

新潟大学研究推進機構超域学術院 研究プロジェクト 年次報告書 (2010 年度)

(1) 研究プロジェクト名

キララらせん超高分子膜にプログラムされた分子認識機能と電子・磁気機能のナノフュージョンによる超機能の創成

(2) 研究プロジェクト構成員・職・氏名

リーダー 青木俊樹 (自然科学系・教授)

メンバー 金子隆司 (自然科学系・教授)

八木政行 (自然科学系・教授)

寺口昌宏 (自然科学系・助教)

他 学内メンバー 7 名 (ドクター学生含む)

学外メンバー 3 名

(3) 研究成果の概要

①2010 年度に設定した計画 (何をどこまで行うか)

サブテーマ (1)

キララらせん超高分子膜にプログラムされた分子認識機能を発現させるべく、本研究グループの独創シーズを用いた 2 次元高分子合成法への基盤技術の確立を行う。

具体的には以下の 3 項目を行う。

(1) 片巻きらせん高分子膜の膜状態での高分子反応 (SCAT) を用いて、膜の構造の精密制御を行う。

(2) 片巻きらせん高分子膜の膜状態での高分子反応 (SCAT) を用いて、2D 超分子形成能を持つ低分子化合物を合成し、これよりの 2D 超分子膜調製を試みる。

(3) 上記の膜を用いて、分子認識機能として、気体透過分離能を測定する。

サブテーマ (2)

ラジカル生成可能なキララポリマーを合成する手法を用いた高スピンキララポリラジカルに関して、フェリ磁性的な相互作用も含め、その組織化法についてより広範囲に検討する。具体的には、らせんピッチやシークエンスなど、らせん構造の精密制御とそれに伴う磁気秩序構造の制御を目指し、2010 年度は、以下の項目について計画した。

(1) 剛直に側鎖が結合した分子内水素結合可能なフェニルアセチレンモノマーの設計・合成およびキララ触媒を用いたらせん選択重合の実現

(2) 水素結合可能な置換基を有するフェニレンエチニレン型モノマーの設計・合成および光学活性ならせん主鎖ポリラジカルの合成とらせん安定性の解析

(3) カーボンナノチューブとの複合化によるキララポリラジカル高次組織体構築と磁気的性質の解明

サブテーマ (3)

近年、環境問題やエネルギー問題が深刻化している中、光化学エネルギー変換系の構築

に大きな関心が寄せられている。本研究提案では、水素生成型太陽電池の創製を目指す。水素生成型太陽電池は、太陽光を電気エネルギーに変換すると同時に、水から水素を生成する革新的な太陽電池である。太陽光により水素のような高エネルギー有用物質を生成するためには、水を電子源として利用することが必要不可欠である。すなわち、可視光で水の酸化反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) が駆動する水の光酸化系の構築が必要である。近年我々は、ターピリジン(tpy, 2,2';6',2''-terpyridine)配位子およびピリジルナフチリジン(pynp)配位子を有する単核ルテニウム(II)アコ錯体が化学量論的に光異性化することを報告した。光異性化反応によりルテニウム錯体のプロトン共役電子移動過程および、酸素生成触媒能が制御できることを見出した。水の触媒反応では、ルテニウム(II)アコ ($\text{Ru}^{\text{II}}=\text{OH}_2$) 錯体のプロトン共役電子移動により生成するルテニルオキシ ($\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$) 種が鍵中間体として働くことが指摘されている。Fig. 1 に示すような、*cis,cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpy})_2(\text{pyanth})(\text{OH}_2)]^{4+}$ (**1**) (tpy= 2,2';6',2''-terpyridine, pyanthy = 5-phenyl-2,8-di(2-pyridyl)anthrydine) は近接したアコ配位子を有するため、誘導される $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ の分子内カップリングによる効果的な水の酸化が期待できる。本研究では、単核ルテニウム(II)アコ錯体の光異性化反応を利用して、新規二核ルテニウムアコ錯体 **1** を合成することを目指して研究を実施する。

