

Fri. Mar 25, 2022

B302

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3am] Innovation of chemistry and materials science by digital transformationChair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino
9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)**[B302-3am-01] Transformation of Science, Technology and Innovation in the Context of Digital Transformation: Implications for the Chemical and Materials Fields**
○Hiromoto Shimadzu¹ (1. Japan Science and Technology Agency)
9:10 AM - 10:00 AM**[3B30201-04-3add] Incubation Time**
10:00 AM - 10:10 AM**[B302-3am-02] Process Design and Control Based on Process informatics**
○Hiromasa Kaneko¹ (1. Meiji University)
10:10 AM - 10:40 AM**[B302-3am-03] Multiscale Simulation for Polymeric Materials**
○Takeshi Aoyagi¹ (1. National Institute of Advanced Science and Technology)
10:40 AM - 11:10 AM**[B302-3am-04] Novel optimization method with digital twin for SiC crystal growth system**
○Toru Ujihara¹ (1. Nagoya Univ.)
11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3pm] Innovation of chemistry and materials science by digital transformationChair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino
1:00 PM - 3:10 PM B302 (Online Meeting)**[B302-3pm-01] Digitization of Organic Synthesis**
○Seijiro Matsubara Matsubara¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)
1:00 PM - 1:50 PM**[B302-3pm-02] Construction, analysis, and database creation of reaction pathway networks: Toward chemical reaction discovery led by quantum chemical calculations**○Satoshi Maeda Maeda¹ (1. Hokkaido University)

2:00 PM - 2:30 PM

[B302-3pm-03] Materials Data Platform DICE for Material DX○Mikiko Tanifuji¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

Sat. Mar 26, 2022

B302

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

[B302-4am] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environmentChair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike
9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)**[B302-4am-01] Creation, characteristics and functions of metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet"**
○Hiroshi Nishihara¹ (1. Tokyo University of Science)
9:05 AM - 10:05 AM**[B302-4am-02] Development of semiconductive PCP/MOFs**
○Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University)
10:10 AM - 10:40 AM**[B302-4am-03] Latest Trends in Commercialisation of Metal-Organic Frameworks**
○Akihiro Hori¹ (1. SyncMOF Inc.)
10:40 AM - 11:10 AM**[B302-4am-04] Polymer Recognition and Separation by Metal-Organic Frameworks**
○Nobuhiko Hosono¹ (1. The University of Tokyo)
11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

[B302-4pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei

Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa,
Satoshi Horike

1:00 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-4pm-01] Electrically conductive MOFs

○Hiroshi Kitagawa¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 2:00 PM

[B302-4pm-02] Design of Nanospace Materials and Their Appeal

○Hironobu Nanbu¹ (1. TAIYOKAGAKU CO.,LTD.)

2:05 PM - 2:35 PM

[B302-4pm-03] High throughput gas separation by flexible PCP/MOF with thermal management capability

○Hideki Tanaka¹ (1. Shinshu University)

2:35 PM - 3:05 PM

[B302-4pm-04] Applications and economic evaluations of continuous adsorptive separation processes using MOFs

○Yoshiaki Kawajiri¹ (1. Nagoya University)

3:05 PM - 3:35 PM

Wed. Mar 23, 2022

B302

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Informatics for every chemist:
Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

[B302-1am] Informatics for every chemist:

Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

Chair, Symposium organizer: Hironobu Iyama, Hikaru Takaya,
Kazuhiko Sato, Kazuhiro Matsumoto

9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-1am-01] 21st Century Literacy required in the age of Digital Transformation

○Noriko Arai¹ (1. National Institute of Informatics)

9:10 AM - 10:10 AM

[B302-1am-02] The future of DX organic synthesis

○Takashi Ohshima¹ (1. Kyushu University)

10:20 AM - 10:50 AM

[B302-1am-03] Frontier of Catalyst Informatics

○Takashi Toyao^{1,2} (1. Hokkaido University, 2. Kyoto University)

11:00 AM - 11:30 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Informatics for every chemist:
Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

[B302-1pm] Informatics for every chemist:

Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

Chair, Symposium organizer: Hironobu Iyama, Hikaru Takaya,
Kazuhiko Sato, Kazuhiro Matsumoto

1:00 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-1pm-01] Statistical machine learning for inverse problems in materials research

○Ryo Yoshida Yoshida¹ (1. The Institute of Statistical Mathematics)

1:00 PM - 2:00 PM

[B302-1pm-02] Fundamentals of molecular descriptors in materials informatics

○Yoshihiro Hayashi¹ (1. The Institute of Statistical Mathematics)

2:10 PM - 2:40 PM

[B302-1pm-03] How can synthetic chemists perform Artificial Intelligence in synthetic chemistry?

○Akira Yada¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

2:50 PM - 3:20 PM

Thu. Mar 24, 2022

B302

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Materials informatics for surface and interfacial systems

[B302-2am] Materials informatics for surface and interfacial systems

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Michihisa Koyama,
Nobuyuki Zettu, Tadashi Taniguchi, Kozo Tamura

9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-2am-01] The challenges to low-carbon technology at ENEOS

Perspectives from co-developer and user of MatlantisTM, a high-speed atomic-scale simulator

○Takeshi Ibuka¹ (1. ENEOS Corporation)

9:10 AM - 10:00 AM

[B302-2am-02] Development of the exhaust gas

purification alloy catalyst in automobiles Using Digital Screening

○Hitoshi Mikami¹, Satoshi Hirose¹, Hiroki Takeori¹, Masafumi Sakota¹, Tatsuya Okayama¹ (1. Honda R&D Co., Ltd.)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-2am-03] Analysis of magnetic function using extended Landau free energy model

○Masato Kotsugi¹ (1. Tokyo University of Science)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-2am-04] Application of machine learning methods to neutron scattering data for materials analyses

○Kazuyoshi Tatsumi¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)

11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Materials informatics for surface and interfacial systems

[B302-2pm] Materials informatics for surface and interfacial systems

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Michihisa Koyama, Nobuyuki Zettu, Tadashi Taniguchi, Kozo Tamura

1:20 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-2pm-01] Efficient design of strong interfaces with combining molecular simulation and materials informatics

○Tomio Iwasaki¹ (1. Hitachi, Ltd.)

1:20 PM - 1:50 PM

[B302-2pm-02] From materials data to evidence for understanding materials properties

○Hieu-Chi DAM¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)

1:50 PM - 2:20 PM

[2B30205-08-3add] Incubation Time

2:20 PM - 2:30 PM

[B302-2pm-03] High-throughput calculations on oxygen vacancies and machine learning on their formation energies

○Yu Kumagai¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

2:30 PM - 3:00 PM

[B302-2pm-04] Application of digital technology in catalyst design

○Shingo Sakai¹, Takayuki Kurogi¹, Rei Hamada¹ (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

3:00 PM - 3:30 PM

B301

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar

cells-

[B301-2am] Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

Chair, Symposium organizer: Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo, Shigeru Ikeda, Motoshi Nakamura

9:00 AM - 11:40 AM B301 (Online Meeting)

[B301-2am-01] Social Acceptance of Renewable Energy in Energy Transition

○Yasushi Maruyama¹ (1. Nagoya University)

9:00 AM - 9:50 AM

[B301-2am-02] Organometal Halide Perovskite Solar Cell As Next Generation Photovoltaics

○Hiroshi Segawa¹ (1. The University of Tokyo)

9:50 AM - 10:40 AM

[B301-2am-03] Development of Perovskite/CIGS tandem solar cells

○Motoshi Nakamura¹ (1. IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.)

10:40 AM - 11:10 AM

[B301-2am-04] Challenges in developing perovskite solar cells for practical use

○Tsutomu Miyasaka Miyasaka¹ (1. Toin University of Yokohama)

11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

[B301-2pm] Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

Chair, Symposium organizer: Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo, Shigeru Ikeda, Motoshi Nakamura

1:00 PM - 3:00 PM B301 (Online Meeting)

[B301-2pm-01] Perovskite Solar Cells: Toward Sustainable, Off-grid Power Generation

○Atsushi Wakamiya¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[B301-2pm-02] Materials design for highly efficient organic photovoltaics

○Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

1:30 PM - 2:00 PM

[B301-2pm-03] Organic Photovoltaics with light-absorbing selectivity for agricultural applications

○Yasuyuki Watanabe¹ (1. SUWA UNIVERSITY)

OF SCIENCE)

2:00 PM - 2:30 PM

[B301-2pm-04] Carbon Nanotubes for solar cells

○Shigeo Maruyama¹ (1. The University of Tokyo)

2:30 PM - 3:00 PM

Fri. Mar 25, 2022

B301

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

[B301-3am] Innovation toward carbon neutrality:
Focusing on CO₂-free hydrogen
production and catalytic carbon
recycling technology

Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada,
Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao

9:00 AM - 11:20 AM B301 (Online Meeting)

[B301-3am-01] Neutral pH electrolyzer as a potential
disruptive technology for pure hydrogen
generation

○Kazuhiro Takanabe¹ (1. The University of Tokyo)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-3am-02] Photocatalytic properties of metastable
oxynitrides

○Kazuhiko Maeda¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-3am-03] Contribution of fermentation industry to
carbon neutrality. Is it new or old
innovation?

○Satoshi Koikeda¹ (1. Amano Enzyme Inc.)

10:20 AM - 11:20 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

[B301-3pm] Innovation toward carbon neutrality:
Focusing on CO₂-free hydrogen
production and catalytic carbon
recycling technology

Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada,
Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao

1:00 PM - 3:40 PM B301 (Online Meeting)

[B301-3pm-01] Chemical Synthesis by Water and Power

○Ichiro Yamanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

[B301-3pm-02] Development of gas diffusion
semiconductor electrodes and
photoelectrochemical water vapor
splitting to produce hydrogen

○Fumiaki Amano^{1,2} (1. The Univ. of Kitakyushu, 2. PRESTO, JST)

1:30 PM - 2:00 PM

[B301-3pm-03] Development of Function-Integrated
Catalytic System for Small Molecule
Conversion

○Mio Kondo¹ (1. Osaka University)

2:10 PM - 2:40 PM

[B301-3pm-04] CO₂ hydrogenation to methanol using
multinuclear complex catalyst at low
temperature under gas phase

○Yuichiro Himeda¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

2:40 PM - 3:10 PM

Wed. Mar 23, 2022

B301

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

[B301-1am] Innovative rechargeable battery toward
realizing carbon neutrality

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono,
Masashi Okubo, Keigo Hoshina

9:00 AM - 11:10 AM B301 (Online Meeting)

[B301-1am-01] Electrolyte design to suppress hydrogen
evolution

○Seongjae Seongjae Ko¹, Atsuo Yamada¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-1am-02] The properties of the zinc secondary
batteries using the organic/inorganic
hybrid separator

○Satoshi Ogawa¹, Mitsuzo Nogami¹ (1. NIPPON SHOKUBAI Co., LTD.)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-1am-03] Vertically aligned nanosheet electrodes
for fast charge storage

○Wataru Sugimoto¹ (1. Shinshu University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B301-1am-04] Development of the next-generation capacitors for future society

○Shuichi Ishimoto¹ (1. Nippon Chemi-Con Corp.)

10:40 AM - 11:10 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

[B301-1pm] Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Masashi Okubo, Keigo Hoshina

1:00 PM - 2:50 PM B301 (Online Meeting)

[B301-1pm-01] Interfacial Ion Dynamics for Advanced All Solid State Batteries

○Yasutoshi Iriyama¹ (1. Nagoya Univ.)

1:00 PM - 1:50 PM

[B301-1pm-02] Development of Argyrodite Type Sulfide Solid Electrolytes and Materials for All-Solid-State Batteries.

○Tsukasa Takahashi¹, Yuki Nakayama¹, Daisuke Inoue¹ (1. Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B301-1pm-03] Materials design of solid ionic conductors toward the next-generation solid-state batteries

○Saneyuki Ohno¹ (1. Kyushu University)

2:20 PM - 2:50 PM

Sat. Mar 26, 2022

B301

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4am] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

9:00 AM - 11:10 AM B301 (Online Meeting)

[B301-4am-01] Innovations Brought about by Heat

Exchange Technologies (Not Only Energy Conservation)

○Shimpei Saito¹, Soumei Baba¹, Naoki Takada¹, Satoshi Someya¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-4am-02] Development and application of microencapsulated phase change material for utilization of unused thermal energy

○Takahiro Nomura¹ (1. Hokkaido Univ.)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-4am-03] Energy conversion devices using 1D and 2D nanomaterials

○Shigeo Maruyama¹ (1. The University of Tokyo)

10:10 AM - 11:10 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4pm] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

1:00 PM - 3:10 PM B301 (Online Meeting)

[B301-4pm-01] Seebeck effect 201st anniversary-thermoelectric conversion, past and future-

○Katsushi Fukuda¹ (1. KELK Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM

[B301-4pm-02] Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials

○Takao Ishida¹ (1. AIST)

2:00 PM - 2:30 PM

[B301-4pm-03] Expectation and challenges for thermoelectric generation

○Hiroyasu Kojima¹ (1. AISIN CORPORATION)

2:30 PM - 3:00 PM

Wed. Mar 23, 2022

B303

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart chemistry for future medical and life science

[B303-1am] Smart chemistry for future medical and life science

Chair, Symposium organizer: Atsushi Sugasaki, Akira Chiba, Takeshi Nagasaki, Masaru Tanaka

9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-1am-01] Decellularized/inactivated tissue in regenerative therapy: the way for clinical trials

○Tetsuji Yamaoka¹ (1. National Cerebral and Cardiovascular Center Research Institute)
9:05 AM - 9:55 AM

[B303-1am-02] Biomedical applications of hydrogel with precisely controlled structure

○Takamasa Sakai¹ (1. The Univ. of Tokyo)
9:55 AM - 10:25 AM

[B303-1am-03] Antithrombogenic polymer "SEC ONE SURFACE_{TM}" and its application on medical devices

○Yuta Kawakatsu¹, Koryu Den², Atsushi Iwai², Shohei Nakayama², Tomoya Ohashi³, Fumihiko Kajii³ (1. TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Department, 2. TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Development Center, 3. TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Production Center)
10:35 AM - 11:05 AM

[B303-1am-04] Research on skin irritation by high concentration ethanol and mitigating agents

○Masao Hara¹, Rina Hattori¹, Kei Sato¹, Shunsuke Sakurai¹, Misaki Ishida¹, Yumiko Yamawaki², Yuri Okano², Hitoshi Masaki² (1. NOF Corporation, 2. CIEL Corporation)
11:05 AM - 11:35 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart chemistry for future medical and life science

[B303-1pm] Smart chemistry for future medical and life science

Chair, Symposium organizer: Atsushi Sugasaki, Akira Chiba, Takeshi Nagasaki, Masaru Tanaka
1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-1pm-01] *Post-antibody drugs*: Generation of a novel class of drug modalities based on molecular-targeting helix-loop-helix (HLH) peptides

○Ikuo Fujii¹ (1. Osaka Prefecture University)
1:00 PM - 1:50 PM

[B303-1pm-02] Metabolism-Based Production of Cardiomyocytes from Human Pluripotent Stem Cells for Cardiac Regenerative

Therapy

○Shugo Tohyama¹ (1. Keio University School of Medicine)
1:50 PM - 2:20 PM

[B303-1pm-03] Towards the industrialisation of regenerative medicine through cell fibre technology

○Hidetoshi Hoshiya¹ (1. CellFiber Co., Ltd.)
2:30 PM - 3:00 PM

[B303-1pm-04] Understanding In-body molecular communication networks for future medicine

○Tadashi Nakano¹ (1. Osaka City University)
3:00 PM - 3:30 PM

Thu. Mar 24, 2022

B303

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

[B303-2am] Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

Chair, Symposium organizer: Takeaki Ozawa, Jun-ichi Sugiyama, Kaori Sakurai
10:00 AM - 11:30 AM B303 (Online Meeting)

[B303-2am-01] Dynamic femtoliter reactor technology for on-chip bioanalysis and artificial cell reconstitution

○Hiroyuki Noji¹ (1. The University of Tokyo)
10:10 AM - 11:00 AM

[B303-2am-02] Early detection of COVID-19 infected persons at individual facilities using the "Kyoto model"

○Makoto Yasojima¹ (1. Shimadzu Techno-Research, Inc.)
11:00 AM - 11:30 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

[B303-2pm] Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

Chair, Symposium organizer: Takeaki Ozawa, Jun-ichi Sugiyama, Kaori Sakurai
2:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-2pm-01] Development of compact high-speed real-time PCR systems for point-of-care-testing

of respiratory infections

○Hidenori Nagai¹ (1. National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology
(AIST))

2:00 PM - 2:30 PM

[B303-2pm-02] Visualization of infection risk by human
behavior analysis and development of
virus control technology

○Takeshi Takizawa¹ (1. LION
CORPORATION)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-2pm-03] Development of high-throughput testing
method with optical condensation for
prevention of infectious diseases

○Takuya Iida^{1,2}, Shiho Tokonami^{3,2}, Ikuhiko
Nakase^{1,2} (1. Grad. Sch. Sci., Osaka Pref.
Univ., 2. RILACS, Osaka Pref. Univ., 3. Grad.
Sch. Eng., Osaka Pref. Univ.)

3:10 PM - 3:40 PM

Sat. Mar 26, 2022

B303

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Bio-ventures to fight
intractable diseases in a new era of modalities

[B303-4am] Bio-ventures to fight intractable
diseases in a new era of modalities

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi
Yunomura

9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-4am-01] Development of acute ischemic
therapeutics TMS-007

○Takuro Wakabayashi¹ (1. TMS Co., Ltd.)
9:00 AM - 9:40 AM

[B303-4am-02] Introducing Co-creation Innovation
promoted by the Axcelead Group

○TOMOYUKI FUJISAWA¹ (1. Axcelead, Inc.)
9:40 AM - 10:20 AM

[B303-4am-03] Novel cell culture technologies by the
utilization of Laminin-E8 fragment protein

○Takuji Yamamoto¹ (1. MATRIXOME, Inc.)
10:20 AM - 11:00 AM

[B303-4am-04] Curative treatment for genetic diseases
utilizing a genome editing technology

○Akimitsu Hirai¹ (1. C4U Corporation)
11:00 AM - 11:40 AM

Fri. Mar 25, 2022

B303

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass:
Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3am] International year of glass: Materials
evolving with new functions toward
frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa
Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi
9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-3am-01] Contribution of glass to society

○Naoki Sugimoto¹ (1. AGC Inc.)
9:10 AM - 10:00 AM

[B303-3am-02] Innovative Potential of Glass: Ultra-thin
Glass

○Hiroki Mori¹, Yoshinori Hasegawa¹ (1.
Nippon Electric Glass Co., Ltd.)
10:00 AM - 10:30 AM

[B303-3am-03] Synthesis and properties of glassy state of
metal-organic frameworks (MOFs)

○Satoshi Horike¹ (1. Kyoto University)
10:40 AM - 11:10 AM

[B303-3am-04] Fluorescence of glass containing rare
earth ions

○NARUHITO SAWANOBORI¹ (1. Sumita
Optical Glass, Inc.)
11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass:
Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3pm] International year of glass: Materials
evolving with new functions toward
frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa
Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi
1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3pm-01] International Year of Glass: Glass moving
forward with development -New
functionalities and application prospects-

○Tetsuji Yano¹ (1. Tokyo Institute of
Technology)
1:00 PM - 1:50 PM

[B303-3pm-02] Anti-bacterial and Anti-viral coating for
glass by Sol-gel method

○Mizuho Matsuda¹ (1. NIPPON SHEET GLASS
CO., LTD.)
1:50 PM - 2:20 PM

[B303-3pm-03] Review of optically transparent RIS technology for coverage improvement of millimeter and terahertz waves toward 5G evolution & 6G

○Daisuke Kitayama¹ (1. NTT Corp.)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-3pm-04] Development of glass appearance simulation system

○Ken Uemura¹ (1. AGC Inc.)

