, M. Yuan, M. Hikichi, S. Ito, O. Oki, M. Miyakawa, T. Fujita, Y. Saito, Y. Ando, H. Hosono, S. Orimo, T. Kondo: Formation of highly dispersed Mg on hydrogen deficient HB nanosheets, 第 18 回日本ホウ素・ホウ化物研究会 (JSBB2025), 東北大学 片平さくらホール (片平キャンパス), 2026.2.21. (oral)
9. 寺島 陸駆, 竹下 幸佑, 下里 昇平, 野口 夏未, 川瀬 心優, 伊藤 伸一, 大木 理, 近藤 剛弘: 還元剤を用いて亜鉛ナノ粒子を担持したホウ化水素ナノシートの合成, 第 18 回日本ホウ素・ホウ化物研究会 (JSBB2025), 東北大学 片平さくらホール (片平キャンパス), 2026.2.21. (poster)
10. 下里 昇平, 竹下 幸佑, 野口 夏未, 引地 美亜, 伊藤 伸一, 大木 理, 山口 寛月, 松田 巖, 折茂 慎一, 近藤 剛弘: ナトリウム添加ホウ化水素の合成と室温での水素吸着特性評価, 第 18 回日本ホウ素・ホウ化物研究会 (JSBB2025), 東北大学 片平さくらホール (片平キャンパス), 2026.2.21. (poster)
11. 山口 寛月, 浜根 大輔, Xiaoni Zhang, 堀尾 眞史, 松田 巖, 立石 幾真, 中嶋 武, 安藤 康伸, 近藤 剛弘: ツイスト二層ボロファンにおける一次元モアレ構造の観察と考察, 第 18 回日本ホウ素・ホウ化物研究会 (JSBB2025), 東北大学 片平さくらホール (片平キャンパス), 2026.2.21. (poster)
12. Yifu Liu, Masafumi Horio, Yu Murano, Heming Yin, Xiaoni Zhang, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Junyan Han, Takahiro Kondo: Study of Carbon Dioxide (CO₂) Conversions on Hydrogen Boride (HB) Sheets, 第 18 回日本ホウ素・ホウ化物研究会 (JSBB2025), 東北大学 片平さくらホール (片平キャンパス), 2026.2.21. (oral)
13. 近藤 剛弘: 物質科学と材料科学の鍵を握る表面科学, 東京大学物性研究所短期研究会 現代表面科学の到達点とフロンティアを超えて, 東京大学物性研究所 (千葉). 2026.2.17. (Invited talk)
14. 劉 毅夫, 堀尾 眞史, 村野 由羽, Yin HeMing, Zhang Xiaoni, 山口 寛月, 近藤 剛弘, 松田 巖: Carbon Dioxide Conversion to Ethane on Hydrogen Boride Sheets Studied by Ambient-Pressure X-ray Photoelectron, 第 39 回日本放射光学会年会・放射