②上記①の計画の進展状況

サブテーマ (1)

- (1) 片巻きらせん高分子膜の膜状態での高分子反応 (SCAT) を用いて、膜の構造の精密制御を行うため、SCAT活性高分子と不活性高分子のブレンド膜、SCAT活性高分子と不活性高分子の共重合体、あるいは、フォトマスクを用いた方法で行った。
- (2) 片巻きらせん高分子膜の膜状態での高分子反応 (SCAT) を用いて、2D超分子形成能を持つ低分子化合物を合成した。これを表面修飾剤として用いて、2D超分子表面膜調製を行った。
- (3) 上記の膜を用いて、気体透過分離能を測定し、一定の機能を検出できた。

サブテーマ (2)

- (1) 水素結合可能な置換基を有するモノマーとして 4-(4-ドデシルオキシビフェニル)-3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンを新規に合成し、光学活性なフェニルエチルアミン存在下、ロジウム錯体触媒によりらせん選択重合が進行し、分子内水素結合により安定化された片巻優先らせん構造を有するポリ(フェニルアセチレン)誘導体が得られた。安定ラジカル種のらせん配置に繋がる4位に剛直な置換基を導入可能であることを明らかとした。また、らせん構造の有無により発光波長を制御できることを明らかにした。
- (2) 3,5-ジヨードフェニルヒドロガルビノキシルと光学活性基を有するジエチルベンゼン誘導体を $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 触媒により重合してポリ(1,3-フェニレンエチニレン)誘導体を合成した。2位に疎溶媒効果を高めるメチル基、4位に分子内水素結合可能なアミド結合を有する光学活性基を導入することで、片巻優先らせんフォルダマー形成を促進し、メチル基やアミド結合のないものに比べて約6倍の強度でCDシグナル

を示すポリラジカルが得られた。

(3)オリゴ(9,10-アントリレンエチニレン)型ポリラジカルに剛直かつ光学活性なビナフチル構造を導入することでアントラセンユニットの空間配置を制御し、 π - π 相互作用を抑制したポリマーを合成した。その蛍光強度は対応するモノマーモデルに比べて32%の減少で押さえられ、固体状態でも蛍光が見られた。カーボンナノチューブとの複合化により反強磁性ながらも磁氣的相互作用が増大することが明らかとなった。

サブテーマ (3)

配位子 pyanthy と 1 当量の $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ をエタノール中で反応させたとき、 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{Cl}]\text{Cl}$ が選択的に生成した。 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{Cl}]\text{Cl}$ とさらに 1 当量の $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ を反応させても、pyanthy 配位子と tpy 配位子間の立体障害により錯体 **1** の合成は困難であった。 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{Cl}]\text{Cl}$ を硝酸銀の存在下で二時間還流後 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2](\text{NO}_3)_2$ を得て、蒸気拡散法によりアコ配位子が硝酸イオンと置換した $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{NO}_3](\text{NO}_3)$ を単離し、X線構造解析に成功した。

$\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ から $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ の光異性化反応を ^1H NMR スペクトルにより追跡した。光照射に伴い $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ 由来のピークが消失し、高磁場側に $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ に由来のピークが観測された。また、520 nm における光異性化反応の量子収率は $8 \times 10^{-4}\%$ であった。

$\text{cis}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ および $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ の Pourbaix diagram を図 2A 及び B にそれぞれ示す。 $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ では、中性付近において一段階で二電子二プロトンのプロトン共役電子移動反応により $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ が生成することが示された。これに対し、 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ は中性付近では、可逆的な第一酸化、および非可逆的な第二酸化波を示された。第一酸化の電位は pH に対して 59 mV/pH の傾きで変化したが、第二酸化波の電位は pH=4-12 の間で pH に依存しなかった。中性付近では、 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ は $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2$ の一電子一プロトン過程で $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}$ 酸化され、 $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}$ 間での不均化反応によって $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ が生成し、 $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ から $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ が生成したと考えられる。