3:00 PM - 3:30 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3vn] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi
4:10 PM - 6:30 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3vn-01] Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening

○Jun Matsuoka¹ (1. The University of Shiga Prefecture)

4:10 PM - 4:40 PM

[B303-3vn-02] Microscopic and thermodynamic understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient

○Masahiro Shimizu¹ (1. Kyoto Univ.)

4:40 PM - 5:10 PM

[B303-3vn-03] Development of functional transparent silica glass with various shape using 3D laser fabrication method

○Shigeru Fujino¹ (1. Kyushu University)

5:20 PM - 5:50 PM

[B303-3vn-04] Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

5:50 PM - 6:20 PM

Thu. Mar 24, 2022

B204

Symposium | Medium and Long-Term Program | Frontier of Spin Qubits Created from Molecules

[B204-2pm] Frontier of Spin Qubits Created from Molecules

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Miyasaka, Shinya Hayami

1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-2pm-01] Perspective in Molecular Spin Qubits in Coordination Compounds-Based Magnets

○Masahiro Yamashita¹ (1. Tohoku University)

1:05 PM - 1:35 PM

[B204-2pm-02] Quantum Spin Technology for Molecular Spin Qubits by Pulsed ESR

○Kazunobu Sato¹ (1. Osaka City University)

1:35 PM - 2:05 PM

[B204-2pm-03] Development of Molecule-Qubit Combining Single-Molecule-Magnet and Superconductor Electrode

○Tadahiro Komeda¹ (1. Tohoku University)

2:05 PM - 2:35 PM

[B204-2pm-04] Precision Synthesis of Graphene Nanoribbons with Localized Spins

○Akimitsu Narita^{1,2} (1. Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University, 2. Max Planck Institute for Polymer Research)

2:35 PM - 3:05 PM

[B204-2pm-05] Control of Quantum state of NV centers in diamond

○Norikazu Mizuochi¹ (1. Kyoto University)

3:05 PM - 3:35 PM

Wed. Mar 23, 2022

B204

Symposium | Medium and Long-Term Program | Condensed Electronic Conjugation of Molecular Materials: Revisiting Electronic Conjugation

[B204-1pm] Condensed Electronic Conjugation of Molecular Materials: Revisiting Electronic Conjugation

Chair, Symposium organizer: Shu Seki, Hiroshi Shinokubo
1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-1pm-01] Condensed Conjugation Molecular Physics and Chemistry: Revisiting Electronic Conjugation Leading to Innovative Physical Properties of Molecular Materials

○Shu Seki¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:15 PM

[B204-1pm-02] Electron transport and crystal structure prediction of layered molecular system

○Tatsuo Hasegawa¹ (1. The University of

Tokyo)

1:15 PM - 1:45 PM

[B204-1pm-03] Physical properties controlled by hydrostatic pressure and uniaxial strain

○Taishi Takenobu¹ (1. Nagoya University)

1:45 PM - 2:00 PM

[B204-1pm-04] Creation of Novel Spin-polarization Materials utilizing Molecular Chirality

○Masayuki Suda^{1,2,3} (1. Kyoto Univ., 2. JST PRESTO, 3. RIKEN)

2:10 PM - 2:25 PM

[B204-1pm-05] Excellent device performance from higher-density organic films

○Toshinori Matsushima¹, Yu Esaki¹, Aoyama Tetsuya², Chihaya Adachi¹ (1. Kyushu University, 2. RIKEN)

2:25 PM - 2:55 PM

[B204-1pm-06] Charge injection and electronic phase transition in molecular solids

○Shun Watanabe¹ (1. The University of Tokyo)

2:55 PM - 3:10 PM

[B204-1pm-07] Materials and Device Structures in Organic LEDs

○Junji Kido¹ (1. Yamagata University)

3:10 PM - 3:40 PM

Symposium | Medium and Long-Term Program | Chemistry of curious biological phenomena

[B204-1am] Chemistry of curious biological phenomena

Chair, Symposium organizer: Masaki Kita, Hirokazu Arimoto
9:00 AM - 11:40 AM B204 (Online Meeting)

[B204-1am-01] Search for the therapeutic seeds for infectious diseases from microbial secondary metabolites

○Masato Iwatsuki¹ (1. Kitasato University)

9:10 AM - 9:35 AM

[B204-1am-02] Toward making unique bioactive molecules

○Kenichiro Itami¹ (1. Nagoya University)

9:35 AM - 10:05 AM

[B204-1am-03] Key compounds for cell death regulation

○Mikiko Sodeoka¹ (1. RIKEN)

10:05 AM - 10:35 AM

[B204-1am-04] Membrane-active key natural products interacting with lipid layers

○MICHIO MURATA MURATA¹ (1. Osaka University)

10:35 AM - 11:05 AM

[B204-1am-05] Challenge of mysteries of Manatabi reaction of cats, a classic but still fascinating issue of natural product chemistry

○Toshio Nishikawa¹ (1. Nagoya University)

11:05 AM - 11:35 AM

B202

Symposium | Medium and Long-Term Program | Tasks and prospects for social implementation of artificial photosynthesis technologies

[B202-1am] Tasks and prospects for social implementation of artificial photosynthesis technologies

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihiko Kudo, Hiroaki Misawa

9:00 AM - 11:40 AM B202 (Online Meeting)

[B202-1am-01] Established output of Artificial photosynthesis project granted by NEDO and perspective view for its industrialization

○Tohru Setoyama¹ (1. Mitsubishi Chemical Corporation)

9:05 AM - 10:05 AM

[B202-1am-02] Hydrogen and selective production of valuable chemicals for economical artificial photosynthesis

○Kazuhiro Sayama¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

10:10 AM - 10:40 AM

[B202-1am-03] Development of energy supply to houses by artificial photosynthesis technology

○Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

10:40 AM - 11:10 AM

[B202-1am-04] Recent progress in Solar-driven CO₂ Reduction Reaction Systems Utilizing Molecular Catalysts and Semiconductors

○Takeshi Morikawa¹ (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Medium and Long-Term Program | Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Design and measurement of concerted molecular functions

[B202-1pm] Frontier of new paradigm of molecular

systems chemistry – Design and measurement of concerted molecular functions

Chair, Symposium organizer: Kunihiro Ishii, Shun-Ichi Ishiuchi
1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)

- [B202-1pm-01] Chem-Bio Hybrid, a Chemically Engineered Enzyme Encapsulated in a Molecular Cage
○Daishi Fujita¹ (1. Kyoto University)
1:05 PM - 1:30 PM
- [B202-1pm-02] Structures and functions of supramolecules investigated by cold gas-phase spectroscopy
○Satoru Muramatsu¹ (1. Hiroshima Univ.)
1:30 PM - 1:55 PM
- [B202-1pm-03] Signal-Amplification Sensing with Functional Chemosensors
○Gaku Fukuhara¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
1:55 PM - 2:20 PM
- [B202-1pm-04] Efficient and robust photoreaction regulated by multiple molecules in pigment protein complexes
○Toru Kondo¹ (1. Tokyo Tech.)
2:20 PM - 2:45 PM
- [B202-1pm-05] Toward rational control of concerted functions exerted by protein complexes
○Takahiro Kosugi^{1,2,3,4} (1. Institute for Molecular Science, 2. ExCELLS, 3. SOKENDAI, 4. JST PRESTO)
2:45 PM - 3:10 PM
- [B202-1pm-06] Coordination of 5,000 cells produces swimming and phototactic behavior in the multicellular green alga *Volvox*
○Noriko Ueki¹ (1. Hosei University)
3:10 PM - 3:35 PM

Thu. Mar 24, 2022

B204

Symposium | Medium and Long-Term Program | Innovative Catalysts: for Future

[B204-2am] Innovative Catalysts: for Future
Chair, Symposium organizer: Hiroshi Kitagawa, Kyoko Nozaki
9:00 AM - 11:40 AM B204 (Online Meeting)

[B204-2am-01] Operando spectroscopy, computational chemistry, and data science for

heterogeneous catalysis

○Kenichi Shimizu¹ (1. Hokkaido University)

9:03 AM - 9:27 AM

[B204-2am-02] Rational design of catalytic processes by spatiotemporal *operando* methodologies on the reactor scale

○Atsushi Urakawa¹ (1. Delft University of Technology)

9:27 AM - 9:51 AM

[B204-2am-03] Gas-phase Carbon Dioxide Reduction by Photocatalysis

○Masahiro Miyauchi¹, Shusaku Shoji¹, Yohei Cho¹, Masaru Kushida¹, Akira Yamaguchi¹, Takeshi Fujita², Hideki Abe³ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kochi University of Technology, 3. National Institute for Materials Science)

9:51 AM - 10:15 AM

[B204-2am-04] Organometallic Smart Design To Enable Photo-Driven Innovative Material Transformations: Aerobic Oxidations of Methane and Benzene with Light Input

○Takahiro Matsumoto¹ (1. Kyushu Univ.)

10:15 AM - 10:39 AM

[B204-2am-05] Controlling the active site of cytochrome P450BM3 using decoy molecules and gaseous alkane hydroxylation

○Osami Shoji¹ (1. Nagoya University)

10:39 AM - 11:03 AM

[B204-2am-06] Chemical catalysis intervening into dynamic order of life

○Motomu Kanai¹ (1. The University of Tokyo)

11:03 AM - 11:27 AM

[2B20401-06-8add] Discussion

11:27 AM - 11:39 AM

Wed. Mar 23, 2022

W1

Symposium | Asian International Symposium | International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

[W1-1am] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics,

Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

Chair, Symposium organizer: Yasuhiro Ohshima, Miho Hatanaka,
Akiyoshi Hishikawa

9:00 AM - 11:40 AM W1 (Online Meeting)

[W1-1am-01] Light-induced dynamics of molecules

probed by an ultrafast stopwatch

○Jian Wu¹ (1. East China Normal University)

9:05 AM - 9:40 AM

[W1-1am-02] Air lasing by population inversion in N₂⁺ induced by strong-field coherent coupling of the X, A and B states

○Erik Loetstedt¹, Youyuan Zhang¹, Toshiaki

Ando¹, Atsushi Iwasaki¹, Huailiang Xu², Kaoru

Yamanouchi¹ (1. The University of Tokyo, 2. Jilin
University)

9:40 AM - 10:00 AM

[W1-1am-03] Simulations of strong laser-driven multielectron dynamics using classical and quantum computers

○Takeshi Sato¹ (1. The Univ. of Tokyo)

10:00 AM - 10:20 AM

[W1-1am-04] Putting the 'Chemistry' back in to Chemical Vapour Deposition Nanomaterial Synthesis: Insight from Quantum Simulations

○Alister Page¹ (1. University of Newcastle)

10:25 AM - 11:00 AM

[W1-1am-05] Ionic Liquid Kinetics on Polarizable Electrode Surface

○Taichi Inagaki¹ (1. Keio University)

11:00 AM - 11:20 AM

[W1-1am-06] Multi-Scale Theoretical/Computational Approach to Heterogeneous Catalysis

○Atsushi Ishikawa¹ (1. National Institute for
Materials Science)

11:20 AM - 11:40 AM

Symposium | Asian International Symposium | International Symposium on
Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry,
Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan
Society for Molecular Science

[W1-1pm] International Symposium on Molecular
Science - Physical Chemistry /
Theoretical Chemistry,
Chemoinformatics, Computational
Chemistry - Cosponsored by Japan
Society for Molecular Science

Chair, Symposium organizer: Satoshi Takahashi, Yasuteru Shigeta
1:00 PM - 3:40 PM W1 (Online Meeting)

[W1-1pm-01] Computer-aided drug design and screening of potential compounds to combat COVID- 19

○THANYADA RUNGROTMONKOL¹, Bodee

Nutho², Panupong Mahalapbutr³, Kamonpan

Sanachai¹, Supot Hannongbua¹, Kittikhun

Wangkanont¹, Supakarn Chamni¹, Warinthorn

Chavasiri¹, Tuanjai Somboon¹, Siwaporn

Boonyasuppayakorn¹, Wanchai De-eknamkul¹,

Tanatorn Khotavivattana¹ (1. Chulalongkorn
University, 2. Mahidol University, 3. Khon Kaen
University)

1:00 PM - 1:35 PM

[W1-1pm-02] Theoretical study of copper-catalyzed atom transfer radical addition reactions

○Megumi Kayanuma¹ (1. AIST)

1:35 PM - 1:55 PM

[W1-1pm-03] Role of dynamics in conformational transitions and functions of biomolecules

○Toshifumi Mori¹ (1. Kyushu Univ.)

1:55 PM - 2:15 PM

[W1-1pm-04] Liquid-liquid phase separation in the tales of intrinsically disordered proteins

○Jie-rong Huang¹ (1. Institute of Biochemistry

and Molecular Biology, National Yang Ming Chiao
Tung University, Taiwan)

2:20 PM - 2:55 PM

[W1-1pm-05] The Stickers-and-Spacers Framework for Describing Biomolecular Phase Separation

○Jeong-Mo Choi¹ (1. Pusan National

University)

2:55 PM - 3:15 PM

[W1-1pm-06] Label-free observation of liquid-liquid phase separation in vitro and in a living cell using Raman microscopy

○Shinji Kajimoto^{1,2} (1. Tohoku University, 2. JST

PRESTO)

3:15 PM - 3:35 PM

Symposium | Asian International Symposium | International Symposium on
Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry,
Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan
Society for Molecular Science

[W1-1vn] International Symposium on Molecular
Science - Physical Chemistry / Theoretical

Chemistry, Chemoinformatics,
Computational Chemistry - Cosponsored
by Japan Society for Molecular Science

Chair, Symposium organizer: Tatsuya Ishiyama, Akiyoshi Hishikawa

4:10 PM - 5:30 PM W1 (Online Meeting)

[W1-1vn-01] Ion transport in concentrated aqueous electrolytes for Li-ion batteries

○Jonggu Jeon¹ (1. Institute for Basic Science)

4:10 PM - 4:45 PM

[W1-1vn-02] Theoretical Investigation of Dielectric Constant at Monolayer Interfaces by Polarizable Molecular Dynamics Simulation

○Lin Wang^{1,2} (1. Department of Chemistry,

Tohoku Univ., 2. ESICB, Kyoto Univ.)

4:45 PM - 5:05 PM

[W1-1vn-03] Understanding Charge-Transfer Reactions by Constrained Density Functional Theory

○Tatsuya Joutsuka^{1,2} (1. Ibaraki University, 2.

Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences)

5:05 PM - 5:25 PM

Fri. Mar 25, 2022

W1

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Photochemistry -

[W1-3am] Asian International Symposium - Photochemistry -

Chair, Symposium organizer: Jiro Abe, Mikako Ogawa, Osamu Ishitani, Takashi Hirose, Shohei Saito

9:00 AM - 11:40 AM W1 (Online Meeting)

[W1-3am-01] The Force is Within You: Fluorescent probes to map molecular forces in cells

○Khalid Salaita¹ (1. Emory University)

9:05 AM - 9:35 AM

[W1-3am-02] Environment responsive fluorescent probes for visualization of cellular lipid dynamics

○Masayasu Taki¹ (1. Nagoya Univ.)

9:35 AM - 9:55 AM

[W1-3am-03] Activatable Raman Probes for Simultaneous Detection of Plural Enzyme Activities

○Mako Kamiya¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:55 AM - 10:15 AM

[W1-3am-04] Escape from Molecular Flatland: Frustration, Adaptation, and Cooperation

○Dongwhan Lee¹ (1. Seoul National University)

10:15 AM - 10:45 AM

[W1-3am-05] Mapping structural dynamics in photochemistry with ultrafast nonlinear spectroscopy

○Hikaru Kuramochi¹ (1. IMS)

10:45 AM - 11:05 AM

[W1-3am-06] Sensitizing triplet photochemistry using colloidal quantum dots

○Kaifeng Wu¹ (1. Dalian Institute of Chemical Physics, CAS)

11:05 AM - 11:35 AM

Wed. Mar 23, 2022

W2

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

[W2-1am] Asian International Symposium - Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Hisako Hashimoto, Teppei Yamada, Takahiko Kojima, Ryotaro Matsuda, Aiko Fukazawa, Shigeyuki Masaoka, Yoshiaki Nishibayashi, Hisashi Shimakoshi

9:00 AM - 11:40 AM W2 (Online Meeting)

[W2-1am-01] Stimuli-Responsive Porous Crystals

○Hiroshi Sato¹ (1. RIKEN)

9:05 AM - 9:25 AM

[W2-1am-02] Ion-Conductive Porous Crystals

○Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. Sci.)