- 光科学合同シンポジウム, 東北大学百周年記念会館 川内萩ホール, 2026.1.9. (oral)
15. 長谷川 礼佳, Arpita Varadwaj, Alexandre Lira Foggiatto, 新部正人, 山崎貴大, 堀尾眞史, 安藤康伸, 近藤 剛弘, 松田巖, 小嗣真人: 多様体学習による窒化ホウ素の XAS スペクトルの自動解析, 第 39 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 東北大学百周年記念会館 川内萩ホール, 2026.1.9. (oral)
 16. 山口寛月、Heming Yin、新部正人、Jingmin Tang、宮本将成、辻川夕貴、櫻井遥大、村野由羽、小澤健一、堀尾眞史、山浦淳一、近藤 剛弘、松田巖: 軟 X 線吸収分光及び軟 X 線光電子分光によるホウ化水素シートニッケル界面における結合状態の評価, 第 39 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 東北大学百周年記念会館 川内萩ホール, 2026.1.9. (oral)
 17. 新部正人, 廣森慧太, 堀尾眞史, 宮本将成, 中嶋武, 安藤康伸, 小嗣真人, 吹留博一, 近藤 剛弘, 松田巖: 未踏物質探索のための顕微 X 線吸収分光装置の開発, 第 39 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 東北大学百周年記念会館 川内萩ホール, 2026.1.9. (Poster)
 18. 中山 佳汰, 大木 理, Roy Susmita, 伊藤 菜緒子, 辻流輝, 野口 夏未, 古川 翔一, 折茂 慎一, 近藤 剛弘: 有機多孔質材料の室温水素吸蔵特性の評価, 表面界面スペクトロスコーピー2025, 湘南国際村センター, 2025.12.5. (poster)
 19. 下里昇平, 引地美亜, 伊藤伸一, 大木 理, 辻流輝, 野口夏未, 安田幸広, 竹下幸佑, 山口寛月, 松田巖, 折茂慎一, 近藤 剛弘: 滴定中和反応を用いたナトリウム添加ホウ化水素ナノシートの合成, 表面界面スペクトロスコーピー2025, 湘南国際村センター, 2025.12.5. (oral)
 20. 中山 佳汰, 大木 理, Roy Susmita, 伊藤 菜緒子, 辻流輝, 野口 夏未, 古川 翔一, 折茂 慎一, 近藤 剛弘: 有機多孔質材料の室温水素吸蔵特性の評価, 高分子学会関東支部 茨城地区「若手の会」茨城地区高分子学会, 教職員支援機構(つくば), 2025.12.1. (Rising Star 発表賞受賞) (oral)
 21. Kenji Hayashida, Bang Lu, Ravi Singh, Yasuo Yoshida, Takahiro Kondo, Satoru Takakusagi, Kotaro Takeyasu: Carbon defect sites with unpaired electrons as the origin of activity in metal-free ORR catalysts, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (oral)
 22. Tetta Takeuchi, Ryusei Kojima, Ayumu Sakurai, Bang Lu, Tadahiro Fujitani, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Satoru Takakusagi, Kotaro Takeyasu: Steady-State Analysis of CO₂ Hydrogenation over CuZn-Based Single-Crystal and Powder Model Catalysts, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (oral)
 23. Ayumu Sakurai, Tetta Takeuchi, Junji Nakamura, Takahiro Kondo, Kotaro Takeyasu: Adsorption behavior of formaldehyde on Zn/Cu(111) model catalyst, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (oral)
 24. Natsumi Noguchi, Kazuho Goto, Shin-ichi Ito, Takeshi Fujita, Yasunobu Ando, Yoko Saito, Hideo Hosono, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Formation of highly dispersed Mg on hydrogen deficient HB nanosheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (oral)
 25. Jinyu Li, Osamu Oki, Mei Yuan, Natsumi Noguchi, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Liquid phase exfoliation of rhombohedral boron monosulfide (r-BS) to two-dimensional BS nanosheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (oral)
 26. Xiaoni Zhang, Yuki Tsujikawa, Masashige Miyamoto, Mei Yuan, Kazuki Yamaguchi, Masafumi Horio, Kenichi Ozawa, Kunio Yubuta, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Synthesis of novel free-standing atomic layers and research into line-node semimetals, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (Invited talk)
 27. Yuki Tsujikawa, Xiaoni Zhang, Masafumi Horio, Fumio Komori, Takeru Nakashima, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Formation and