$\text{cis}-[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyanthy})\text{OH}_2]^+$ と $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ を 1 : 1 で水中で混合して microwave を用いて加熱し、錯体 **1** を Sephadex LH20 で分離精製した。錯体 **1** の吸収スペクトルでは、ターピリジンの π - π^* 由来の吸収が増大し、ターピリジン環への MLCT 吸収が増大した。錯体 **1** は ESI マススペクトル測定により同定された。

③上記①の計画の自己評価

サブテーマ (1)

基本的な手法により基本的な技術は達成できた。より広範な適用範囲と、各技術の統合が開始されている。

サブテーマ (2)

おおむね順調に進展している。すなわち、項目 (2) までの基本的な合成法については

その方法論を確立した。項目（3）についても、カーボンナノチューブとの複合化などについても予備的知見を集積しつつある。

サブテーマ（3）

Meyer らは水の酸化触媒能を示す錯体触媒として μ -O 架橋型二核ルテニウム錯体 $[(bpy)_2(OH_2)Ru(\mu-O)Ru(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine) を報告した。(J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4029.) この錯体による水の酸化機構は非常に活発に研究され、 $Ru^V=O$ 中間体の関与が指摘されているが、それに関する論争は近年でも最高国際水準の化学雑誌に掲載されている。(J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8464; *ibid.*, 2004, 126, 9786.) 四座配位子 (J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 7798.) または六座配位子 (J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 12802.) で架橋した二核ルテニウム錯体による水の酸化が近年報告されているが、その機構は殆ど言及されていない。単核錯体では、 $Ru^V=O$ と溶媒水分子との反応により過酸化物中間体 $Ru^{III}-OOH$ が生成する機構が提案されている。(J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 1545.) ルテニウムアコ錯体による水の酸化で、 $Ru=O$ 中間体の関与が指摘されているが、その触媒機構は活発に議論されている。(J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8464; *ibid.*, 2009, 131, 10397.) 最近、外圏水分子が $Ru^V=O$ 中間体に求核的に攻撃し、過酸化物中間体を経て O_2 分子が生成する機構が提案された。(J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 1545.) 一方、 $Ru=O$ 中間体オキソ間のカップリングにより $O-O$ 結合が形成され、 O_2 分子を生成する機構も有力な機構の一つである。本研究で合成した二核ルテニウム錯体 **1** は、は近接したアコ配位子を有するため、誘導される $Ru^V=O$ の分子内カップリングによる効果的な水の酸化が期待できる。錯体 **1** の酸化還元および水の酸化触媒機構を研究することにより、上述のルテニウムアコ錯体による水の酸化触媒機構の論争に一石を投じることが出来ると期待される。

④研究成果を踏まえた今後の研究計画

サブテーマ（1）

基本的手法は確立しているので、これらを統合し、キラルらせん超高分子膜にプログラムされた分子認識機能と超機能の創成を目指す。具体的には、キラルらせん超高分子の高分子反応に規則的な架橋を行い、その後、SCATを行った後、エクスホリエーションを行う。

サブテーマ（2）

基本的合成法は確立しているので、置換基の種類や置換位置を再検討した化合物について合成し、それらのらせんコンフォメーションの形成能およびらせん構造と磁気的性質の相関を明らかにしていくと共に、らせんポリラジカル分子間での磁気的相互作用とらせん性との相関を明らかにしていく。さらにこれらの磁気光学的性質についても明らかにする予定である。また、らせん構造の有無による発光挙動の変調を示すポリマーを新たに見出したので、これと磁気光学的性質とのナノフュージョンにも展開していく予定である。

サブテーマ（3）

(1) 光異性化機構および重要因子の解明：

trans-[Ru(tpy)(pyanthy)OH₂](NO₃)₂ 錯体の低温りん光測定、励起寿命測定、過渡吸収スペクトル測定および時間分解 EXAFS 測定を実施して、光異性化反応機構の仮説を