9:25 AM - 9:45 AM

[W2-1am-03] Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks

○Sarah Sunah Park¹ (1. Pohang University of Science and Technology (POSTECH))

9:45 AM - 10:15 AM

[W2-1am-04] Photocatalysis Utilizing Photoinduced Electron Transfer Coupled Phase Migration

○Akinobu Nakada^{1,2} (1. Chuo University, 2. PRESTO/JST)

10:30 AM - 10:50 AM

[W2-1am-05] Organorhodate and -Iridate — Structure and Reactivity—

○Takanori Iwasaki¹ (1. Grad. Sch. of Eng., The University of Tokyo)

10:50 AM - 11:10 AM

[W2-1am-06] Recent Advance in the Chemistry of Low-

Coordinate Low-Valent Transition-Metal Complexes

○Liang Deng¹ (1. Shanghai Institute of Organic Chemistry, CAS)

11:10 AM - 11:40 AM

Thu. Mar 24, 2022

W1

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Advanced Nanotechnology -

[W1-2pm] Asian International Symposium - Advanced Nanotechnology -

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Kasai, Tomohiro Shiraki, Yoshiki Katayama

1:00 PM - 3:40 PM W1 (Online Meeting)

[W1-2pm-01] Multifunctional Nanoparticles for Cancer Theranostics

○Ren-Jei Chung¹ (1. National Taipei University of Technology)

1:05 PM - 1:35 PM

[W1-2pm-02] Real-sample analysis utilizing supramolecular chemical sensor chips and devices

○Tsuyoshi Minami¹ (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

1:35 PM - 1:55 PM

[W1-2pm-03] Separation of semiconducting carbon nanotubes using isomaltodextrin and thin-film transistor applications

○Haruka Omachi¹ (1. Nagoya University)

1:55 PM - 2:15 PM

[W1-2pm-04] Development of various functional hydrogels of imidazolium-based zwitterionic polymers

○Youn Soo Kim¹ (1. Pohang University of Science and Technology (POSTECH))

2:15 PM - 2:45 PM

[W1-2pm-05] Biofunctional materials constructed by hierarchical organization of self-assembling peptides

○Rie Wakabayashi¹ (1. Faculty of Engineering, Kyushu University)

2:45 PM - 3:05 PM

[W1-2pm-06] The Polymeric Nanoparticles Encapsulating Pyran Derivatives for the Near Infrared Imaging of Lymphatic nodes in Mice

○Ming-Fa Hsieh¹ (1. Chung Yuan Christian

University)

3:05 PM - 3:35 PM

W2

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Colloid and Surface Chemistry -

[W2-2pm] Asian International Symposium - Colloid and Surface Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Kenichi Sakai, Hideya Kawasaki, Takanori Takiue, Ken-ichi Iimura

1:00 PM - 3:40 PM W2 (Online Meeting)

[W2-2pm-01] Molecular Assembly of Biomimetic Systems

○Junbai Li¹, Yi Jia¹ (1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS))

1:05 PM - 1:30 PM

[W2-2pm-02] Functionalization of Photoresponsive Molecular Assemblies Using the Inner Environments

○Masaaki Akamatsu^{1,2} (1. Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2. Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science)

1:30 PM - 1:45 PM

[W2-2pm-03] Effect of Molecular Distortion on the Optical Properties of Carotenoid-Based Nanoparticles

○Ryuju Suzuki¹ (1. IMRAM, Tohoku Univ.)

1:45 PM - 2:00 PM

[W2-2pm-04] Acquisition of the pair potential from the structure factor by the model-potential-free method: Study in monodisperse and polydisperse colloidal dispersion systems

○Ken-ichi Amano¹ (1. Meijo University)

2:00 PM - 2:15 PM

[W2-2pm-05] Self-assembled Mesoporous Nano- or Microstructure for Energy Storage and Sensing Application

○SUBRATA MAJI¹, Genki Yoshikawa¹, Lok Kumar Shrestha¹ (1. National Institute for Materials Science (NIMS))

2:15 PM - 2:30 PM

[W2-2pm-06] Colloidal Particles at Interfaces: from Fundamentals to Functional Materials

○To Ngai¹ (1. The Chinese University of Hong Kong)

2:35 PM - 2:55 PM

[W2-2pm-07] Development of Immobilized Molecular Catalysts for CO₂ Transformation Reactions

○Sangita Karanjit¹, Emiko Tanaka¹, Masaya kashihara¹, Atsushi Nakayama¹, Lok Kumar Shrestha², Katsuhiko Ariga^{2,3}, Kosuke Namba¹
(1. Tokushima University, 2. National Institute for Materials Science (NIMS), 3. The University of Tokyo)

2:55 PM - 3:10 PM

[W2-2pm-08] Deposition of Nanostructured Nickel Oxides by Amino Acid Chelated Complexes: Benefits of Mixed Side Chains on the Formation of Nanostructures for Energy-efficient Electrochromic Windows

○Ke-Hsuan Wang¹, Takeshi Kawai¹ (1. Tokyo University of Science)

3:10 PM - 3:25 PM

[W2-2pm-09] Development of new synthetic methodologies for metal nanoparticle/MOF composites

○Yohei Takashima¹ (1. Konan University)

3:25 PM - 3:40 PM

B103

Symposium | Special Program | Creation of Functional Materials Based on Coordination Templatology

[B103-2am] Creation of Functional Materials Based on Coordination Templatology

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Miyasaka, Tetsuro Murahashi

9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-2am-01] Fabrication of Functional Polymers Based on Coordination Templatology

○Takashi Uemura¹ (1. The University of Tokyo)

9:05 AM - 9:35 AM

[B103-2am-02] Development of Coordination Nanospaces for Molecular Recognition Tools

○Michito YOSHIZAWA¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Inst. of Tech.)

9:35 AM - 10:05 AM

[B103-2am-03] Template effects of huge colloidal lattices in water

○Yasuhiro Ishida¹ (1. RIKEN)

10:05 AM - 10:35 AM

[B103-2am-04] Highly functional carbon materials based on templatology

○Hiroto Nishihara¹ (1. Tohoku Univ.)

10:35 AM - 11:05 AM

[B103-2am-05] Toward templatology of photo-excited triplet state

○Nobuhiro Yanai^{1,2} (1. Kyushu Univ., 2. JST-PRESTO)

11:05 AM - 11:35 AM

Fri. Mar 25, 2022**B103**

Symposium | Special Program | Frontier in photochemistry: manipulation of charge-transfer states

[B103-3pm] Frontier in photochemistry:**manipulation of charge-transfer states**

Chair, Symposium organizer: Yutaka Ie, Akinori Saeki, Hiroko Yamada

1:00 PM - 3:40 PM B103 (Online Meeting)

[B103-3pm-01] Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States

○Hiroshi Imahori¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[B103-3pm-02] Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells

○Hideo Ohkita¹ (1. Kyoto University)

1:30 PM - 1:50 PM

[B103-3pm-03] Grasping motions of spins in charge-transfer states

○Yasuhiro Kobori¹ (1. Kobe University)

1:50 PM - 2:15 PM

[B103-3pm-04] Development of Luminescent Organic Molecules Based on Diverse Charge Transfer States Synergistically Generated from Molecular Shape and Elemental Property

○Youhei Takeda¹ (1. Osaka University)

2:15 PM - 2:35 PM

[B103-3pm-05] Artificial photosynthesis utilizing photosensitizers for hydrogen and hydrogen peroxide production

○Yusuke Yamada¹ (1. Osaka City Univ.)

2:35 PM - 2:55 PM

[B103-3pm-06] Cancer theranostic using optical functions of photosynthetic bacteria

○Eijiro Miyako¹ (1. JAIST)

2:55 PM - 3:15 PM

[B103-3pm-07] Material design and precise analysis for realization of excellent organic light-emitting diodes

○Hironori Kaji¹ (1. Kyoto Univ.)

3:15 PM - 3:40 PM

Wed. Mar 23, 2022

B103

Symposium | Special Program | Photo and electric functions of low dimensional material

[B103-1am] Photo and electric functions of low dimensional material

Chair, Symposium organizer: Takuya Fujimura, Yasutaka Suzuki
9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-1am-01] Stabilizing and aligning Aqua-Fe Complexes for Replacing TiO₂ Nanoparticles

○Yusuke Ide¹ (1. National Institute for Materials Science)

9:05 AM - 9:28 AM

[B103-1am-02] Magnetic Property of Heterostructured Nanosheets Film

○Takashi Yamamoto¹ (1. Keio Univ.)

9:28 AM - 9:51 AM

[B103-1am-03] Self-Repairing Electrocatalysts for Alkaline Water Electrolysis Using Hybrid Metal Hydroxides

○Yoshiyuki Kuroda¹ (1. Yokohama National University)

9:51 AM - 10:14 AM

[B103-1am-04] Enhanced Photochemical Reactions on Low-dimensional Materials

○Tatsuto Yui¹ (1. Niigata University)

10:26 AM - 10:49 AM

[B103-1am-05] Structural colors of inorganic nanosheets

○Nobuyoshi Miyamoto¹ (1. Fukuoka Institute of Technology)

10:49 AM - 11:12 AM

[B103-1am-06] Speculation of formation pathway of zeolite using ESI-MS and NMR

○Nao Tsunoji¹ (1. Hiroshima University)

11:12 AM - 11:35 AM

Thu. Mar 24, 2022

B202

Symposium | Special Program | Challenges for the analysis of extracellular vesicles and intracellular phase-separated droplets

[B202-2pm] Challenges for the analysis of extracellular vesicles and intracellular phase-separated droplets

Chair, Symposium organizer: Yusuke Sato, Shunsuke Tomita
1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)

[B202-2pm-01] Design of molecular probes targeting highly-curved membranes for the analysis of extracellular vesicles

○Yusuke Sato^{1,2} (1. Tohoku University, 2. JST,PRESTO)

1:05 PM - 1:25 PM

[B202-2pm-02] Single-cell imaging of release activity of extracellular vesicles

○Yoshitaka Shirasaki¹ (1. The university of Tokyo)

1:25 PM - 1:45 PM

[B202-2pm-03] Characteristic components of bacterial extracellular vesicles and their molecular properties

○Yosuke Tashiro^{1,2} (1. Shizuoka Univ., 2. JST PRESTO)

1:45 PM - 2:05 PM

[B202-2pm-04] Mechanism of formation, regulation, and dysregulation of protein droplet

○Tomohide Saio¹ (1. Tokushima University)

2:20 PM - 2:40 PM

[B202-2pm-05] Phase separating RNA binding proteins and its regulators

○Takuya Yoshizawa¹, Ayano Fujiwara¹, Takeru Uehara¹, Fumika Ide¹, Naoya Sasahara¹, Hiroyoshi Matsumura¹ (1. Ritsumeikan Univ.)

2:40 PM - 3:00 PM

[B202-2pm-06] Synthetic phase separation tools for manipulating cell function

○Shinya Tsukiji¹ (1. Nagoya Inst. of Technol.)

3:00 PM - 3:20 PM

[B202-2pm-07] Product of micro-device for liquid liquid phase separation.

○Hidekatsu Tazawa¹ (1. Institute of Microchemical Technology)

3:20 PM - 3:30 PM

Fri. Mar 25, 2022

B202

Symposium | Special Program | XAFS Analysis for Chemists—Fundamental Guidance and the Cutting-Edge Applications

**[B202-3pm] XAFS Analysis for Chemists—
Fundamental Guidance and the
Cutting-Edge Applications**Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma
1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)**[B202-3pm-01] Introduction to XAFS - its authorized
measurement and analysis.**○Kiyotaka Asakura¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

**[B202-3pm-02] Fundamental Guidance of High-Energy
Resolution XAFS and their Applications**○Naomi Kawamura¹ (1. Japan Synchrotron
Radiation Research Institute)

1:35 PM - 2:05 PM

**[B202-3pm-03] XAFS imaging measurement using X-ray
microscopy**○Oki Sekizawa¹ (1. JASRI)

2:05 PM - 2:35 PM

**[B202-3pm-04] Analysis of lithium-ion batteries using
synchrotron X-ray imaging**○Hisao Yamashige¹ (1. Toyota Motor
Corporation)

2:35 PM - 3:05 PM

**[B202-3pm-05] Sparse modeling of extended X-ray
absorption fine structure**○Ichiro Akai¹, Hiroyuki Kumazoe¹, Yasuhiko
Igarashi², Fabio Iesari³, Kazunori Iwamitsu¹,
Toshihiro Okajima³, Yoshiki Seno⁴, Masato
Okada⁵ (1. Kumamoto Univ., 2. Univ. of
Tsukuba, 3. Aichi SR, 4. SAGA-LS, 5. The Univ.
of Tokyo)

3:05 PM - 3:35 PM

Sat. Mar 26, 2022

B303

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble:
Diverse Exciton Chemistry for Future Science**[B303-4pm] Luminescence Chemistry Ensemble:
Diverse Exciton Chemistry for Future
Science**

Chair, Symposium organizer: Tomoaki Miura, Taro Uematsu,

Kazuki Nakamura, Katsumi Tokumaru, Naoki Umeda, Shuzo
Hirata, Takashi Tachikawa
1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)**[B303-4pm-01] Luminescent properties of lanthanide
complexes with phosphine oxide ligands
containing polyaromatic frameworks.**○Yuichi Kitagawa¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

**[B303-4pm-02] Spin-correlated luminescence of organic
radicals and radical-based metal
complexes**○Tetsuro Kusamoto^{1,2} (1. Institute for
Molecular Science, 2. PRESTO, JST)

1:35 PM - 2:05 PM

**[B303-4pm-03] Spontaneous dissociation of charge-
transfer type excitons in organic solid-
state films**○Hajime Nakanotani¹ (1. Kyushu University)

2:05 PM - 2:35 PM

**[B303-4pm-04] Post-synthetic surface modification of
perovskite nanocrystals
for LED applications**○Takayuki Chiba¹ (1. Yamagata University)

2:35 PM - 3:05 PM

**[B303-4pm-05] Synthesis strategy of Ag-based multinary
quantum dots from the perspective of
controlling emission properties**○Tatsuya Kameyama^{1,2} (1. Nagoya Univ., 2.
JST-PRESTO)

3:05 PM - 3:35 PM

Thu. Mar 24, 2022

B201

Symposium | Special Program | Inorganic materials design for antibacterial
and antiviral function**[B201-2pm] Inorganic materials design for
antibacterial and antiviral function**Chair, Symposium organizer: Hiroki Nagai, Yuriko Matsumura
1:00 PM - 3:40 PM B201 (Online Meeting)**[B201-2pm-01] SARS-CoV-2 infection**○Emi E. Nakayama¹ (1. Research Institute for
Microbial Diseases, Osaka University)

1:10 PM - 1:50 PM

**[B201-2pm-02] The bactericidal effect of deep UV light-
emitting diodes**○Takashi Douura¹ (1. SEIWA ELECTRIC MFG.

CO., LTD.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B201-2pm-03] Antibacterial metallic materials

○Hiroshi Kawakami¹ (1. Osaka City University)

2:20 PM - 3:00 PM

[B201-2pm-04] Material surface modification to impart anti-viral/anti-bacterial activity by molecular precursor method

○Mitsunobu Sato¹ (1. Kogakuin University)

3:00 PM - 3:40 PM

Sat. Mar 26, 2022

B204

Symposium | Special Program | Messages from Society & Nature to Chemists

[B204-4pm] Messages from Society & Nature to Chemists

Chair, Symposium organizer: Masaharu Nakamura, Kenji Kitayama

1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-4pm-01] Carbon Neutrality --- Toward the realization of Regional Circular and Ecological Sphere

○Tokutaro Nakai¹ (1. Ministry of the Environment)

1:10 PM - 2:10 PM

[B204-4pm-02] Can science or chemistry contribute the Mori-wa-Umi-no-Koibito activity?

○Masaru Tanaka¹ (1. Mouri Institute for Forest-Sato-Sea Studies)

2:20 PM - 3:20 PM

Wed. Mar 23, 2022

B203

Symposium | Special Program | Chemistry for Mobility Batteries

[B203-1am] Chemistry for Mobility Batteries

Chair, Symposium organizer: Nobuyuki Imanishi

9:00 AM - 11:40 AM B203 (Online Meeting)

[B203-1am-01] Innovative Batteries for Sustainable Mobility

○Hideki Iba¹ (1. Toyota Motor Corporation)

9:05 AM - 9:30 AM

[B203-1am-02] Development of all-solid-state batteries with inorganic amorphous materials

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

9:30 AM - 9:55 AM

[B203-1am-03] New developments in solid electrolytes for all-solid-state battery applications

○Ryoji Kanno¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:55 AM - 10:20 AM

[B203-1am-04] Challenges and Perspective in Developing Fuel Cell Materials for Vehicles

○Kensaku Kodama¹, Seiji Sano², Shintaro Tanaka³ (1. Toyota Central R&D Labs., Inc., 2. Toyota Motor Corporation, 3. Honda R&D Co., Ltd.)

10:20 AM - 10:45 AM

[B203-1am-05] Progress of research on perfluorinated electrolyte polymer for fuel cells

○Satoru Hommura¹ (1. AGC Inc.)

10:45 AM - 11:10 AM

[B203-1am-06] Current Status and Issues of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells

○Hiroyuki Uchida¹ (1. University of Yamanashi)

11:10 AM - 11:35 AM

Fri. Mar 25, 2022

B103

Symposium | Special Program | Chemical application of infrared light: from NIR to THz.

[B103-3am] Chemical application of infrared light: from NIR to THz.

Chair, Symposium organizer: Kazue Kurihara, Harumi Sato

9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-3am-01] The development of photodynamic therapy with near-infrared light

○Hideya Yuasa¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:05 AM - 9:30 AM

[B103-3am-02] Nanoscale Infrared Spectroscopy by AFM-IR

○Naoki Baden¹ (1. Nihon Thermal Consulting Co., Ltd.)

9:30 AM - 9:55 AM

[B103-3am-03] Potential for chemical applications of terahertz light

○Hiromichi Hoshina¹ (1. RIKEN)

9:55 AM - 10:20 AM

[B103-3am-04] Terahertz Non-Destructive Testing for
Social Infrastructures and Waste Plastic
Recycling

○Tadao Tanabe¹ (1. Shibaura Institute of
Technology)

10:25 AM - 10:50 AM

[B103-3am-05] Characterization of water dynamics using
terahertz spectroscopy

○Keiichiro Shiraga¹ (1. Kyoto University)

10:50 AM - 11:15 AM

[B103-3am-06] Application of a Terahertz Chemical
Microscope

○Toshihiko Kiwa¹, Yuichi Yoshida¹, Xue Ding¹,
Sayaka Tsuji¹, Jin Wang¹, Kenji Sakai¹, Hirofumi
Inoue¹, Katsuya Taniizumi¹ (1. Okayama
University)

11:15 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3am] Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

Chair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-3am-01] Transformation of Science, Technology and Innovation in the Context of Digital Transformation: Implications for the Chemical and Materials Fields

○Hiromoto Shimadzu¹ (1. Japan Science and Technology Agency)

9:10 AM - 10:00 AM

[3B30201-04-3add] Incubation Time

10:00 AM - 10:10 AM

[B302-3am-02] Process Design and Control Based on Process informatics

○Hiromasa Kaneko¹ (1. Meiji University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-3am-03] Multiscale Simulation for Polymeric Materials

○Takeshi Aoyagi¹ (1. National Institute of Advanced Science and Technology)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-3am-04] Novel optimization method with digital twin for SiC crystal growth system

○Toru Ujihara¹ (1. Nagoya Univ.)