- electronic structure of boron–metal composite atomic chains on a 2D surface, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.22. (Invited talk)
28. Kazuki Yamaguchi, Ikuma Tateishi, Daisuke Nishino-Hamane, Takeru Nakashima, Yasunobu Ando³, Xiaoni Zhang, Masafumi Horio, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda: Emergence of one-dimensional moiré superlattice in twisted bilayer borophane, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.21. (oral) (講演奨励賞 スチューデント部門 受賞)
 29. Rimpei Ueno, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Synthesis and Characterization of Heteroatom-Doped Rhombohedral Boron monosulfide (r- BS), Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.21. (poster)
 30. Keita Nakayama, Osamu Oki, Susmita Roy, Naoko Ito, Ryuki Tsuji, Natsumi Noguchi, Shohichi Furukawa, Shin-ichi Orimo, Takahiro Kondo: Evaluation of room temperature hydrogen storage properties of organic porous materials, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.21. (poster)
 31. Miwa Hikichi, Junpei Takeshita, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Yukihiro Yasuda, Luong Thi Ta, Kurt Irvin M. Rojas, Iwao Matsuda, Satoshi Tominaka, Yoshitada Morikawa, Osamu Oki, Ikutaro Hamada, Masahiro Miyauchi, Takahiro Kondo: Controlling UV induced hydrogen release from HB nanosheets by ion exchange mediated BHB/BH ratio modulation, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.21. (poster)
 32. Shohei Shimozato, Miwa Hikichi, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Yukihiro Yasuda, Kosuke Takeshita, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: Synthesis of Sodium-doped Hydrogen Boride Nanosheets Using Titrimetric Neutralization Reaction, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.21. (poster)
 33. Myu Kawase, Natsumi Noguchi, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takeshi Fujita, Ken Sakaushi, Takahiro Kondo: Synthesis and dispersion control of Ni and Cu nanoparticles on Hydrogen Boride Nanosheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (poster)
 34. Kosei Fukuda, Shin-ichi Ito, Miwa Hikichi, Iwao Matsuda, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: Ammonia functionalization and surface transformation of hydrogen boride nanosheets, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (poster)
 35. Kosuke Takeshita, Miwa Hikichi, Shin-ichi Ito, Natsumi Noguchi, Shohei Shimozato, Kazuki Yamaguchi, Iwao Matsuda, Shin-ichi Orimo, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: Evaluation of Potassium-doped Hydrogen Boride Nanosheets Synthesized via a Novel Method, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (oral) (講演奨励賞 スチューデント部門 受賞)
 36. Reika Hasegawa, Arpita Varadwaj, Alexandre Lira Foggatto, Masahito Niibe, Takahiro Yamazaki, Masafumi Horio, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, Masato Kotsugi: Unsupervised classification of boron nitride structures via UMAP of X-ray absorption spectra, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (poster) (講演奨励賞 スチューデント部門 受賞)
 37. Karin Oiwa, Rinpei Ueno, Jinyu Li, Linghui Li, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Susmita Roy, Ken Sakaushi, Masashi Miyakawa, Takashi Taniguchi, Takahiro Kondo: Effect of Catalyst Surface Hydrophilicity on

- Oxygen Evolution Reaction Activity, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (oral)
38. Zihao Kang, Shin-ichi Ito, Mei Yuan, Kosei Fukuda, Natsumi Noguchi, Iwao Matsuda, Tadahiro Fujitani, Hajime Kawanami, Ikutaro Hamada, Ryuki Tsuji, Osamu Oki, Takahiro Kondo: High selectivity dehydration of formic acid on hydrogen boride, Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (oral)
39. Mei Yuan, Takahiro Kondo: The effect of oxide layer and ball milling atmosphere on the performance of ball-milled TiH_2 , Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2025 (JVSS 2025), Tsukuba International Congress Center, 2025.10.20. (Invited talk)
40. 林田健志・魯邦・RAVI, Singh・吉田靖雄・近藤 剛弘・高草木達・武安光太郎, メタルフリー燃料電池触媒における電子状態と活性点構造の相関解析, 第 136 回触媒討論会, 東北大学青葉山コモンズ, 2025.9.17. (oral)
41. 櫻井 歩, 竹内 哲大, 中村 潤児, 近藤 剛弘, 武安光太郎: Zn/Cu(111)モデル触媒におけるホルムアルデヒドの吸着特性, 第 136 回触媒討論会, 東北大学青葉山コモンズ, 2025.9.17. (oral)
42. 竹内哲大・小島隆聖・櫻井歩・魯邦・藤谷忠博・近藤 剛弘・中村潤児・高草木達・武安光太郎: CuZn系粉体モデル触媒を用いた CO_2 -メタノール転換反応の定常状態解析, 第 136 回触媒討論会, 東北大学青葉山コモンズ, 2025.9.17. (oral)

マテリアル分子設計部門

教員：

石塚智也（数理物質系・化学域・准教授）

大学院生：

李天忱（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D2）

小幡勇淳（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・D1）

竹内将貴（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M2）

西本健太（数理物質科学研究群・化学学位プログラム・M1）

石塚智也

<研究成果>

小分子基質の酸化・還元反応に対する触媒機能を有する新規遷移金属錯体分子の創出と、ポルフィリン分子の光学特性・酸化還元特性の解明を目的に研究を進めている。本年度は、以下の3つの項目に関して、研究を進めた。