実証すると共に、*trans*-[Ru(tpy)(pyanthy)OH₂](NO₃)₂ 錯体のアコ配位子- pyanthy 配位子間の水素結合の重要性を探る。

- (2) 光異性化を利用した新規二核ルテニウムアコ錯体誘導体の合成と水の酸化触媒活性評価：光異性化反応を利用した合成戦略に基づいて、新規二核ルテニウムアコ錯体群を合成する。この酸化還元特性および水の酸化触媒活性を研究し、その水の酸化触媒機構を明らかにする。

⑤研究発表実績

サブテーマ (1)

ア 学会誌等 (発表者名, テーマ名, 学会誌名, 巻, 年月日)

1. New Achiral Phenylacetylene Monomers Having an Oligosiloxanyl Group Most Suitable for Helix-Sense-Selective Polymerization and for Obtaining Good Optical Resolution Membrane Materials, Lijia Liu, Yu Zang, Shingo Hadano, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Takeshi Namikoshi, *Macromolecules*, **43**(22), 9268-9276 (2010).
2. Three Mechanisms of Asymmetric Polymerization of Phenylacetylenes Having an L-Amino Ether Residue and Two Hydroxy Groups, Hongge Jia, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Yunosuke Abe, Takashi Kaneko, Shingo Hadano, Takeshi Namikoshi, Tomoyuki Ohishi, *Macromolecules*, **43**, 8353-8362 (2010).
3. Synthesis and helix-sense-selective polymerization of a novel phenylacetylene having a trisiloxanyl group and two hydroxyl groups and enantioselective permeability of the resulting chiral polymeric membrane: Effect of the trisiloxanyl group on the polymerization and enantioselective permeability, Lijia Liu, Yoshiyuki Oniyama, Yu Zang, Shingo Hadano, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Takeshi Namikoshi, Edy Marwanta, *Polymer (communications)*, **51**(12), 2460-2464 (2010).

イ 口頭発表 (発表者名, テーマ名, 学会等名, 年月日)

1. Synthesis of polymers from phenylacetylenes for permselective membranes, Toshiki Aoki, Pacificchem 2010, Dec. 15-20, 2010, Hawaii Convention Center
2. Helix-sense-selective polymerization of achiral phenylacetylenes and selective cyclicaromatization of the resulting cis-cisoidal poly(phenylacetylene)s, Toshiki Aoki, 2010 International Symposium on Nano Structures, Nov. 4-5, 2010, Pohang, Korea
3. Helix-Sense-Selective Polymerization of Achiral Phenylacetylenes and Selective Cyclicaromatization of the Resulting Cis-Cisoidal Poly(phenylacetylene)s, Toshiki Aoki, Molecular Chirality 2010, Jul. 11-12, 2010 Sapporo Convention Center
4. 立体規則性共役ポリマーの合成と光トポロジカル超分子ポリマー化、青木俊樹、東海シンポジウム、高分子学会東海支部主催、高分子が時代を変える、2010年1月14日、名古屋国際会議場

ウ 出版物 (著者名, 書名, 出版社名, 年月日)

1. らせん選択重合体膜の光トポケミカル超分子膜化、浪越毅、波多野慎悟、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、*化学工業*、**61**(11)、846-854.

サブテーマ (2)

ア 学会誌等 (発表者名, テーマ名, 学会誌名, 巻, 年月日)

1. New Achiral Phenylacetylene Monomers Having an Oligosiloxanyl Group Most Suitable for Helix-Sense-Selective Polymerization and for Obtaining Good Optical Resolution Membrane Materials, Lijia Liu, Yu Zang, Shingo Hadano, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Takeshi Namikoshi, *Macromolecules*, **43**(22), 9268-9276 (2010).
2. Three Mechanisms of Asymmetric Polymerization of Phenylacetylenes Having an L-Amino Ether Residue and Two Hydroxy Groups, Hongge Jia, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Yunosuke Abe, Takashi Kaneko, Shingo Hadano, Takeshi Namikoshi, Tomoyuki Ohishi, *Macromolecules*, **43**, 8353-8362 (2010).
3. Synthesis and helix-sense-selective polymerization of a novel phenylacetylene having a trisiloxanyl group and two hydroxyl groups and enantioselective permeability of the resulting chiral polymeric membrane: Effect of the trisiloxanyl group on the polymerization and enantioselective permeability, Lijia Liu, Yoshiyuki Oniyama, Yu Zang, Shingo Hadano, Toshiki Aoki,* Masahiro Teraguchi, Takashi Kaneko, Takeshi Namikoshi, Edy Marwanta, *Polymer (communications)*, **51**(12), 2460-2464 (2010).