11:10 AM - 11:40 AM

デジタルトランスフォーメーションに伴う科学技術およびイノベーションの変容 ～化学・材料分野への示唆～

(科学技術振興機構) 島津 博基

Transformation of Science, Technology and Innovation in the Context of Digital Transformation: Implications for the Chemical and Materials Fields
Hiromoto Shimazu (Japan Science and Technology Agency)

Keywords : DX: Digital transformation ; AI; Innovation

The tide of digital transformation (DX) is rising in scientific and technological development, which has been driven by the advancement of computing, measurement instruments, cloud computing, and artificial intelligence (AI). It was proposed in 2009 that data science is the forth paradigm in science and the Material Genome Initiative was launched in 2011. After that the deep learning technology has arrived and the AI technologies are now applied in various ways in research and development (R&D). Here we discuss the future development of chemistry and materials research field, with showing wide varieties of examples where DX has been efficiently applied in R&D or innovation.

AI、クラウド、計測機器等からの大量のリアルワールドデータといった技術の進展に伴い、科学技術の世界においても DX の波が押し寄せている。2009 年に第 4 の科学としてデータ科学が提唱され、2011 年には米国でマテリアルゲノムイニシアチブがスタートした。その後 2012 年にディープラーニング（識別モデル）が登場し、その後も新しいモデルが続々誕生した。いまやこうした AI は研究開発において多様な使われ方をしている。

発表者は、2013 年マテリアルズ・インフォマティクスの提言を発表し¹⁾、その後もライフサイエンスをはじめとした様々な分野における DX、AI の浸透を調査してきた²⁾³⁾。

ここでは、様々な分野の DX の研究開発やイノベーション事例を提示しつつ、これまでの化学・材料分野の事例を取り上げ、今後について考察を行いたい。

- 1) データ科学との連携・融合による新世代物質・材料設計研究の促進（マテリアルズ・インフォマティクス） 2013 年 8 月 CRDS-FY2013-SP-01
- 2) デジタルトランスフォーメーションに伴う科学技術およびイノベーションの変容 ～化学・材料分野への示唆～ 2020 年 4 月 CRDS-FY2020-RR-01
- 3) AI×バイオ DX 時代のライフサイエンス・バイオメディカル研究 2020 年 9 月 CRDS-FY2020-RR-03

10:00 AM - 10:10 AM (Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302)

[3B30201-04-3add] Incubation Time

プロセスインフォマティクスに基づくプロセスの設計および管理

(明治大理工) 金子 弘昌

Process Design and Control Based on Process informatics (*Department of Applied Chemistry, Meiji University*) ○Hiromasa Kaneko

In Data Chemical Engineering Laboratory (Kaneko Laboratory) <https://datachemeng.com/>, datasets of various functional materials are analyzed with machine learning, hidden relationships among them are modeled, and promising chemical structures, materials, products, and process are designed based on the models. In this talk, I will explain examples of research and development on process design and control based on process informatics using Bayesian optimization and direct inverse analysis with models. Furthermore, the results of direct inverse analysis method, which achieved higher efficiency than Bayesian optimization, will be introduced.

Keywords : Process Informatics; Process Design; Process Control; Machine Learning; Direct Inverse Analysis

近年、化学の分野や産業全般においてデータが蓄積されつつあり、そのデータを解析する動きが活発になっている。しかし、研究室での実験結果、高機能性材料などの開発データ、化学・産業プラントにおいて様々な製品を製造する際のデータなど、蓄積されたデータを十分に活用しきれていない状況も存在する。データ化学工学研究室 <https://datachemeng.com/> では、医薬品・高分子化合物をはじめとして様々な高機能化合物・材料のデータをコンピュータで人工知能・機械学習等により解析し、その中に隠れている関係性を見つけモデル化し、そのモデルにもとづいて未知の化学構造・材料・製品を評価したり、設計したりしている。例えば高機能性材料を合成するための各種装置のプロセスを設計したり、各種装置や化学プラントにおいて高い品質の製品を安定的に製造するため、測定が困難なプロセス変数の値をプロセスデータから予測して管理・制御する技術を開発したりしている。

本講演ではプロセスインフォマティクスに基づいてベイズ最適化やモデルの直接的逆解析法を駆使してプロセスの設計および管理をする研究・開発例を説明する。特にモデルの直接的逆解析法によりベイズ最適化を上回る効率を達成した成果を紹介する。

高分子材料のマルチスケールシミュレーション

(産総研 CD-FMat) 青柳岳司

Multiscale Simulation for Polymeric Materials (*CD-FMat*, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) Takeshi Aoyagi

Computational simulation is one of the most promising approaches as a necessary data source for data-driven materials design. However, polymeric materials are characterized by a very wide range of length and time scales in their structures and dynamics, and multiscale simulations based on multi physics approaches are essential. OCTA is a typical simulation tool to tackle with such a multiscale simulation. In this talk, I will introduce the trend of multiscale simulation of polymeric materials and examples of collaboration with OCTA and data-driven materials design.

Keywords : *Coarse-graining, Molecular Dynamics, Self-Consistent Field, Machine Learning, OCTA*

データ駆動型材料設計の基本的なアプローチとして、構造と物性が対になるデータを用いて構造から物性の回帰を行うことにより、新規な構造を与えた場合の物性を予測したり、目標とする物性を発現する構造を提案したりすることが行われる。しかしながら、高分子材料は分子を構成するモノマーの化学構造のみではなく、直鎖／分岐鎖、分子量、分子量分布というような高分子鎖の構造から、結晶、非晶というような分子集合体の構造、あるいは異種の高分子や無機物を混合した場合の、相分離構造や分散構造など、様々な階層の高次構造が材料物性を大きく左右する。このような構造と同時に、分子振動から粘弾性、耐久性などに至るダイナミクス、経時変化のスケールも非常に幅広い。さらに、このような高次構造は材料を加工するプロセスの過程で、非平衡な構造で固定されることが多く、同じ高分子鎖、混合組成を与えても一義的には与えられない。例えば繊維、フィルムなどは延伸により分子鎖を配向した構造で固定することにより、材料機能を発現させている場合があり、このような非平衡構造とその構造を形成するプロセスも構造物性相関を考えていく上で欠かすことのできない因子である。

このような複雑な高分子構造と、構造に由来する物性のデータを実験的に取得するためには様々な計測手法が必要になり、多大なコストと時間を必要とする。そのため計算機シミュレーションを用いて、その一部を補完することができれば、データ駆動型材料開発の加速につながることを期待される。しかしながら、計算機シミュレーションにおいても実験と状況は同様で、対象とする時空間スケールや物性に応じたシミュレーション手法を組み合わせる適用する、いわゆるマルチスケール・マルチフィジクスシミュレーションが必要になる。

我々は、高分子をはじめとしたソフトマテリアルを対象としたマルチスケール・マルチフィジクスシミュレーションツールである OCTA の開発に長年関わってきた¹⁾。OCTA は Figure 1 に示すように、すでに様々なツールが提供されている分子シミュレ

ーションと、部材や装置の設計に用いられる、従来からの意味での Computer Aided Engineering (CAE) との間、すなわちメソスケールにおけるギャップを埋めるための、いくつかのシミュレーションエンジンを提供している。特に自己無撞着場理論を用いてブロックコポリマーやポリマーブレンドの高分子鎖の構造を反映した相分離構造予測や、粗視化分子動力学により、からみあいや相分離等の多相構造を考慮した力学物性予測など、適用事例は多い²⁾。

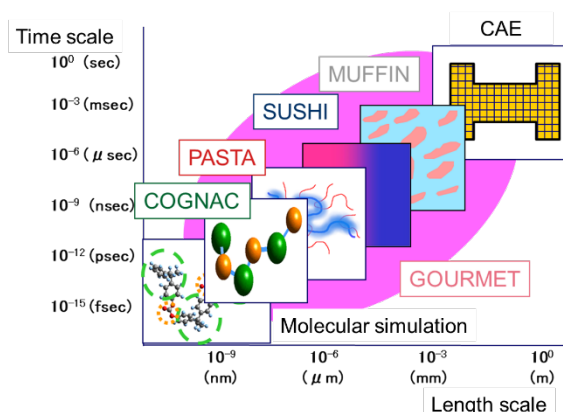


Figure 1. Overview of OCTA system

さらに最近では、OCTA を用いたシミュレーションにより創出したデータを利用し機械学習を行い、ブロックコポリマーの安定相分離相³⁾、熱可塑性エラストマーの応力ひずみ挙動 (S-S カーブ)^{4,5)}などの構造、物性予測のさらなる高速化を図った事例を報告している。Figure 2 には様々な高分子鎖の構造からマルチスケールシミュレーションを用いて S-S カーブを予測し、それらの結果を用いて機械学習を行い、予測の高速化および高分子鎖の設計を行うスキームを示す。

本講演では高分子材料のマルチスケールシミュレーションの概要を紹介するとともに OCTA を用いた、シミュレーションと機械学習による、高次構造を考慮した高分子材料の構造－物性相関解析の事例に関して紹介する。

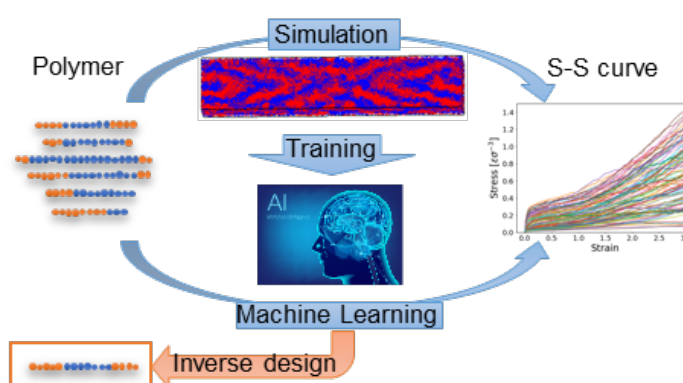


Figure 2. Schematic of collaboration of multiscale simulation and machine learning

1) OCTA web page, <https://octa.jp/> (accessed Jan 7, 2022).

2) 高分子材料シミュレーション –OCTA 活用事例集–, 増補版.; (公財) 新化学技術推進協会編; 化学工業日報社, 2017.

3) T. Aoyagi, *Comput. Mater. Sci.* **2021**, 188, 110224.

4) T. Aoyagi, *MRS Adv.* **2021**, 6, 32.

5) T. Aoyagi, *Polym. Prepr. Japan* **2021**, 70 (2).

デジタルツインを用いた最適化手法による SiC 結晶成長技術開発

(名大未来研¹) ○宇治原 徹¹

Development of SiC Crystal Growth Technology by Optimization Method Using Digital Twin

(¹*Institute of materials systems for sustainability, Nagoya University*)○Toru Ujihara¹

There are two major approaches to so-called process informatics. One is a method of acquiring process data in experiments and manufacturing, and analyzing the data. In the case of obtaining optimal process conditions, the process data can be analyzed to efficiently find such conditions using methods such as Bayesian optimization. The other method is to construct a surrogate model in the computer that mimics the actual phenomenon, and optimize it using the surrogate model. We use the latter method for our crystal growth optimization. Specifically, we generate data by simulating crystal growth and use machine learning to construct a model that reproduces the simulation results quickly and accurately. Using this model, millions or tens of millions of experiments are performed on the computer, and the optimal solution is then obtained.

Keywords : Process Informatics; Crystal Growth; SiC; Digital Twin

いわゆるプロセス・インフォマティクスには、大きく分けて二つのアプローチがある。一つは、実験や製造などにおけるプロセスデータを取得し、そのデータを分析する手法である。最適プロセス条件などを得る場合は、プロセスデータを分析することで、ベイズ最適化などの手法によって効率よくその条件を見出すことができる。もう一つは、コンピュータ内に実際の現象を模倣する、いわば代理モデル（サロゲートモデル）を構築し、それを用いて最適化する手法である。我々の結晶成長の最適化はこの後者の方法を用いて行っている。具体的には、結晶成長のシミュレーションによりデータを生成し、機械学習を用いて、高速で正確にシミュレーション結果を再現するモデルを構築する。このモデルを用いて、何百万回、何千万回の実験を計算機上で行い、それにより最適解を求める。

本研究では、これらの手法を SiC 溶液成長法に応用し、6 インチの結晶成長に成功している。それを例にして、手法を紹介する。

本研究は、名古屋大学、名古屋工業大学、産総研、理化学研究所、株式会社 UJ-Crystal、アイスクリスタル株式会社との共同研究として実施された。また、NEDO プロジェクト(人と共に進化する次世代人工知能に関する技術開発事業)、 NEDO プロジェクト(マテリアル先導研究)の支援のもと実施された。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3pm] Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

Chair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:10 PM B302 (Online Meeting)

[B302-3pm-01] Digitization of Organic Synthesis

○Seijiro Matsubara Matsubara¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

1:00 PM - 1:50 PM

[B302-3pm-02] Construction, analysis, and database creation of reaction pathway networks: Toward chemical reaction discovery led by quantum chemical calculations

○Satoshi Maeda Maeda¹ (1. Hokkaido University)

2:00 PM - 2:30 PM

[B302-3pm-03] Materials Data Platform DICE for Material DX

○mikiko tanifuji¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

有機合成のデジタル化

○松原 誠二郎¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

(京大院工) ○松原 誠二郎

Digitization of Organic Synthesis

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) Seijiro Matsubara

Big data such as a large amount of accumulated reaction examples, machine learning based on the experimental results, and development of synthesis devices, those are the core technologies of fully automatic organic synthesis. Digitization of organic synthesis is indispensable for those progress. Various attempts are already enabling framework, in which the input of a molecular structure is converted into actual molecular synthesis.¹⁾

Keywords : Computer-assisted organic synthesis, Machine learning, Automated Synthesis

分子を作る仕事には、様々な内容がある。ある決まった薬の分子などは、プロセス化され、既に可能な限り自動化されているが、一番必要とされているのは、多様な手法に対応可能な研究室レベルでの有機合成の自動化である。有機合成の基本言語である構造式を利用する限り、分子は物理量で表すことができず、マテリアルインフォマティクス(MI)は発展しないが、逆に分子を物理量で表現できれば、分子の物性データと構造が関数で結ばれる機械学習が可能になる。すなわち「分子記述子」問題である。分子の構造を分子記述子に双方向的に変換できる技術が確立しはじめ、分子の構造データとその実測物性データの相関関係を求めることが可能になり、望みの物性を有する分子構造を提案することを可能にした。これが MI である。MI では、分子構造を提案するだけなので、その提案分子を実際に合成することが新たに求められる。MI の進展は、有機合成化学者に新たな合成対象物を示すことになった。しかも、MI では、可能性のある分子の種類と数が極めて多いので、需給バランスが崩れ、供給が追いつかない。それゆえ、この多様な分子の合成に対し、自動合成で対応せねばならないことになる。有機分子は、構成原子の種類は、そんなに多くないのだが、配列と数は無限にある。ペプチドの自動合成のように特定の反応の繰り返しでなく、MI では合成対象分子が多種多様になり、扱う反応も多種多様となる。有機合成に必要な「逆合成」と「反応条件設定」は、現在データ駆動型で可能になっている。しかし、多種多様な提案があるにも関わらず、未だ自動合成の決定版はでていない。この一連の研究を精査すれば、有機合成とは何を行う技術かということが明らかになっていく。

1) Digitization of Organic Synthesis ---- How Synthetic Organic Chemists Use AI Technology – S. Matsubara, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 475-481.

反応経路ネットワークの構築、解析、および、データベース化： 量子化学計算が先導する化学反応の発見を目指して

(北大院理¹・北大 WPI-ICReDD²・NIMS-MaDIS) 前田 理^{1,2,3}

Construction, analysis, and database creation of reaction pathway networks: Toward chemical reaction discovery led by quantum chemical calculations (¹*Faculty of Science, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, ³*MaDIS, NIMS*) ○Satoshi Maeda^{1,2,3}

We have been developing the necessary elemental technologies for the discovery of chemical reactions by quantum chemical calculations and a platform integrating them. The most important technology in this project is the automated reaction path search method. In order to realize *ab initio* prediction of chemical reactions, it is necessary to systematically examine the paths of possible elementary reactions and analyze the obtained paths based on chemical kinetics. Since the number of possible elementary reactions in general is huge, the conventional trial-and-error approach does not work. Therefore, we have developed the artificial force induced reaction (AFIR) method, which can comprehensively explore the paths of elementary reactions automatically. In this talk, I will introduce our recent efforts on how to link *ab initio* prediction of chemical reactions by the AFIR method to the experimental substantiations.