【 1 】 Dodecaphenylporphyrin 誘導体のソルバトクロミズム (*J. Porphyrins Phthalocyanines* **29**, 520-527 (2025))

ポルフィリンのソルバトクロミズムは、その中心金属の軸位への溶媒配位に基づくものと、その励起状態の電荷移動性に基づくものが報告されている。一方、サドル型に歪んだポルフィリンについては、中心金属の軸位への溶媒配

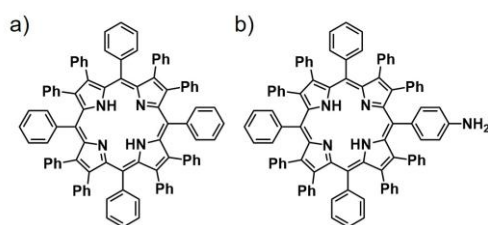


図 1. a) H₂DPP と b) H₂DPP-NH₂ の構造.

位に基づくもののみが報告されている。一方、本研究では、サドル型に歪んだドデカフェニルポルフィリン(H₂DPP; 図 1a)と、そのメソ位アリール基のパラ位にアミノ基を導入した誘導

体(H₂DPP-NH₂; 図 1b)について、複数の溶媒を用いてソルバトクロミズムを検討した。その結果、H₂DPP では、CH₂Cl₂ 中で 468 nm に観測された Soret 帯の吸収極大が、DMSO 中では 486 nm に長波長シフトし、H₂DPPNH₂ では、CH₂Cl₂ 中で 475 nm に観測された Soret 帯の吸収極大が、DMSO 中では 499 nm に長波長シフトした。この結果から、H₂DPP よりも H₂DPP-NH₂ の方が、溶媒の極性に依存して大きな長波長シフトを示すことが分かった。さらに、溶媒の極性に基づく各種パラメータに対するプロットや TD-DFT 計算を通じて、このソルバトクロミズムの起源を明らかにした。

【 2 】 四重縮環ポルフィリンの周辺部における窒素ドーピングと、34 π 芳香族分子を形成するための多段階のプロトン共役電子移動(*J. Am. Chem. Soc.* **148**, 14353-14369 (2026))

近年、新たな分子機能の開発を目的として、 π 共役系分子に窒素などのヘテロ原子を導入する研究が盛んに行われている。以前に我々は、狭い HOMO-LUMO ギャップと高い電子受容性を特徴とする四重縮環ポルフィリン(QFP)の合成を報告した。QFP は、狭い HOMO-LUMO ギャップと高い電子受容性を特徴とする。本研究で我々は、周辺部に4つの配位性イミン窒素を有する QFP 誘導体を合成した(**1**; 図 2)を合成し、**1** のイミン窒素の段階的なプロトン化と酸化還元挙動を調査した。その結果、酸性条件下で還元電位が段階的に正方向へシフトすることを観測した。さらに、**1** の還元種のさらなるプロトン化が、まだプロトン化されていない

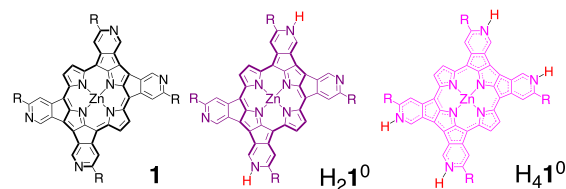


図 2. QFP 誘導体 **1**, H₂**1**⁰, H₄**1**⁰ の構造.

イミン窒素の塩基性の増大を誘起することを解明した。還元種におけるイミン窒素部位における、さらなるプロトン化を含む段階的な

PCET 過程を通じて、**1** の $4\text{H}^+/4\text{e}^-$ 還元を達成した。また NICS および ACID 計算を用いて、**1** の $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ および $4\text{H}^+/4\text{e}^-$ 還元種($\text{H}_2\text{1}^0$ および $\text{H}_4\text{1}^0$)の芳香族性を評価した。 $\text{H}_2\text{1}^0$ は、分子全体に広がるエネルギー的に不安定な 32π の反芳香族サーキットを形成するのではなく、孤立した 6π または 10π の芳香族サーキットの形成によって安定化されていた。対照的に、 $\text{H}_4\text{1}^0$ については、単結合と二重結合が交互に並ぶ従来の芳香族環を描くことはできないが、 30π の **1** を 4e^- 還元すると、 $\text{H}_4\text{1}^0$ の 34π 芳香族系が出現する。この発見は、多段階 PCET の実験的実証としては初めてのものである。