イ 口頭発表 (発表者名, テーマ名, 学会等名, 年月日)

1. 大澤愛実、浪越 毅、エディ マルワント、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / 4 位にフェニル基を有する 3,5-ビス(ヒドロキシメチル)フェニルアセチレンのらせん選択重合と光学不活性な重合体からの片巻優先らせん誘起 / 第 59 回高分子学会年次大会、横浜、2010 年 5 月 26 日、ポスター、2Pa015、p. 524.
2. Takashi Kaneko*, Kiyooki Kato, Toshihiro Saito, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki / Sequential Poly(aryleneethynylene)-Based Polyradicals: Synthesis and Magnetic Property / Interanational Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2010. 7. 4-9. Poster presentation. Abstracts, 5P-138, p. 247, 2010
3. Hiroaki Ninomiya, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko / Synthesis of Poly(1,3-phenyleneethynylene)s with Pendant Galvinoxyl, Chiral and Hydrophilic Moieties, and Their Forming Ability of Helical Foldamer / Interanational Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2010. 7. 4-9. Poster presentation. Abstracts, 6P-201, p. 321, 2010
4. Masahiro Tsuchida, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko / Synthesis of Optically Active Poly(Binaphthyl-6,6-diylethynylene-9,10-anthryleneethynylene) Bearing Phenoxy at 2,7-Positions of Anthracene / Interanational Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2010. 7. 4-9. Poster presentation. Abstracts, 8P-030, p. 338, 2010
5. Manami Osawa, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko / Helix-Sense-Selective Polymerization of (3,5-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl)phenylacetylenes / Interanational Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, 2010. 7. 4-9. Poster presentation. Abstracts, 8P-227, p. 387, 2010
6. 今野良平、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司 / フェノール残基を導入した 2,6-置換ポリ(9,10-アントリレンエチニレン)の合成とその電子状態 / 第 59 回高分子学

会北陸支部研究発表会、富山県富山市、2010年11月20日、口頭、A15 p.23.

7. 岩村恭平、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司／側鎖にガルビノキシルとフェノキシルを有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型ポリラジカルフォルダマーの合成とその磁氣的性質／第59回高分子学会北陸支部研究発表会、富山県富山市、2010年11月21日、口頭、A19 p.27.
8. 塚本圭太、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司／フェノキシ置換ポリ(1,8-ナフチレンエチニレン-9,10-アントリレンエチニレン)およびそのダイマーモデルの合成／日本化学会第91回春季年会、横浜、2011年3月26日、口頭、1E1-19
9. 廣野一也、加藤清亮、大石智之、垣花百合子、寺口昌宏、青木俊樹、金子隆司／側鎖にニトロ基とニトロニルニトロキシド残基を有するポリ(1,3-フェニレンエチニレン)型キラルポリラジカルの合成とらせんフォルダマー形成／日本化学会第91回春季年会、横浜、2011年3月26日、口頭、1E1-20

ウ 出版物(著者名, 書名, 出版社名, 年月日)

1. らせん選択重合体膜の光トポケミカル超分子膜化、浪越毅、波多野慎悟、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、化学工業、**61**(11)、846-854.