Keywords: Chemical reaction discovery, Reaction path network, Quantum chemical calculation, Reaction path database

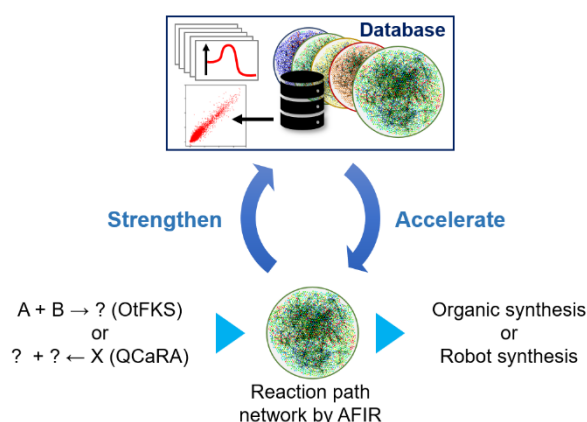
我々は、量子化学計算による化学反応の発見を目指し、必要な要素技術の開発とそれらを統合したプラットフォームの構築を進めている。その際、最も重要な要素技術は反応経路自動探索法である。第一原理的な化学反応予測を実現するには、可能な素反応の経路を系統的に検討し、それらを速度論的に比較しなければならない。このとき、可能な素反応の数は一般に膨大なので、従来のトライ・アンド・エラーによる検討では不十分である。そこで我々は、素反応過程を網羅的に自動探索できる、人工力誘起反応 (AFIR) 法の開発を進めてきた[1]。本講演では、AFIR 法による化学反応予測を如何に実験的な実証へとつなげるかについて、最近の取り組みを紹介する。

AFIR 法を用いることで、ある安定構造から別の安定構造への反応経路を見出すことができる。この操作を、得られた安定構造に次々に適用していくことにより、多数の安定構造の反応経路によるつながり、すなわち、反応経路ネットワークが得られる。反応経路ネットワークには、数千、数万の安定構造と反応経路が含まれる。その解析には、我々独自の速度論解析法である速度定数行列縮約 (RCMC) 法を用いることができる[2]。また、RCMC 法と AFIR 法を組み合わせることで、入力構造から、任意の反応条件 (反応温度と反応時間) において到達し得る反応経路のみに狙いを絞った限定探索を実施することも可能である。つまり、反応物と反応条件 (および計算レベル) の入力から、すべての生成物、それらの生成経路、および、それらの収率を予測する、オン・ザ・フライ速度論シミュレーション (OtFKS) が可能である[3]。逆に、目的生成物を入力として、任意の反応条件において生成物を与え得る反応物候補へと、反応

経路を逆探索することも可能である。つまり、生成物と反応条件(および計算レベル)の入力から、その生成物を閾値以上の収率で与え得る反応物候補、対応する生成経路、および、それらを反応物としたときの目的生成物の収率を予測する、量子化学的逆合成解析(QCaRA)が可能である[4]。

現在、OtFKSとQCaRAを用いた化学反応発見に取り組んでいる。すでに、QCaRAの実証研究として、ジフルオログリシンを対象に計算と実証実験に取り組み、ジフルオログリシン誘導体の合成法の発見に成功している[5]。その他にも、OtFKSやQCaRAが既知反応を発見できるかどうかを様々な人名反応において検証し、有用性を確認してきた。また、最近考案した配位子の取り扱いに関する新理論を用いることで[6]、遷移金属触媒においてOtFKSやQCaRAを実施することも可能である。

我々が目指すプラットフォームの概念図を右図に示す。OtFKSやQCaRAによって、量子化学計算に基づく反応探索を実施することが可能である。予測された反応に新規かつ有用なものがあれば、実験的な実証へと移る。これは、様々な入力に対して、逐次的に実施していく。一方、各々の探索で得られる反応経路ネットワークはデータベースへと保存し



ていく。データベースには、AFIR法による探索によって得られた膨大な素反応の経路が収録されている。それらは、機械学習などを通じてAFIR法による探索の高速化に利用される。データベースの拡大により、OtFKSやQCaRAを実施することなく、ユーザーの入力に対する反応予測を実行することも可能になるだろう。これらを実施するプラットフォーム構築を進めている。また、プラットフォームとロボット合成を組み合わせる試みも行っている。当日はこれらの進捗について議論する。

- 1) Exploring paths of chemical transformations in molecular and periodic systems: An approach utilizing force. S. Maeda, Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538 (23 pages).
- 2) Rate constant matrix contraction method for systematic analysis of reaction path networks. Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 553-564.
- 3) A reaction path network for Wöhler's urea synthesis. Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 47-50.
- 4) Quantum chemical calculations to trace back reaction paths for the prediction of reactants. Y. Sumiya, Y. Harabuchi, Y. Nagata, S. Maeda, *Submitted*, Preprint is available at *ChemRxiv*.
- 5) Discovery of a synthesis method for a difluoroglycine derivative based on a path generated by quantum chemical calculations. T. Mita, Y. Harabuchi, S. Maeda, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7569-7577.
- 6) Virtual-ligand-assisted screening strategy to discover enabling ligands for transition metal catalysis. W. Matsuoka, Y. Harabuchi, S. Maeda, *Submitted*, Preprint is available at *ChemRxiv*.

材料データプラットフォーム DICE とマテリアル DX

○谷藤 幹子 (物質材料研究機構)

Materials Data Platform DICE for Material DX

○Mikiko Tanifuji (National Institute for Materials Science)

A data platform is the digitisation of information in a research environment and the creation of a data-driven world. In the world of data platforms in internet clouds, what does a data-driven world look like in the materials sector? It could be the digitisation of experimental processes and sample information in the context of smart laboratories, the development of conversion tools to enable the design and output of machine-learnable experimental data, or a centralised data storage system. A wide variety of components will not be immediately used in data-driven research, but rather require the interest of the research participants, the digitisation of information, and the organisation of data for others, as well as steady human effort and the willingness to go to the trouble of digitising and organising the data. A challenge that we see in the DICE, a platform that has taken five years since 2017 to become a place where the accelerated digital transformation of experimental and computational processes can be realized. By following the process of collecting and using data while balancing the "quality" of the data, which is ensured by the experts'

データプラットフォームは研究環境における情報のデジタル化と、data-driven な世界を築くことである。データプラットフォーマーが世に話題を振りまく昨今、それらが提供するデータクラウドの世界において、材料分野の data-driven な世界とはどのようなものか。実験サイクルをスマートラボラトリ化する中での、実験プロセスや試料情報をデジタル化することであったり、機械学習可能な実験データを設計し、その出力を可能とする変換ツール開発や、データを一元的に蓄積するシステムであったりと、場面によって成すべきシステムが異なる。また部品を多様に用意してからといって、データ駆動型研究に直ちに利用されるわけではなく、研究参加者の関心や情報のデジタル化、他人のためのデータ整理など、地道な人間の努力と、デジタル化の手間を厭わずにデータを整理する努力が欠かせない。実験や計算のプロセスの加速するデジタルトランスフォーメーションを叶える場として、2017 年から 5 年の時間をかけたプラットフォーム DICE にみる課題。専門家による目利きで担保されるデータの「質」と、機械学習などによって機械的に抽出・整形する「量」の両方のバランスと取りながらデータを集めて使うまでの流れを追いながら、いよいよ DX に本腰で取り組むオール日本への協働の誘いとして。

- 1) Hiroyuki Oka, Atsushi Yoshizawa, Hiroyuki Shindo, Yuji Matsumoto, Masashi Ishii. Machine extraction of polymer data from tables using XML versions of scientific articles. *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*. 1 [1] (2021) 12-23 10.1080/27660400.2021.1899456
- 2) Hiroshi Shinotsuka, Hideki Yoshikawa, Ryo Murakami, Kazuki Nakamura, Hiromi Tanaka, Kazuhiro Yoshihara. Automated information compression of XPS spectrum using information criteria. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 239 (2020) 146903 10.1016/j.elspec.2019.146903
- 3) 谷藤幹子、DICE における材料データの蓄積と信頼性、応用物理学会秋期学術講演会シンポジウム、2021 年 9 月 12 日

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

[B302-4am] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-4am-01] Creation, characteristics and functions of metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet"

○Hiroshi Nishihara¹ (1. Tokyo University of Science)

9:05 AM - 10:05 AM

[B302-4am-02] Development of semiconductive PCP/MOFs

○Daisuke Tanaka¹ (1. Kwansei Gakuin University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-4am-03] Latest Trends in Commercialisation of Metal-Organic Frameworks

○Akihiro Hori¹ (1. SyncMOF Inc.)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-4am-04] Polymer Recognition and Separation by Metal-Organic Frameworks

○Nobuhiko Hosono¹ (1. The University of Tokyo)

11:10 AM - 11:40 AM

金属錯体二次元物質「配位ナノシート」の創製と特性・機能

(東理大総研) ○西原 寛

Creation, characteristics and functions of the metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet" (*Research Center for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Hiroshi Nishihara

The coordination nanosheet (CONASH) refers to a ultra- thin film of a two-dimensional (2D) conjugated polymer composed of metal ions and planar bridging organic π -ligands. Contrarily to inorganic nanosheets such as graphene and transition metal dichalcogenide (TMDC), CONASH can be synthesized at the liquid-liquid and gas-liquid interface. There are numerous combinations of metals and ligands, such that various chemical structures can be obtained. Also, most coordination reactions proceed under ambient conditions, such that easy and cheap bottom-up synthetic method can be employed. In fact, by using a coordination reaction at a two-phase interface such as a liquid-liquid interface or a gas-liquid interface, it is possible to synthesize nanosheets from multiple layers to single-layer or atomic layer nanosheets.

In this presentation, synthesis and structures of several examples of coordination nanosheets and their physical and chemical properties and functions such as electrical conductivity, redox activity, electrocatalytic properties for hydrogen evolution reactions (HER), energy storage capacities, electrochromic properties, photo-electron conversion abilities will be reported.

Keywords : *Metal complex; Two-dimensional material; Nanosheet; Conductivity, Metalladitholene*

近年、グラフェンや二硫化モリブデンを始めとする TMDC など、薄さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が、特異な物理的、化学的性質を有することから、基礎科学および応用技術の両面から注目されている。ナノシートの一つに、金属錯体モチーフから構成される配位ナノシート(coordination nanosheet), “CONASH”がある。二次元物質に金属錯体を用いる優位性として、1) 錯体を構成する金属と配位子の組合せが豊富で、化学構造、幾何構造が自在に設計できること、2) 温和な条件下で進行する錯形成反応を用いて容易に合成できること、3) 錯体の持つ多彩でユニークな特性・機能を組み込んだナノシートが構築できること、が挙げられる。実際に、液液界面や気液界面のような二相界面での錯形成反応を用いることによって、多層から単層・数層のナノシートまで合成できる¹⁾。

ヘキサベンゼンチオール (BHT) と金属イオンとの反応では空孔をもつ $M_{1.5}$ BHT 構造と空孔のない Ni_3 BHT 構造が生成する。ニッケルの場合には、ナトリウムイオンの共存の有無によって、両構造を作り分けることができる。パラジウムや白金では $M_{1.5}$ BHT 構造、銅や鉄では Ni_3 BHT 構造をとる。これらのメタラジチオレンナノシートは金属の種類に依存して、金属的な性質から半導体的な性質まで電子物性が大きく変化する。

$M_{1.5}$ BHT と同様な幾何構造のビス（アミノチオラト）ニッケル(NiAT), ビス（イミノチオラト）ニッケル (NiIT), ビス（ジイミノ）金属（MDI, $M = Ni, Co, Cu$ ）ナノシートも二相界面で合成できる。MDI の場合には、酸化的な条件で生成するので、酸素や酸化剤を用いる化学合成に加えて、電気化学的な酸化反応で電極薄膜として得ることができる。またトリステルピリジン配位子やトリスジピリナト配位子を用いることによって、ビス（テルピリジン）金属（MTPY, $M = Fe, Co, Zn$ ）ナノシートやビス（ジピリナト）亜鉛（ZnDP）ナノシートが得られる。

上記の配位ナノシートは、物理的、化学的に興味深い特性を示す。例えば、 $Ni_{1.5}$ BHT, $Pd_{1.5}$ BHT, $Pt_{1.5}$ BHT, NiAT, NiDI, CoDI, CuDI はいずれも水素発生反応（HER）の良好な電気化学触媒能を示し、とくに電気化学的に数分で合成できる NiDI 電極薄膜は、高耐久性の高活性な触媒となる²⁾。また、NiDI、CuDI は多電子レドックス特性に基づいて二次電池の正極材料として機能する³⁾。さらに、FeTPY, CoTPY は良好なエレクトロクロミック特性, ZnTPY は発光特性を示し、ZnDP は光電変換機能を示す。Fe₃BHT の紫外光吸収能を利用して作製したセルフパワー光検出器は、大気下で非常に高い長期安定性をもつ⁴⁾。

上記のように、配位ナノシートは電子材料、光学材料、エネルギー貯蔵材料や触媒として興味深い物質群である。

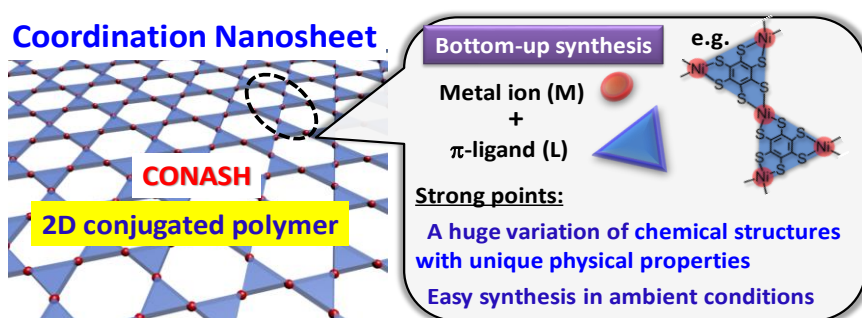


Fig. 1. Concept of “coordination nanosheet”.

- 1) H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 139-149, R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun* **2017**, 53, 5781-5801, and the references therein.
- 3) K.-H. Wu, J. Cao, T. Pal, H. Yang, H. Nishihara, *ACS Appl. Energ. Mater.* **2021**, 4, 5403-5407.
- 4) K. Sakaushi, H. Nishihara, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3003-3015, and the references therein.
- 5) Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Adv. Sci.* **2021**, 2100564.

半導体特性を有する PCP/MOF 材料の開発と展開

(関西学院大理¹) ○田中 大輔¹

Development of semiconductive PCP/MOFs (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*)
○Daisuke Tanaka,¹

Metal-organic frameworks (MOFs) and porous coordination polymers (CPs) with infinite metal-sulfur bond ($(-M-S-)_n$) networks have unique electrical conductivities and optical properties. However, CPs and MOFs with metal-thiolate bonds often exhibit poor crystallinities, mainly because of the strong M-S bonds and the rapid precipitation of low-crystalline solids, and are therefore difficult to obtain as single crystals. In this presentation, a new method allowing one to explore the synthetic conditions of novel MOFs and CPs based on two machine learning techniques will be reported, namely, i) the cluster analysis of powder X-ray diffraction (PXRD) patterns and ii) random forest and decision tree analysis. This method is applied to the syntheses of novel Ag-S CPs. We will also report various CPs and MOFs with $(-M-S-)_n$ networks arranged in one-dimensional chains, two-dimensional layers, and three dimensionally extended structures. Such materials exhibit high electrical conductivities and structural stabilities, thus finding numerous applications in electronic devices.

Keywords : MOFs, Coordination Polymers, Machine Learning, Semiconductor

金属-有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) 及び配位高分子 (Coordination Polymer: CP) の構造中の節は複核金属クラスターやクラスターがさらに連結した低次元無機構造からなり、これが有機配位子で連結されてフレームワークを形成している (図 1)。そのため、もし MOF の節の無機ネットワーク構造を自在に制御できれば、低次元無機半導体と有機分子の周期構造による特異な電子状態を実現できる。さらに MOF の構造中には細孔が存在し、フレームワーク中の活性部位に分子やイオンは自由にアクセス可能である。そのような材料は、二次電池電極活物質、触媒、量子材料などへの応用が期待できる。

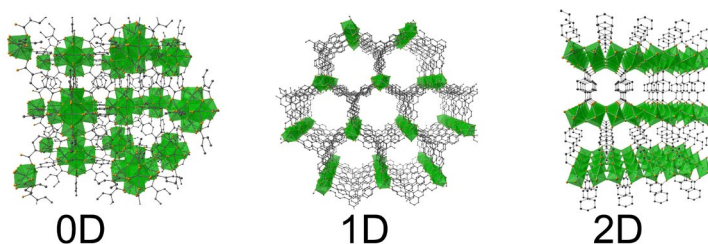


図 1. 様々な次元性の無機構造を節に持つ MOF の例

一方、これまでに合成法が確立されている MOF の多くは電気を全く流さない絶縁体であった。その理由の一つとして、一般的な MOF の配位元素は酸素に限定されていたことがあげられる。このことは、MOF の電子物性を設計する際の大きな制約となっていた。もし、硫黄を配位元素とする MOF を自在に合成できれば、従来の MOF では実現が困難であった高いキャリア移動度や可視光吸収などの物性発現が期待できる¹⁾。しかし、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、合成化学上多くの課題が存在し、その物性を実験的に評価した研究例は限定的であった。

本発表では様々な次元性の金属-硫黄(-M-S-)_n ネットワークを構造中に有する新規 MOF 及び CP の合成と半導体物性を報告する。さらに、機械学習に基づく手法を活用し、難結晶性半導体 CP の結晶形成機構解明に基づいた新規合成法の開発について報告する。

1. 構造中に(-M-S-)_n ネットワークを有する半導体 MOF 及び CP の合成と物性評価

上述の通り、硫黄などの重元素を配位原子として含む MOF は結晶化が困難であり、世界中で含硫黄 MOF の合成が試みられていた。本研究では、世界で初めて鉛 (Pb) と硫黄 (S) が 3 次元的に PbS ネットワークを形成する MOF の合成と結晶構造の決定に成功し、光照射によるキャリア生成を利用した水素発生触媒機能などの半導体特性を明らかにした²⁾。また、主に第 5 周期以降の重元素と硫黄からなる種々の新規 CP の合成に成功し、様々な次元性の(-M-S-)_n ネットワークが周期的に配列した新規半導体材料の光伝導度特性を評価して、触媒や二次電池電極材料への応用を検討した³⁻⁴⁾。

2. 機械学習を活用した結晶化の支配因子抽出による、新規 Ag-S 配位高分子の合成

一般に、新規 MOF の結晶化条件を探索するには、複雑な合成条件パラメーターの組み合わせを最適化する必要がある。現在、材料開発に機械学習に基づく手法を導入したマテリアルズインフォマティクス (MI) が注目を集めているが、合成条件の探索での MI の活用は現在発展途上の課題であり、汎用性の高い手法が求められている。本研究では、失敗した新規 Ag-S 配位高分子の合成実験をクラスタリング解析及び決定木学習により解析し、結晶化を支配している因子を抽出して、新規半導体配位高分子の合成条件の最適化に成功した⁵⁾。さらに、ここで開発した手法は、様々な新規 MOF の合成条件探索に応用可能であることを実証した⁶⁾。

- 1) "Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur-Based Nodes"
Y. Kamakura, D. Tanaka* *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523-533. (Review)
- 2) "Semiconductive Nature of Lead-Based Metal-Organic Frameworks with Three-Dimensionally Extended Sulfur Secondary Building Units" Y. Kamakura, P. Chinapang, S. Masaoka, A. Saeki, K. Ogasawara, S. R. Nishitani, H. Yoshikawa, T. Katayama, N. Tamai, K. Sugimoto, D. Tanaka*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 27-32.
- 3) "Photoconductive Coordination Polymer with a Lead-Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure" Y. Kamakura, C. Sakura, A. Saeki, S. Masaoka, A. Fukui, D. Kiriya, K. Ogasawara, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 5436-5441.
- 4) "Redox-Active Tin Metal-Organic Framework with a Thiolate-Based Ligand"
Y. Kamakura, S. Fujisawa, K. Takahashi, H. Toshima, Y. Nakatani, H. Yoshikawa, A. Saeki, K. Ogasawara, D. Tanaka*, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 12691-12695.
- 5) "Machine-Learning-Assisted Selective Synthesis of Semiconductive Silver Thiolate Coordination Polymer with Segregated Paths for Holes and Electrons" T. Wakiya, Y. Kamakura, H. Shibahara, K. Ogasawara, A. Saeki, R. Nishikubo, A. Inokuchi, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 23217-23224.
- 6) "Failure-experiment-supported optimization of poorly reproducible synthetic conditions for novel lanthanide metal-organic frameworks with two-dimensional secondary building units" Y. Kitamura, E. Terado, Z. Zhang, H. Yoshikawa, T. Inose, H. Uji-i, M. Tanimizu, A. Inokuchi, Y. Kamakura, D. Tanaka*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 16347-16353.