<論文>

1. T. Ishizuka, Y. Obata, R. Nishida, S. Yoshida, S. Sato, T. Kojima, “Nitrogen Doping at the Periphery of a Quadruply-Fused Porphyrin and Its Multi-Step Proton-Coupled Electron Transfer to Form a 34π Aromatic Molecule”, *J. Am. Chem. Soc.* **148**, 14353-14369 (2026).
2. T. Kojima, T. Takaoka, Y. Chiba, H. Kotani, H. Fujisaki, T. Ishizuka, S. Yanagisawa, M. Kubo, Y. Shiota, K. Yoshizawa, “Mechanistic Insight into Water Oxidation Catalysis by a Mononuclear Ruthenium Complex”, *Inorg. Chem.* **64**, 8620-8629 (2025).
3. T. Ishizuka, H. Tanaka, T. Kojima, “Solvatochromism of Dodecaphenylporphyrin and Its Derivatives”, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **29**, 520-527 (2025).

<著書>

1. Tomoya Ishizuka and Takahiko Kojima, “Catalytic Functionalization of Hydrocarbons Including Methane Using Transition Metal Complexes as Molecular Catalysts”, in *Progress in Inorganic Chemistry*, D. Goldberg, Ed; John Wiley & Sons, Inc., **2026**, in press.
2. Hiroto Fujisaki, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima, “Iron Complexes as Bio-inspired Catalysts for Efficient and Selective Oxidation of Organic Compounds” in *Iron in Biology: Molecular Structures, Cellular Processes and Living Systems*, Y. Shiro, H.

Sawai, T. Tosha, Eds.; Royal Society of Chemistry, **2025**, 197-215.

<学会発表>

国内会議

1. 田中陽、石塚智也、小谷弘明、酒井隼人、羽曾部卓、小島隆彦、「サドル型に歪んだ Sn(IV)-ポルフィリンとドナー分子により選択的に形成された 1:1 錯体における光誘起電子移動」、日本化学会第 106 春季年会、船橋、2026.3.17-20（一般口頭発表）
2. Yuma Obata, Risa Nishida, Tomoya Ishizuka, Satoshi Yoshida, Sota Sato, Takahiko Kojima, “Impact of Multi-Step Proton-Coupled Electron-Transfer Reduction on the Aromaticity in Extended π -Conjugated Systems with Nitrogen Doping at the Periphery,” 日本化学会第 106 春季年会、船橋、2026.3.17-20（一般口頭発表）
3. 西本健太、石塚 智也、小島隆彦、「自己光増感型 CO_2 還元触媒として機能する Ru(II)二核錯体の置換基効果」、日本化学会第 106 春季年会、船橋、2026.3.17-20（一般口頭発表）
4. 竹内 将貴、石塚 智也、魏 蓮玉、田中 翔悟、小島 隆彦、「疎水性キャビティをもつ Compound I モデル錯体を用いた基質酸化反応の速度論的研究」、日本化学会第 106 春季年会、船橋、2026.3.17-20（一般口頭発表）
5. Hiro Tanaka; Tomoya Ishizuka; Hiroaki Kotani; Yasuko Osakada, Mamoru Fujitsuka, Takahiko Kojima, “Selective formation and photodynamics of a triad made of a saddle-distorted SnIV porphyrin with axially coordinated ferrocene derivative and an electron acceptor,” 錯体化学会第 75 回討論会、長崎、2025.9.15-17（一般口頭発表）
6. 竹内 将貴、石塚 智也、魏 蓮玉、田中 翔悟、小島 隆彦、「疎水性キャビティをもつ Compound I モデル錯体を用いた基質酸化反応」、錯体化学会第 75 回討論会、長崎、2025.9.15-17（一般口頭発表）
7. 小幡勇淳、西田梨紗、佐藤宗太、吉田知史、石塚 智也、小島隆彦、「外周部に配位性イミン窒素有する四重縮環ポルフィリン-亜鉛錯体の合成と多段

「段階プロトン共役電子移動過程の解明」、第 35 回基礎有機化学討論会、名古屋、2025.9.9-11（一般口頭発表）