サブテーマ(3)

ア 学会誌等(発表者名, テーマ名, 学会誌名, 巻, 年月日)

1. M. Kajita, T. Kuwabara, D. Hasegawa, M. Yagi, Element-saving preparation of an efficient electrode catalyst based on self-assembly of Pt colloid nanoparticles onto an ITO electrode, *Green Chem.*, **2010**, 12, 2150-2152.
2. M. Yagi, M. Toda, S. Yamada, H. Yamazaki, An artificial model of photosynthetic photosystem II: visible-light-derived O₂ production from water by a di-μ-oxo-bridged manganese dimer as an oxygen evolving center, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8594-8596.
3. H. Yamazaki, A. Shouji, M. Kajita, M. Yagi, Electrocatalytic and photocatalytic water oxidation to dioxygen based on metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(21-22), 2483-2491.

イ 口頭発表(発表者名, テーマ名, 学会等名, 年月日)

1. ○八木政行、袴田智也、小見学、山崎啓智
「非対称なキレート配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体の光異性化機構と水の酸化触媒活性制御」(口頭)
第22回配位化合物の光化学討論、2010年8月3日~5日 立山国際ホテル(富山)
2. ○梶田昌志、高橋秀仁、八木政行
「ナノポーラス酸化タングステン膜の可視光誘起酸素発生に及ぼすコバルトイオンの添加効果」(口頭)
電気化学会2010年電気化学秋季大会、2010年9月2~3日 神奈川工科大学(神奈川)
2010年9月2日発行 発表番号1F-29 2010年電気化学秋季大会講演予稿集 p109
3. 袴田智也、小見学、山崎啓智、○八木政行
「2-(2-ピリジル)-1,8-ナフチリジンを有する単核ルテニウムアコ錯体の光異性化機構」(口頭)
2010年光化学討論会、2010年9月8日~10日 千葉大学西千葉キャンパス(千葉)
2010年9月8日発行 発表番号3C-01 講演要旨集 p341
4. ○山崎啓智、袴田智也、小見学、八木政行
「2-(2-ピリジル)-ナフチリジンおよびキノリン配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体の光異性化機構」(口頭)

- 第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日～30 日 大阪国際交流センター（大阪）
2010 年 9 月 16 日発行 発表番号 1C-22 講演要旨集 p52
5. ○宮川知樹、八木政行
「単核コバルト(III)錯体を前駆体とした水の酸化ナノクラスター触媒の合成」(口頭)
第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日～30 日 大阪国際交流センター（大阪）
2010 年 9 月 16 日発行 発表番号 3Fb-12 講演要旨集 p156
6. ○袴田智也、小見学、山崎啓智、八木政行
「 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pyqu})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (tpy = 2,2':6',2''-ターピリジン, pyqu = 2-(2-ピリジル)キノリン)の合成と構造異性体の光制御」(ポスター)
第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日～30 日 大阪国際交流センター（大阪）
2010 年 9 月 16 日発行 発表番号 1PA-38 講演要旨集 p199
7. ○上野達也、釣谷龍彦、高橋和久、庄司章紀、山崎啓智、八木政行
「ルテニウム錯体を用いた水系光アノードの合成と光電流特性」(ポスター)
第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日～30 日 大阪国際交流センター（大阪）
2010 年 9 月 16 日発行 発表番号 1PC-04 講演要旨集 p227
8. ○宮川知樹、八木政行
「単核コバルト(III)錯体を前駆体とした水の酸化ナノクラスター触媒の合成」(口頭)
第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日～30 日 大阪国際交流センター（大阪）
2010 年 9 月 16 日発行 発表番号 3Fb-12 講演要旨集 p156
9. ○宮川知樹、八木政行
「単核コバルト(III)錯体吸着無機層状高分子を用いた水の酸化ナノクラスター触媒の合成」(口頭)
第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会、2010 年 11 月 20 日～21 日 富山大学工学部(富山)
2010 年 11 月 20 日発行 発表番号 A-14 講演要旨集 p22
10. ○八木政行、宮川知樹、山崎啓智
「金属錯体系を用いた水からの可視光酸素発生系の構築と完全水分解への挑戦」(口頭)
“2011 世界化学年”記念 JST さきがけ研究領域合同シンポジウム「人類の危機に挑む研究開発：光と太陽エネルギー」、2011 年 3 月 28 日 神奈川大学横浜キャンパス(神奈川) 発表番号 3PD-040
11. ○梶田昌志、八木政行
「クロム電解修飾酸化チタン電極の合成と可視光アノード特性」(ポスター)
電気化学会第 78 回大会 2011 年 3 月 29～31 日 横浜国立大学(神奈川) 発表番号 PS25
12. ○庄司章紀、八木政行
「金属硫化物複合酸化チタンナノポーラス電極の可視光アノード機構」(ポスター)
電気化学会第 78 回大会 2011 年 3 月 29～31 日 横浜国立大学(神奈川) 発表番号 PS26