MOF の商用化最新傾向

(SyncMOF 株式会社¹) ○堀 彰宏¹

Latest Trends in Commercialization of Metal-Organic Frameworks (¹*SyncMOF Inc.*)

○Akihiro Hori,¹

As populations grow and living standards improve in developing countries, humanity faces unprecedented food and resource shortages. In addition, increasing industrial activity has led to ever-increasing energy consumption, and there are concerns about climate change caused by global warming. Several initiatives have emerged to decarbonize and move towards a circular economy in response to these global issues. With 120 countries, including Japan, committing to "zero CO₂ emissions by 2050", the race to decarbonize industries has begun. The financial and insurance industries, which at first glance seem to be unrelated to decarbonization, are also part of this competition. In this context, researchers have devoted a significant amount of effort to developing Metal-Organic Frameworks (MOFs), porous crystals that enable the easy handling of gases to address this problem. MOFs have now moved beyond research at universities and are being industrialized by start-ups around the world. Atomis Inc. and SyncMOF Inc. have been established to commercialize MOFs in Japan. In particular, SyncMOF has successfully developed its business without any external funding by putting MOFs into practical use. This presentation will discuss the overview of industrial use of MOFs and their role in addressing the "gas-related problems."

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Gas; Zero Emission; Industrialization

人口増加や生活レベルの向上に伴い、人類は未曾有の食糧問題、資源問題に直面している。また、産業活動の活発化によってエネルギー消費が拡大の一途を辿り、地球温暖化による気候変動が懸念されている。これらの地球規模の諸問題に対して、脱炭素化やサーキュラーエコノミーへの移行に向けた様々な取り組みが生まれている。日本を含む諸外国で「2050年二酸化炭素（CO₂）排出実質ゼロ」を掲げる国は120カ国に上り、経済政策と脱炭素化施策が結びつく脱炭素競争とも言えるレースが始まっている。一見すると脱炭素とは無縁の業界とも思える金融・保険業界も巻き込み脱炭素社会に向けたビジネスの潮流が加速している。このような中、ガスを自在に制御できるMOF（Metal-Organic Frameworks）の開発が精力的に行われている。大学や研究機関での研究の枠を脱し、世界各国で設立されたMOF関連スタートアップを中心にMOFの産業利用が進められており、日本には、株式会社AtomisとSyncMOF株式会社が設立された。SyncMOF株式会社は、VC（ベンチャーキャピタル）等による外部資本を入れることなく、MOFの実用化による大きな収益を生み出すことに成功している。本公演では、世界中のスタートアップが現在取り組んでいるMOFの産業利用を目指した動向を概観するとともに、人類が直面している「ガス関連の問題」を解決するMOFの役割について述べる。

MOF による高分子化合物の認識と分離

(東大院工) ○細野 暢彦

Polymer Recognition and Separation by Metal–Organic Frameworks

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Nobuhiko Hosono

The technology to precisely recognize polymer structures has remain a difficult task even today, more than 100 years after the discovery of polymer compounds. Recently, we have discovered that polymers can be inserted into the nano-sized pores of metal–organic frameworks (MOFs).^{1,2} Exploiting this principle, we have succeeded in developing a new polymer recognition and separation technique that allows for precise recognition of polymers with minute structural differences which cannot be identified by conventional polymer separation methods. In this talk, the potential and prospects of the polymer recognition and separation technologies using MOFs as a recognition field will be discussed.

Keywords : *Polymer, Metal–Organic Framework, Porous Coordination Polymer, Recognition, Separation*

高機能・高性能化が求められる昨今の高分子素材開発においては、構造が精密に制御された高分子を高純度を得る手法の開発が必要とされている。一方で、高分子化合物は小分子化合物とは異なり、完全に分子構造を制御して合成することは極めて難しい。そのため、高分子の構造を精密に認識し分離する技術が不可欠となる。しかし、高分子の局所的な構造の違いが高分子全体のサイズや諸性質へもたらす影響は極めて小さいため、体積排除クロマトグラフィーや再沈殿法に代表される従来の高分子分離法では高分子構造に存在するわずかな違いを認識し、その認識に基づいて高分子を分離させることは困難であった。したがって、従来の認識原理とは一線を画した新しい高分子認識・分離法の開発が求められている。

我々は、多孔性金属錯体 (Metal–Organic Framework: MOF) が有するナノサイズの細孔内へ高分子が取り込まれる現象を発見し、その原理を利用することで新しい高分子の認識および分離技術の開発に成功した^{1,2}。本講演では、MOF を認識場として利用した様々な高分子認識と分離技術について述べ、その可能性と展望について議論する (Figure 1)。

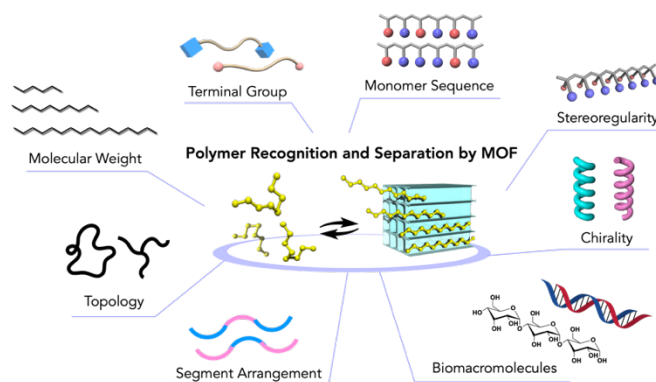


Figure 1. Potentials of polymer recognition and separation by MOF.

References

- 1) N. Hosono, T. Uemura, *Matter* **2020**, 3, 652–663.
- 2) N. Hosono, T. Uemura, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3593–3603.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

[B302-4pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF for energy and environment

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihisa INOUE, Shumpei Hitosugi, Takashi Uemura, Kazuhiro Seino, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-4pm-01] Electrically conductive MOFs

○Hiroshi Kitagawa¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 2:00 PM

[B302-4pm-02] Design of Nanospace Materials and Their Appeal

○Hironobu Nanbu¹ (1. TAIYOKAGAKU CO.,LTD.)

2:05 PM - 2:35 PM

[B302-4pm-03] High throughput gas separation by flexible PCP/MOF with thermal management capability

○Hideki Tanaka¹ (1. Shinshu University)

2:35 PM - 3:05 PM

[B302-4pm-04] Applications and economic evaluations of continuous adsorptive separation processes using MOFs

○Yoshiaki Kawajiri¹ (1. Nagoya University)

3:05 PM - 3:35 PM

電気伝導性 MOF の基礎と応用展開

(京大院理) ○北川 宏

Electrically Conductive MOFs (*Graduate School of Science, Kyoto University*)

○Hiroshi Kitagawa

The fundamentals and applications of the study of porous metal-organic frameworks (MOFs) frameworks and restricted nanopores as platforms for electron and ion conducting media.

Keywords : MOFs; Electrical Conduction; Proton Conduction; Electron Conduction; Proton-Coupled Redox System

プロトン伝導は、プロトンが担体（キャリア）である電気伝導であり、固体電解質や電池、センサーなどの電気化学的なデバイスにおいて本質的な役割を果たしている。電子伝導が波動関数の重なり起因する量子的な現象であるのに対し、イオン伝導は電界の効果によるキャリアイオンの拡散現象である。そのため、質量が小さく動きやすいリチウムイオンは一般に高いイオン伝導を示す。他方、銀イオンのようにイオン半径が大きく柔らかい（共有結合性の）イオンでは、クーロンポテンシャルの底に沈み込まないために格子欠陥や二重占有サイトにトラップされずに、比較的高いイオン伝導が観測される。

水素は、電気陰性度が中程度のために、プロトン (H^+) からプロチウム (H^\bullet)、ヒドリドイオン (H^-) まで様々な電荷をとり、その状態に応じてイオン半径が大きく変化することが知られている。ヒドリドイオンでは半径が大きいのにに対して、核子のプロトンではイオン半径は極端に小さくなる。そのためプロトンでは、結晶中の安定なサイトから隣接サイトへのホッピング伝導は起こりにくい。むしろ、水素結合を媒介として分子の回転・伸縮運動と連動して伝導する Grotthuss 機構や、プロトンが水やアンモニアに「乗り」移り、オキソニウムイオン H_3O^+ やアンモニウムイオン NH_4^+ として移動する Vehicle 機構による伝導が提唱されている。このように、プロトン伝導体中のプロトンは、裸の陽子（完全な陽イオン）として存在するのではなく、少なからず電子の衣を羽織っている陽子であり、波動関数の広がり（共有結合性）を有するプロトンとして理解される。この共有結合性が強すぎても弱すぎてもプロトンは局在化してしまい、中程度の場合にしばしば高い伝導性が観測される。このことは、オキソ酸の O-H の共有結合が容易に切れてプロトンが拡散すること、共有結合性を有するヨウ化銀の超イオン伝導性、金属中水素の高い拡散係数などに如実に現れている。固体中における水素の共有結合性の制御が高いプロトン伝導体の開発の鍵を握っていると言っても過言ではない。

本講演では、多孔性金属錯体（MOF）の骨格や制限ナノ空間を電子やイオンの伝導媒体のプラットフォームする研究の基礎と応用について解説する¹⁾。

1) Proton Transport in Metal-Organic Frameworks, D. Lim and H. Kitagawa, *Chemical Reviews*, **2020**, 120, 8416-8467.

ナノ空間材料のデザインとその魅力

(太陽化学株式会社) 南部 宏暢

Design of Nano-space Materials and Their Appeal (R&D section of Taiyokagaku Co. Ltd.) Hironobu Nanbu

Having succeeded in the first industrial production of mesoporous silica in Japan, we have been developing applications of mesoporous silica not only as an adsorbent with high specific surface area but also as a catalyst carrier and a tool for creating new nanomaterials. Some of the results have already been implemented in society, and I would like to talk about the appeal of "nano-tools" by introducing their achievements and looking at the possibility of integrating them with MOF and other technologies.

Keywords: Mesoporous-silica, Nano-porous carbon, Metal catalyst

1. TMPS (Taiyokagaku Mesoporous Silica) とは

メソポーラスシリカ TMPS は均一な直径 1.5~10nm の細孔が、ハニカム状に規則的に配列しているシリカ多孔体で、1,000 m²/g 近傍の高比表面積を呈し、上記範囲内で細孔直径を制御できる。TMPS の代表的製造方法は、ケイ酸塩に存在するアルカリ金属イオンとカチオン性界面活性剤をイオン交換させ、層間拡張させると共に層構造自体を折り曲げて構造を三次元化する工程と、水洗で Na⁺イオンを除去した後、焼成によりミセル鑄型を除去する工程からなる(図 1)。この時、構造を三次元化する工程において、反応液の精密な pH 調整でシラノール基の脱水縮合を進め、シリカの三次元構造が部分的に結合した強固なミセル/シリカ複合体を形成させ、ハニカム状に細孔径が揃った規則構造型のメソポーラスシリカを合成する事ができる(写真 1)。また、この製造技術を用い、界面活性剤の分子鎖長や極性、合成温度等を変える事によって 1.5~10nm の範囲で細孔径を制御し、膨大な吸着面積を構築する技術も確立できている。更に量産化の試みを実施し、年産約 20 トンの実証プラントを設立した。(2007 年)

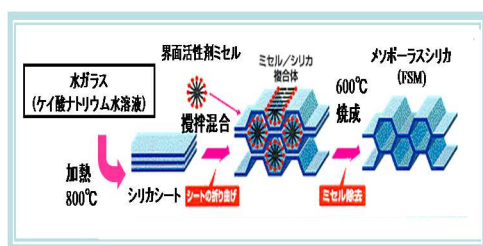


図 1. TMPS の製造方法

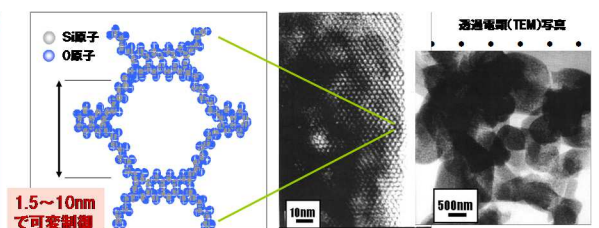


写真 1. TMPS の TEM 像

2. 機能性有機物ナノハイブリッド材料の開発

クロロフィルは、葉緑体内でポルフィリン環の対構造をとることで、光触媒反応への耐久性を有するが、単体分子では安定性が著しく低下する。4nm 孔の TMPS をクロロフィル抽出液中に投入すると急速吸着し、特にナノ空間内では自己組織的に安定な対構造を形成し、光耐性が極端に向上する事を見出し、天然色素が光触媒や顔

料としての利用の可能性を追求している。また、酵素蛋白分子をナノ孔内に吸着固定して熱や化学変性に対する物理的耐久性を向上させる事ができ、バイオセンサー等へのデバイスとしての応用が期待される。

3. ナノポアを鋳型とする触媒金属ナノ粒子の形成

TMPS を鋳型としてメソ孔内に Pt や Au 源を塩として導入し、還元再生にて金属ナノ粒子を構築する事ができ、還元条件によって粒状やワイヤー形に調製できる(図2)。TMPS-Pt 触媒の活性を PROX 反応系やエチレンの空気酸化分解系で評価すると、通常 Pt が 150℃以上の加熱下で発揮する転化率が、-20～0℃の低温域で発現した。この技術は、ナノ粒子化による有効比表面積を向上させただけでなく、シリカ分子壁と Pt 粒子の界面で新たな活性原子点を創出しているとも予測される。また、本技術は家庭用冷蔵庫等の鮮度保持目的に 2015 年度から既に社会実装されている。

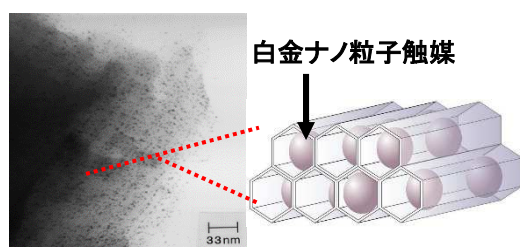


図 2. ナノメタルの調製

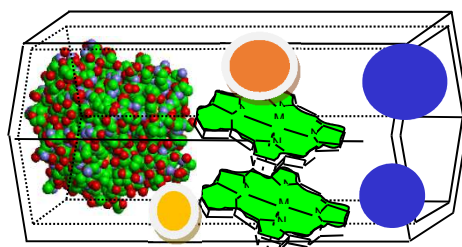


図 3. ナノアッセンブルのイメージ

4. TMPS を鋳型としたナノポーラスカーボンの作成

TMPS にショ糖等の炭素源を含浸させ、乾燥後に炭化処理を行い、完了後に鋳型となった TMPS をアルカリにて溶解除去すると、レプリカントとして数 nm 径のカーボンロッド複合体(ナノポーラスカーボン)が得られる。その比表面積は、電極材に一般的に用いられるカーボンの数倍になる事から、このナノ空間に電極触媒を担持する手法を開発したので紹介する。(NEDO 燃料電池プロジェクト、2008～2014)

5. 終わりに

我々は、2008 年に開催された「ナノテック 2008 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」にて「メソポーラスシリカ量産化とその応用」をテーマとして上述の技術成果を出展し、『ナノテック大賞(材料・素材部門)』を受賞する栄誉を受けた。

これは、素材の持つ大きな可能性と世界初となる量産規模のプラント構築を高く評価されたものであり、我々が考える本素材及びナノ空間材料の大きな可能性と将来性を裏付けるものと言える。

ナノ空間材料は、高性能の吸着剤としてだけでなく、各種の触媒素材とのハイブリッド化材料となる『ナノツール』としての応用可能性を秘めている。先に述べたハイブリッド技術を複数集積すると図3の様なナノアッセンブルを組み上げ事も不可能ではないだろう。SDGs を目指す国際的潮流に準じて、MOF 技術を導入する事でナノ空間材料のデザインと多様性を更に展開していきたい。

自己熱補償能を備えた柔軟 PCP/MOF による高スループットガス分離

(信州大) ○田中 秀樹

High throughput gas separation by flexible PCP/MOF with thermal management capability
(Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University) ○Hideki Tanaka

We have focused on flexible PCP/MOF (gate-type adsorbent), which can suppress the heat generation during CO₂ uptake by endothermic deforming of its framework structure, and clarified its excellent CO₂ separation performance. At the same time, we have proposed a high throughput gas separation system utilizing the characteristics of the gate-type adsorbent, and found that its CO₂ separation efficiency was much higher than that of the conventional system. In other words, we have demonstrated for the first time that the gate-type adsorbent is useful for improving the efficiency and energy saving of CO₂ separation systems, and provided a guideline for the search and development of novel gate-type adsorbents.^{1),2)}

Keywords : CO₂ separation, gate-type adsorbent

自身が吸熱的に構造変形することで CO₂ を取り込む際の吸着熱の発生を抑えることが可能な柔軟 PCP/MOF (ゲート型吸着剤) に着目し、その優れた CO₂ 分離性能を明らかにした。同時に、このゲート型吸着剤の特性を活かした高速度吸着分離システムを考案し、その CO₂ 分離効率が従来方式と比較して極めて高くなることを見出した。本研究は、ゲート型吸着剤が CO₂ の吸着分離回収システムの高効率化・省エネルギー化に有用であることを初めて明らかにしたものであり、さらに高性能なゲート型吸着剤の探索・開発のための指針となることが期待される。

- 1) Intrinsic Thermal Management Capabilities of Flexible Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Separation and Capture, S. Hiraide, H. Tanaka, N. Ishikawa and M. T. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interface* **2017**, *9*, 41066.
- 2) High-throughput gas separation by flexible metal–organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities, S. Hiraide, Y. Sakanaka, H. Kajiro, S. Kawaguchi, M. T. Miyahara, H. Tanaka, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3867.

MOF を用いた連続吸着分離プロセスの応用と経済性評価

(名大院工) 川尻 喜章

Applications and economic evaluations of continuous adsorptive separation processes using MOFs (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) Yoshiaki Kawajiri

Many MOFs have been reported to show unique properties for separation, but evaluating them in large-scale separation processes would require careful analysis. Experimental investigations to reveal properties of isotherm and kinetics must be performed, which must be analyzed to obtain information for process design and economic evaluations¹⁾. In this presentation, some case studies of utilizing MOFs for CO₂ separations are presented including carbon capture from flue gas, as well as direct air capture²⁾.