ウ 出版物(著者名, 書名, 出版社名, 年月日)

⑥競争的資金の応募・採択状況

プロジェクト認定期間中における競争的資金への応募・採択状況を構成員毎に記載する。ただし、学内者のみとし、プロジェクト推進経費等の学内公募の研究費は除くものとする。

(記載事項: 代表者名, 研究費の名称, 研究期間, 総額, 採否の別)

サブテーマ(1)

- 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏/キラルポリラジカルナノ構造制御による磁気秩序の構築と磁気光学機能/平成 20 年度科研費(基盤研究 B)、380,340,340,330 万円、4 年間、採択
- 青木俊樹/絶対増殖不斉重合←自発分割性+自己不斉触媒性+不斉増幅性を併せ持つらせん選択重合/平成 23 年度科研費(挑戦的萌芽研究)、500 万円、3 年間、採択
- 寺口昌宏、青木俊樹/不斉転写されたナノ空孔を階層的に持つ高分子膜の創製と超分離機能の開発/平成 23 年度科研費(若手研究 B)、430 万円、2 年間、採択

4. 青木俊樹／立体配座規則性高分子配向膜の光エクソホリエーションによる原子厚二次元高分子膜創製／平成 23 年度科研費（基盤研究 S）、5 年間、7,148 万円、不採択
5. 青木俊樹／コンホメーション選択重合体配向膜の光トポケミカル反応による 2 次元 1 高分子膜の創製／平成 23 年度科研費（基盤研究 A）、4 年間 4,936 万円、不採択
6. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／シークエンス制御されたポリラジカルのアモルファスネットワークによる強磁性の発現／平成 23 年度科研費（挑戦的萌芽研究）、250,250 万円、2 年間、不採択
7. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／キラルポリラジカルナノ構造プログラミングによる磁気秩序構築と磁気光学機能／平成 23 年度科研費（基盤研究 B）、491,481,481,461 万円、4 年間、不採択
8. 垣花百合子、青木俊樹／究極の分離膜としての無欠陥超薄膜創製を目指した可溶性 2 次元ポリマー 1 分子膜の合成／平成 23 年度科研費（基盤研究 C）、3 年間、不採択