Keywords : MOF; separation process; adsorption; CO₂

数々の MOF について分離に関する物性が報告されてるが、大規模な分離プロセスに利用するために評価するためには慎重な解析が必要となる。吸着等温線に加えて速度を明らかにする実験を行った後、プロセス設計と経済性評価に必要な情報を得なければならない¹⁾。本発表では、MOF を CO₂ 分離に利用する複数の事例を紹介する。特に排ガスからの二酸化炭素回収、及び direct air capture についての紹介を行う²⁾。

1) Optimization and techno-economic analysis of rapid temperature swing adsorption (RTSA) process for carbon capture from coal-fired power plant. S. Swernath, K. Searcy, F. Rezaei, Y. Labreche, R. P. Lively, M. J. Realff, Y. Kawajiri, *Comput. Aided Chem. Eng.*, **2015**, 36, 253.

2) Systems Design and Economic Analysis of Direct Air Capture of CO₂ through Temperature Vacuum Swing Adsorption Using MIL-101(Cr)-PEI-800 and mmen-Mg₂(dobpdc) MOF Adsorbents. A. Sinha, L. A. Darunte, C. W. Jones, M. J. Realff, Y. Kawajiri, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 56, 750.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Informatics for every chemist: Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

[B302-1am] Informatics for every chemist: Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

Chair, Symposium organizer: Hironobu Iyama, Hikaru Takaya, Kazuhiko Sato, Kazuhiro Matsumoto

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-1am-01] 21st Century Literacy required in the age of Digital Transformation

○Noriko Arai¹ (1. National Institute of Informatics)

9:10 AM - 10:10 AM

[B302-1am-02] The future of DX organic synthesis

○Takashi Ohshima¹ (1. Kyushu University)

10:20 AM - 10:50 AM

[B302-1am-03] Frontier of Catalyst Informatics

○Takashi Toyao^{1,2} (1. Hokkaido University, 2. Kyoto University)

11:00 AM - 11:30 AM

DX 時代の教育に求められること

(国立情報学研究所¹, 一般社団法人教育のための科学研究所²) ○新井紀子
(National Institute of Informatics¹, Institute of Science for Education²) ○Noriko Arai

Keywords : Reading Skill, 21st Century Literacy, Artificial Intelligence

人類の歴史は、技術革新とそれに伴う社会変化の連続と見做すことができる。文字の発明は時空を超えた正確な情報伝達を可能にしたし、蒸気機関の発明は人々を重労働から解放した一方で、機械の下で単純労働に従事する労働と、高賃金だが教育投資を必要とする知的労働に分断した。1960年代に実用化されたコンピュータは、「半導体回路の集積密度は1年半~2年で2倍となる」とするムーアの経験則に従って処理速度を伸ばしてきた。それに伴い、アナログな形式で共有されていた情報のデジタル化が進んだ。21世紀に入ると、膨大なデジタルデータを「人間を真似て」処理する統計的なデータ処理の技術(人工知能技術)が発達した。その適用範囲は、それまで極めて知的で専門的スキルを要すると考えられてきた分野(翻訳、画像診断、新しい化学物質の発見等)に及ぶ。また、一定のプロトコルの下で、コンピュータ同士が情報を共有、自動処理するデジタルトランスフォーメーション(DX)が進むことで、帳票処理や会計処理などホワイトカラーが担ってきた仕事の機械代替が進んでいる。このような技術革新を背景として、どのような能力を備えた人材を育成すべきなのかについては、「(AIが労働を担うのだから)アートなどよりクリエイティブな教育を進めるべき」「むしろAIに教育を支援させるべき」など百家争鳴の状況にある。

我々の研究グループでは、「ロボットは東大に入れるか」(2011年~2020年)というAIプロジェクトを通じ、現状のAI技術でも有名私大を含む大半の大学は入学可能なレベルにあることを実証した上で、そのエラー解析から「少ないデータから、常識と論理をもって正確に文章を読解すること」や「統計的外れ値にあるサンプルではAIは想定外の誤った判断をすること」等を示した。一方で、AI同様に短文を正確に読解することや、誤ったヒューリスティックを使わずに論理的に判断することを、人間も苦手としていることを、我々が開発した「リーディングスキルテスト」を受検した2万5千人の中高校生のデータから明らかにした。

リーディングスキルテスト(RST)は、①係り受け解析、②照応解決、③同義文判定、④推論、⑤イメージ同定、⑥具体例同定、の6つの観点から、教科書・新聞・辞書など事実について書かれた200字程度の短文を正確に読み解く力を問う診断テストで、小学5年生から社会人まで受検できるように設計されている。図1, 2はそれぞれ係り受け解析、具体例同定の問題例である。問題は項目応答理論に基づき受検者の学年や能力に合わせて出題され、6つの観点と総合評価で能力値が診断結果としてフィードバックされる。これまで20万人以上がRSTを受検し、そこから次のような結果が得られた。

- (1) 6つの観点のどれについても小学生から中学3年生まで平均能力値が向上する。
ただし、高校1年生以上では平均能力値は向上していない。
- (2) 6つの観点のどれについても学年内分散が極めて大きい。
- (3) 中学3年生のRSTの平均能力値と全国学力状況調査(学テ)点数の間には、国語・理科・数学のいずれにおいても0.6以上の正の相関がある。
- (3) 高校1年生では、RSTの平均能力値と入学した高校の偏差値の間には0.8以上の正の相関がある。

このことからRSTで測れるような事実について書かれた短文を正確に読解する力は、義務教育時代に自然に向上しながら格差が広がり、その能力で入学し得る高校の偏差値がほぼ決定され、その後は少なくとも現状の教育では能力が向上せず、格差が固定化していることが示唆される。

以下の文を読みなさい。

アミラーゼという酵素はグルコースがつながってできたデンプンを分解するが、同じグルコースからできていても、形が違うセルロースは分解できない。

この文脈において、以下の文中の空欄にあてはまる最も適当なものを選択肢のうちから1つ選びなさい。

セルロースは()と形が違う。

- ☐ デンプン ☐ アミラーゼ
☐ グルコース ☐ 酵素

図1. 係り受け解析問題例

以下の文を読みなさい。

2で割り切れる整数を偶数という。そうでない整数を奇数という。

偶数をすべて選びなさい。

- ☐ 8
☐ 110
☐ 65
☐ 0

図2. 具体例同定問題例

DX 有機合成の拓く未来

(九大院薬¹) ○大嶋 孝志¹

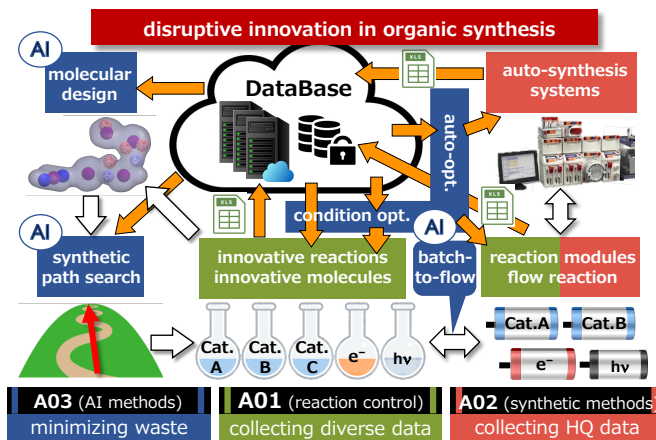
The future of DX organic synthesis (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University)○Takashi Ohshima¹

Grant-in-Aid for Transformative Research Areas (A) “Digitalization-driven Transformative Organic Synthesis” was launched. This Research Area aims to build our own digitization platform (PF) for digital organic synthesis (interdisciplinary fusion of experimental and information science) that leads to disruptive innovation in organic synthesis. Three Research Groups A01 (deepening reaction control with AI support), A02 (deepening synthetic methods with AI support), and A03 (deepening AI methods to support organic synthesis) will work together to conduct this research. We will develop three automated systems for (1) reaction conditions optimization, (2) synthetic pathway search, and (3) molecular design of highly complex molecules to demonstrate their effectiveness in discovering innovative basic reactions. We will also demonstrate the industrial utility of this PF by (4) developing batch-to-flow conversion methods, (5) constructing automated synthesis systems, and (6) applying it in multi-step molecular conversion reactions.

Keywords : Digi-TOS; Artificial Intelligence; Machine Learning; Flow Reaction; Auto-Synthesis

有機合成 (実験科学) とデータサイエンス (情報科学) の異分野融合によって、有機合成に破壊的イノベーションを起こすことを目的とする、学術変革領域研究 (A) 「デジタル有機合成」が 2021 年 9 月に発足しました。本領域は、A01 班 (AI 支援による反応制御の深化)、A02 班 (AI 支援による合成手法の深化)、A03 班 (有機合成を支援する AI 手法

の深化) の 3 班体制で、①反応条件最適化、②合成経路探索、③高次複雑系分子設計の 3 つの自動化システムを開発し、革新的な基礎反応の発掘や開発効率の超加速化を実証するとともに、④バッチ→フロー変換法の開発、⑤自動合成システムを構築し、⑥多段階分子変換反応に展開することで産業的実用性を示すことを計画しています。本講演では、本領域研究の概要と研究計画、半年間の活動内容、そして将来的に目指しているものなどを紹介したいと思います。



キャタリストインフォマティクスの最前線

(北大触媒研¹・京大触媒電池²) ○鳥屋尾 隆^{1,2}

Frontier of Catalyst Informatics

(¹*Institute for Catalysis, Hokkaido University*, ²*ESICB, Kyoto University*) Takashi Toyao,^{1,2}

Recent revolutions made in data science could have a great impact on traditional catalysis research in both industry and academia and could accelerate the development of catalysts. Machine learning (ML), a subfield of data science, can play a central role in this paradigm shift away from the use of traditional approaches. In this talk, recent progress that has been made in utilizing ML to create homogeneous and heterogeneous catalysts will be presented. The focus of the talk is on the design, synthesis, and characterization of catalytic materials/compounds as well as their applications to catalyzed processes.

Keywords : *Catalyst informatics, Catalyst, Machine learning*

触媒研究者は膨大な文献情報を統合して作業仮説をたてるが、触媒関連情報は膨大で多岐にわたるため、実験を行わずに仮説構築・触媒特性予測をすることは困難である。最近、理論・実験材料科学とデータ科学の融合領域が注目されているが、固体触媒のような複合的・化学的現象への展開は萌芽的段階にあり、他の材料分野に遅れをとっている。¹⁻⁵ 本発表では、触媒化学とデータ科学の境界領域研究に関する現状を我々の取り組み⁶⁻¹⁰とともに紹介する。

- (1) Ras, E. J.; Rothenberg, G. Heterogeneous Catalyst Discovery Using 21st Century Tools: A Tutorial. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5963–5974.
- (2) Medford, A. J.; Kunz, M. R.; Ewing, S. M.; Borders, T.; Fushimi, R. Extracting Knowledge from Data through Catalysis Informatics. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7403–7429.
- (3) Lamoureux, P. S.; Winther, K.; Garrido Torres, J. A.; Streibel, V.; Zhao, M.; Bajdich, M.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T. Machine Learning for Computational Heterogeneous Catalysis. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3581–3601.
- (4) Takahashi, K.; Takahashi, L.; Miyazato, I.; Fujima, J.; Tanaka, Y.; Uno, T.; Satoh, H.; Ohno, K.; Nishida, M.; Hirai, K.; Ohyama, J.; Nguyen, T. N.; Nishimura, S.; Taniike, T. The Rise of Catalyst Informatics: Towards Catalyst Genomics. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1146–1152.
- (5) Toyao, T.; Maeno, Z.; Takakusagi, S.; Kamachi, T.; Takigawa, I.; Shimizu, K. Machine Learning for Catalysis Informatics: Recent Applications and Prospects. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2260–2297.
- (6) Takigawa, I.; Shimizu, K.; Tsuda, K.; Takakusagi, S. Machine-Learning Prediction of the d-Band Center for Metals and Bimetals. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 52587–52595.
- (7) Toyao, T.; Suzuki, K.; Kikuchi, S.; Takakusagi, S.; Shimizu, K.; Takigawa, I. Toward Effective Utilization of Methane: Machine Learning Prediction of Adsorption Energies on Metal Alloys. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8315–8326.
- (8) Suzuki, K.; Toyao, T.; Maeno, Z.; Takakusagi, S.; Shimizu, K.; Takigawa, I. Statistical Analysis and Discovery of Heterogeneous Catalysts Based on Machine Learning from Diverse Published Data. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4537–4547.
- (9) Ting, K. W.; Kamakura, H.; Poly, S. S.; Takao, M.; Siddiki, S. M. A. H.; Maeno, Z.; Matsushita, K.; Shimizu, K.; Toyao, T. Catalytic Methylation of M-xylene, Toluene, and Benzene Using CO₂ and H₂ over TiO₂-supported Re and Zeolite Catalysts: Machine-Learning-Assisted Catalyst Optimization. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5829–5838.
- (10) Mine, S.; Takao, M.; Yamaguchi, T.; Toyao, T.; Maeno, Z.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Takakusagi, S.; Shimizu, K.; Takigawa, I. Analysis of Updated Literature Data up to 2019 on the Oxidative Coupling of Methane Using an Extrapolative Machine-Learning Method to Identify Novel Catalysts. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3636–3655.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Informatics for every chemist: Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

[B302-1pm] Informatics for every chemist: Fundamentals of machine/deep learning for predictive data analytics

Chair, Symposium organizer: Hironobu Iyama, Hikaru Takaya, Kazuhiko Sato, Kazuhiro Matsumoto

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

[B302-1pm-01] Statistical machine learning for inverse problems in materials research

○Ryo Yoshida Yoshida¹ (1. The Institute of Statistical Mathematics)

1:00 PM - 2:00 PM

[B302-1pm-02] Fundamentals of molecular descriptors in materials informatics

○Yoshihiro Hayashi¹ (1. The Institute of Statistical Mathematics)

2:10 PM - 2:40 PM

[B302-1pm-03] How can synthetic chemists perform Artificial Intelligence in synthetic chemistry?

○Akira Yada¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

2:50 PM - 3:20 PM

材料研究における逆問題と統計的機械学習

(情報・システム研究機構 統計数理研究所¹・物質・材料研究機構²) ○吉田 亮^{1,2}
Statistical Machine Learning for Inverse Problems in Materials Research (¹*The Institute of Statistical Mathematics, Research Organization of Information and Systems*, ²*National Institute for Materials Science*) ○Ryo Yoshida^{1,2}

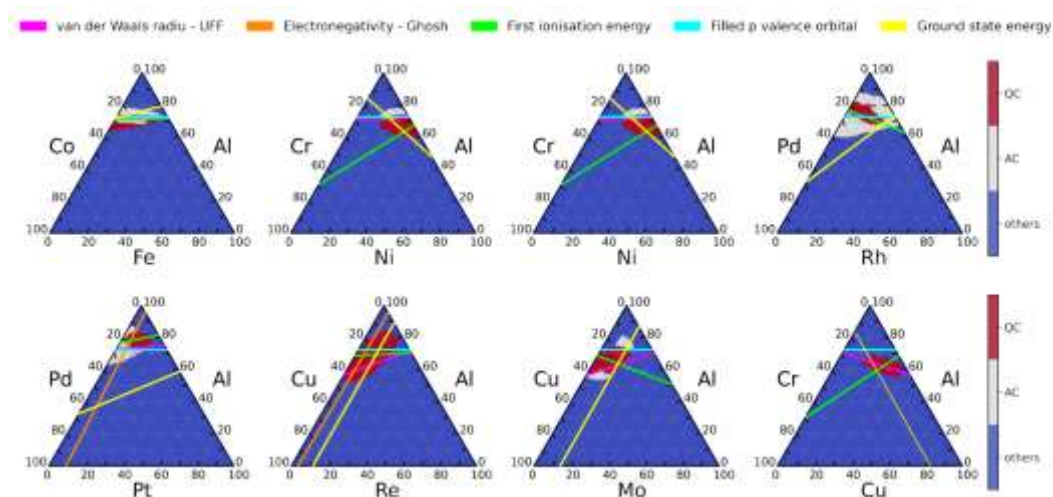
Data-driven science is advancing rapidly and transform the world around us. As such, machine learning has received considerable attention as a key driver to the next frontier of materials science, enabling us to reap substantial time and cost savings in the discovery and development of innovative materials. The objective of designing materials is to identify a set of design variables that exhibits desired properties. Here, we conduct a two-stage workflow that consists of forward and backward predictions. The objective of the forward problem is to predict the properties of any given design variable. The task of the inverse problem is to identify promising design candidates that exhibit desired properties by solving the inverse mapping of the forward model. This talk describes a basic concept and key technologies of machine learning for the inverse materials design, such as, probabilistic inference using generative machine learning models, explainable machine learning, and adaptive design of experiments. Without going into technical details, the essence of these machine learning techniques is illustrated with various applications taken from polymer design [1, 2, 3], computational design of synthetic reaction routes [4], prediction and discovery of new quasicrystals [5], integration of computational chemistry and machine learning based on adaptive design of experiments, transition learning [6, 7, 8, 9], microstructure prediction for composite materials using deep generative models [10]. In particular, I discuss use cases and strategies for obtaining human-interpretable knowledge from black-box models of machine learning.

Keywords :Materials Informatics; Inverse Design; Explainable Machine Learning; Ammonium Iodide

マテリアルズインフォマティクスの問題の多くは、順問題と逆問題の形式に帰着する。順問題の目的は、系の入力に対する出力の予測である。物性探索の文脈では、入力は物質（分子、組成、結晶等）、出力は物性に相当する。これに対し、逆問題では、出力の目標値を設定した上で、それを達成する入力の状態を予測する。データ科学の観点において、これらの計算は、物質・材料の“表現・学習・生成”というタスクに相当する。記述子と呼ばれる特徴ベクトルを用いて物質の構造を“表現”し、データのパターンから構造から物性の数学的写像を“学習”する。さらに、計算で所望の物性値を有する物質を“生成”し、有望な候補物質や設計パラメータを炙り出す。対象となる入力は、分子、組成、結晶、混合物、プロセス、合成経路など、問題に応じて多様な形式をとりうる。本講演では、物質・材料の表現・学習・生成というコンセプトに基づいてマテリアルズインフォマティクスの諸問題と要素技術を概説する。特に、様々な適用例（ポリマー設計[1, 2, 3]、機械学習による合成経路探索[4]、機械学習による新しい準結晶の予測と発見[5]、適応的実験計画に基づく計算化学と機械学習の融合、転

移学習[6,7,8,9], 深層生成モデルによる複合材料の微細組織の予測と設計[10]など ※時間の制約上, 一部を抜粋) を紹介しながら, 順問題と逆問題, 表現と生成, 転移学習, 内挿と外挿などの話題を取り上げる. 特に、機械学習のブラックボックスモデルから人間が解釈可能な知識を得るための戦略を議論する.