サブテーマ（2）

1. 金子隆司／光学活性らせんキラルポリラジカルフォトリソミック応答と磁気光学機能／平成 20 年度科研費（特定領域・フォトリソミズム A02、公募）、300 万円、1 年間、不採択
2. 金子隆司／スピン分極制御によるアモルファス高分子磁性体の創成／平成 20 年度科研費（若手研究 S）、43550,990,1040,990,1040 万円、5 年間、不採択
3. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／高スピン共役ポリラジカルアモルファス自己組織化による強磁性ネットワークの構築／平成 20 年度科研費（萌芽研究）、250,250 万円、2 年間、不採択
4. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／キラルポリラジカルナノ構造制御による磁気秩序の構築と磁気光学機能／平成 20 年度科研費（基盤研究 B）、380,340,340,330 万円、4 年間、採択
5. 金子隆司／化学磁気メモリー素子のためのらせん主鎖ポリラジカル開発／科学技術振興機構（JST）重点地域研究開発推進事業平成 20 年度「シーズ発掘試験」、200 万円、1 年間、採択
6. 金子隆司／省エネルギーを目指した有機高分子スピントロニック材料の基礎研究／平成 20 年度内田エネルギー科学振興財団試験研究費助成、80 万円、1 年間、2008 年 4 月 9 日、不採択
7. 金子隆司／環境低負荷を目指した省エネルギー有機高分子スピントロニック材料の基礎研究／平成 20 年度佐々木環境技術振興財団試験研究費助成、50 万円、1 年間、2008 年 6 月 10 日、不採択
8. 金子隆司／光学活性らせんキラルポリラジカルフォトリソミック応答と磁気光学機能／平成 21 年度科研費（特定領域・フォトリソミズム A02、公募）、300,300 万円、2 年間、不採択
9. 金子隆司／スピン分極制御によるアモルファス高分子磁性体の創成／平成 21 年度科研費（若手研究 S）、43550,1040,990,1040,990 万円、5 年間、不採択
10. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／共役ポリラジカルらせん高分子のらせんスイッチングによる化学磁気メモリー／平成 21 年度科研費（挑戦的萌芽研究）、250,250 万円、2 年間、不採択
11. 金子隆司／らせんキラル共役ポリラジカルの高次 π 空間を介した磁気光学機能／平成 21 年度科研費（新学術領域・ π 空間 A03、公募）、176,176 万円、2 年間、不採択
12. 金子隆司／マグネトロミズム材料のための共役ポリラジカル開発／科学技術振興機構（JST）重点地域研究開発推進事業平成 21 年度「シーズ発掘試験」、200 万円、1 年間、不採択
13. 金子隆司／省エネルギーを目指した有機高分子スピントロニック材料の基礎研究／平成 21 年度内田エネルギー科学振興財団試験研究費助成、50 万円、1 年間、2009 年 4 月 9 日、不採択
14. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／アモルファス自己組織化により強磁性磁気秩序を付与したアモルファス有機磁性体の創製／平成 22 年度科研費（挑戦的萌芽研究）、250,250 万円、2 年間、不採択
15. 金子隆司／強相関電子系共役高分子の創製／最先端・次世代研究開発支援プログラム（日本学術振興会）、4381,4202.9,4058.6,3902.6 万円、4 年間、不採択
16. 金子隆司／環境に優しい有機高分子スピントロニック材料の基礎研究／平成 22 年度佐々木環境技術振興財団試験研究費助成、50 万円、1 年間、2010 年 6 月 10 日、不採択
17. 金子隆司／マグネトロミズム材料のための共役ポリラジカル開発／科学技術振興機構（JST）A-STEP 平成 22 年度「FS ステージ 探索タイプ」、130 万円、1 年間、不採択
18. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／シークエンス制御されたポリラジカルアモルファスネットワークによる強磁性の発現／平成 23 年度科研費（挑戦的萌芽研究）、250,250 万円、2 年間、不採択
19. 金子隆司、青木俊樹、寺口昌宏／キラルポリラジカルナノ構造プログラミングによる磁気

秩序構築と磁気光学機能／平成 23 年度科研費(基盤研究 B)、491, 481, 481, 461 万円、4 年間、不採択

20. 金子隆司／スピン配列を制御したシーケンシャルポリラジカルの開発／平成 23 年度科研費(新学術領域・新分子物質科学 A05、公募)、230, 230 万円、2 年間、不採択

21. 金子隆司／高効率の太陽電池デバイスを目指した共役高分子材料の基礎研究／平成 23 年度内田エネルギー科学振興財団試験研究費助成、35 万円、1 年間、2011 年 4 月 8 日、採択

サブテーマ (3)

1. 科学技術振興機構 (JST) 研究成果最適展開支援事業 (A-STEP) フィージビリティスタディ・ステージ探索タイプ

2010 年 7 月～2011 年 3 月 (平成 22 年度)

「色素増感型光触媒膜を用いたゼロバイアス可視光水分解システムの開発」

八木政行、100 万円