- [1] Ikebata et al. Bayesian molecular design with a chemical language model. *J Comput Aided Mol Des.* 31(4):379--391 (2017).
- [2] Wu et al. Machine-learning-assisted discovery of polymers with high thermal conductivity using a molecular design algorithm. *npj Comput Mater.* 5:66 (2019).
- [3] Wu et al. iQSPR in XenonPy: a Bayesian inverse molecular design algorithm. *Mol Inform.* 39(1-2):1900107 (2020).
- [4] Guo et al. Bayesian algorithm for retrosynthesis. *J Chem Inf Model.* 60(10):4474–4486 (2020).
- [5] Liu et al. Machine learning to predict quasicrystals from chemical compositions. *Advanced Materials.* 33(36):2102507 (2021).
- [6] Yamada et al. Predicting materials properties with little data using shotgun transfer learning. *ACS Cent Sci.* 5(10):1717-1730 (2019).
- [7] Ju et al. Exploring diamondlike lattice thermal conductivity crystals via feature-based transfer learning. *Physical Review Materials.* 5:053801 (2021).
- [8] Minami et al. A general class of transfer learning regression without implementation cost. *Proceedings of the AAAI Conference on Artificial Intelligence.* 35(10):8992-8999 (2021).
- [9] Torres et al. Descriptors of intrinsic hydrodynamic thermal transport: screening a phonon database in a machine learning approach. *J. Phys. Condens. Matter*, in press.
- [10] Banko et al. Predicting structure zone diagrams for thin film synthesis by generative machine learning. *Commun Mater* 1, 15 (2020).



機械学習による準結晶の組成予測 (三元系相図). 逆問題を解くことで, 機械学習のブラックボックスモデルに内在する入出力のルールを抽出し, 熱力学的に安定な準結晶相の形成する五つのルール法則を明らかにした. 発見されたルールは, 人間が解釈可能な五つの数式で表現される.

マテリアルズインフォマティクスにおける分子記述子の基礎

(統計数理研究所 ものづくりデータ科学研究センター) ○林 慶浩

Fundamentals of molecular descriptors in materials informatics (*Data Science Center for Creative Design and Manufacturing, Institute of Statistical Mathematics*) ○ Yoshihiro Hayashi

This talk presents an outline of molecular descriptors used in the field of materials informatics. Molecular descriptors are numerical vectors that represent the characteristics of a molecule based on its chemical structure and physicochemical properties. Representative molecular descriptors are explained in an overview of their algorithms, features, and points to note when using them.

Predefined fingerprints quantify the pattern of chemical structures based on the presence/absence or frequency of predefined fragments. Some of the most famous examples are MACCS Keys [1]. While intuitive for chemists, if the defined fragment set is redundant for the target group of compounds, it results in a sparse vector representation where most elements are zero.

Enumerative fingerprints, such as Extended Connectivity Fingerprint (ECFP) [2], are a descriptor that solves this problem. ECFP counts all substructures up to the N-th proximity atoms. In ECFP, all substructures up to the N-th proximity atoms are counted, so that the fragment set is defined according to the input compound group. In addition, the atomic features are propagated to neighboring atoms during the counting process, resulting in a condensed representation of the local environment of the atoms.

In machine learning using these descriptors, features are first created, and then machine learning is applied using the features as input. On the other hand, in recent years, an approach to predict physical properties using graph-based neural networks such as Graph Convolutional neural network (GCNN), which considers chemical structures as graphs and uses the graph data as input for machine learning, has been developed [3,4]. In GCNN, a vector representation of the local environment of an atom is created by repeatedly performing convolution operations on nearby nodes (atoms) in the input graph, as shown in Figure 1. The weights for this convolution are estimated from the data. The output layer is then constructed through a neural network. In other words, the process of creating a vector of descriptors in conventional approaches is replaced by a neural network with an architecture that reflects the graph structure of the molecule, enabling learning of physical properties from chemical structures.

Detailed description will be presented in the talk on the day.

Keywords : *Materials Informatics; Molecular Descriptor; Machine Learning*

本講演では、マテリアルズインフォマティクス(MI)の分野で用いられる分子記述子について概説する。分子記述子は、その分子の特徴を化学構造や物理化学的性質に基づく数値ベクトルとして表現したものである。いくつかの代表的な分子記述子について、アルゴリズムの概要やそれぞれの特徴、使用時の注意点などを解説する。

事前定義型のフィンガープリントは、あらかじめ定義されたフラグメントの有無や頻度に基づき化学構造のパターンを数値化する。有名なものとして、MACCS Keys [1]

などがある。化学者にとって直感的である一方で、定義されたフラグメント集合が解析対象の化合物群に対して冗長な場合、ほとんどの要素が0である疎なベクトル表現となる。

この問題を解決する記述子として、ECFP (Extended Connectivity Fingerprint) [2] を代表とする、列挙型のフィンガープリントが挙げられる。ECFP では第 N 近接までの全ての部分構造を数え上げる。このため、入力された化合物群に応じてフラグメント集合が定義される。また、数え上げの際に、原子特徴量を隣接原子へ伝播させることで、原子の局所的な環境を縮約した表現となる。

これらの記述子を用いた機械学習では、まず特徴量を作り、その後それを入力とした機械学習を適用する。一方で、近年では化学構造をグラフと捉えて、このグラフデータをそのまま機械学習の入力とする、GCNN (Graph Convolutional neural network) といったグラフ系ニューラルネットワークを用いて物性を予測するアプローチが開発されている[3,4]。GCNN では、Figure 1 に示したように入力されたグラフ上で近いノード (原子) に対する畳み込み演算を繰り返し行うことで、原子の局所的な環境のベクトル表現とする。この畳み込みの重みはデータから推定される。その後ニューラルネットワークを通して出力層を構築する。つまり、既存アプローチにおける記述子というベクトルを作る過程を、分子のグラフ構造を反映したアーキテクチャを持つニューラルネットワークに置き換えることで、化学構造から物性の学習を可能とする。

詳細な解説は当日の講演で発表する。

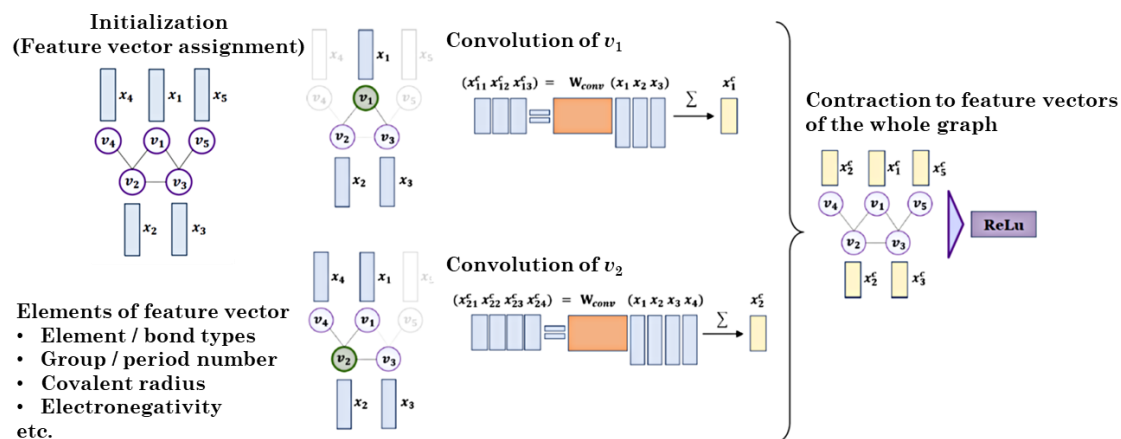


Figure 1. Computation of convolutional layer of graph neural network.

- [1] J. L. Durant, B. A. Leland, D. R. Henry, and J. G. Nourse, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2002**, 42, 1273.
- [2] D. Rogers, and M. Hahn, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2010**, 50, 742.
- [3] D. Duvenaud, D. Maclaurin, J. A.-Iparraguirre, R. G.-Bombarelli, T. Hirzel, A. A.-Guzik, R. P. Adams, *arXiv:1509.09292*, **2015**.
- [4] K. T. Schütt, P.-J. Kindermans, H. E. Sauceda, S. Chmiela, A. Tkatchenko, K.-R. Müller, *arXiv:1706.08566*, **2017**.

合成化学者が合成化学に AI を活用するためには？

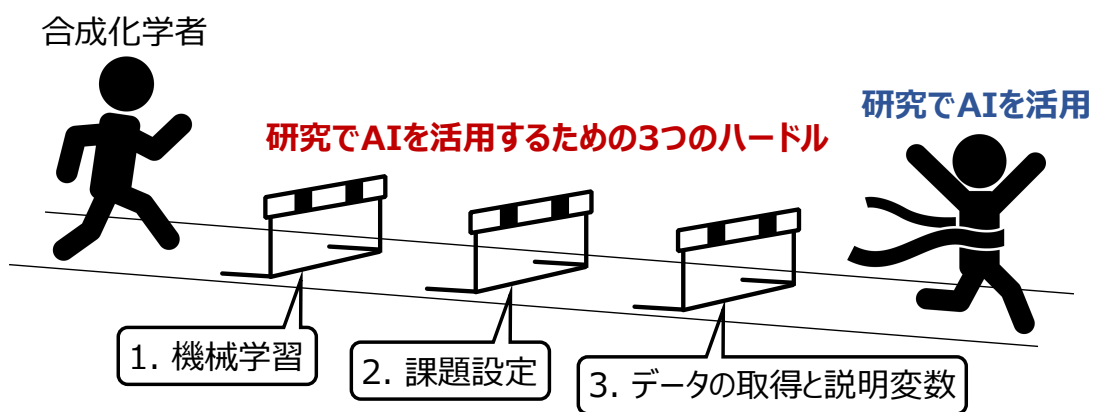
(産総研 触媒化学融合研究セ) ○矢田 陽

How can synthetic chemists perform Artificial Intelligence in synthetic chemistry? (Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry (IRC3), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))○Akira Yada

Considering the future of synthetic chemistry, the use of artificial intelligence (AI) technologies such as machine learning in synthetic chemistry research is becoming essential. However, many researchers still have questions about using AI in their chemistry, how many hurdles there are, and how big they are to introducing AI in the first step. This lecture will present what is necessary for synthetic chemists to utilize AI technologies for their research based on the speaker's experience.

Keywords : Machine learning; Artificial intelligence; Organic synthesis; Catalyst; Chemist

合成化学の将来を考えた時、合成化学研究に機械学習等の人工知能(AI)技術を活用することは必要不可欠となりつつある。しかし、どのように研究に活用すれば良いのか、そもそも AI 導入にどれくらいのハードルがありそれを乗り越えるのがどれくらい困難なのか、などの疑問を持っている研究者が未だに多い。講演者は、合成化学者が AI 技術を活用していく上で 3 つの超えるべきハードルがあると考えている。1 つ目は機械学習のハードル、2 つ目は課題設定のハードル、3 つ目はデータの取得と説明変数である。本講演では、これら 3 つのハードルを超えて合成化学者が自らの研究に機械学習等の AI 技術を活用していくために必要なことについて、講演者の体験に基づいて紹介する¹⁻²⁾。



1) Machine Learning Approach for Prediction of Reaction Yield with Simulated Catalyst Parameters, A. Yada, K. Nagata, Y. Ando, T. Matsumura, S. Ichinoseki, K. Sato, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 284.

2) Ensemble Learning Approach with LASSO for Predicting Catalytic Reaction Rates, A. Yada, T. Matsumura, Y. Ando, K. Nagata, S. Ichinoseki, K. Sato, *Synlett* **2021**, 32, 1843.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Materials informatics for surface and interfacial systems

[B302-2am] Materials informatics for surface and interfacial systems

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Michihisa Koyama, Nobuyuki Zettu, Tadashi Taniguchi, Kozo Tamura

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-2am-01] The challenges to low-carbon technology at ENEOS

Perspectives from co-developer and user of MatlantisTM, a high-speed atomic-scale simulator

○Takeshi Ibuka¹ (1. ENEOS Corporation)

9:10 AM - 10:00 AM

[B302-2am-02] Development of the exhaust gas purification alloy catalyst in automobiles Using Digital Screening

○Hitoshi Mikami¹, Satoshi Hirose¹, Hiroki Takeori¹, Masafumi Sakota¹, Tatsuya Okayama¹
(1. Honda R&D Co., Ltd.)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-2am-03] Analysis of magnetic function using extended Landau free energy model

○Masato Kotsugi¹ (1. Tokyo University of Science)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-2am-04] Application of machine learning methods to neutron scattering data for materials analyses

○Kazuyoshi Tatsumi¹ (1. Japan Atomic Energy Agency)

11:10 AM - 11:40 AM

ENEOS における低炭素技術への挑戦

～汎用原子レベルシミュレータ Matlantis™の共同開発者そしてユーザーの視点から～

(ENEOS 株式会社) ○井深 丈

The challenges to low-carbon technology at ENEOS. Perspectives from co-developer and user of Matlantis™, a high-speed atomic-scale simulator
(ENEOS Corporation) ○Takeshi Ibuka

To accelerate the research and development of innovative materials that realize a low-carbon society, Preferred Networks, Inc. and our company have developed Matlantis™, a high-speed versatile atomic-scale simulator, using proprietary AI technology. Our product is provided as SaaS from Preferred Computational Chemistry, Inc. (PFCC), a joint venture co-founded by both companies. We are taking on the challenge of R&D innovation by utilizing this new technology. In this presentation, the development process, application examples, and prospects of Matlantis will be reported.

Keywords : Neural Network Potential; Materials Informatics; digital transformation

低炭素社会を実現する革新的材料の研究開発を加速するため、Preferred Networks 社と当社は独自 AI 技術を用いた汎用原子レベルシミュレータ Matlantis™を開発し、2021 年 7 月より両社で設立した PFCC 社より SaaS として提供を開始した¹⁾。

Matlantis のコア技術は Neural Network Potential (NNP) をベースとした独自の深層学習モデルである。幅広い元素の組み合わせに対応し、分子・結晶・アモルファスなどを含む任意の構造を記述できる²⁾。さらに、密度汎関数法を用いたエネルギー計算と比較して、飛躍的な高速化を達成している³⁾。

DX の活用による研究開発の改革が求められるなか、本技術は、新規素材の開発や研究開発の加速に貢献するものである。当社においても Matlantis を用いた研究開発の革新を進めており、特に再エネ合成燃料、Direct MCH®、高性能潤滑油など低炭素社会実現に向けた研究への適用に注力している。発表ではこれら活用事例および Matlantis の開発経緯ならびに今後の展望を報告する。

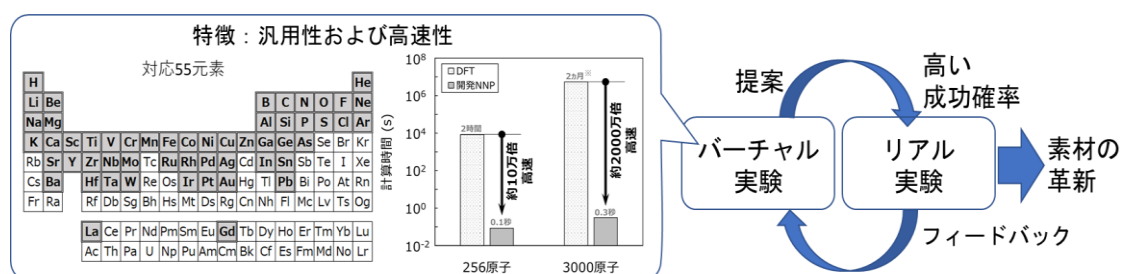


図1 デジタル技術を活用した素材探索・開発の革新スキーム

- 1) <https://matlantis.com/ja/>
- 2) S. Takamoto, ほか arXiv: 2106.14583 (2021)
- 3) 小野寺ほか, フロンティア, 3 (2021) 161

デジタルスクリーニングを用いた排ガス浄化用合金触媒の開発

(本田技術研究所¹) ○三上仁志¹・廣瀬 哲¹・竹折浩樹¹・迫田昌史¹・岡山竜也¹
Development of exhaust gas purification alloy catalyst in automobiles Using Digital Screening
(¹Honda R&D Co., Ltd) ○Hitoshi Mikami,¹ Satoshi Hirose,¹ Hiroki Takeori,¹ Masafumi Sakota,¹ Tatsuya Okayama¹

The creation of new materials is essential for the evolution of new products. However, because it depends on the researcher's experience, intuition, and luck, the conventional method limits the search range of elements and compositions and takes a lot of time. In addition to the conventional methods such as catalyst synthesis, activity evaluation, and mechanism elucidation by TEM and spectroscopic analysis, we have developed a digital screening method to search all elements comprehensively by utilizing the electronic structure calculation by first-principles calculation and unknown data prediction technology by machine learning¹⁻²⁾.

The surface electronic state is an important factor in catalysis, setting surface properties as response variable for digital screening. We have shown that the activity of supported metal catalysts is highly correlated with the charge and valence band states by XPS and XAFS analysis, and the charge distribution and Density of state by First-principles calculation³⁻⁴⁾. In Catalyst support effect, the adsorption property changes mainly due to the change in the charge distribution at the interface between the activity metal and the support. The alloy effect changes the gas adsorbed species due to the change in the electronic state of the supported metal.

In order to improve the purification performance and reduce the amount of precious metals used in automotive exhaust gas purification catalysts, we focused on the change of electronic state and improvement of activity by alloy catalysts. This article introduces the development of Pd alloy catalysts for high activity automobile catalysts using the digital screening method.
Keywords : Digital screening, First-principles calculation, Machine learning, Automotive catalyst, Alloy catalyst

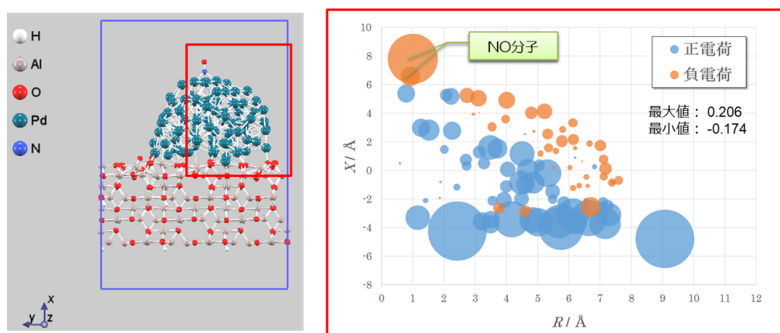
自動車に限らず新製品や製品進化には、新材料創出が必要不可欠であるが、従来は研究者の経験、勘と運に頼るため、元素、組成の探索範囲が限定されることがや多くの時間を必要とすることが問題となっている。我々は網羅的かつ効率的に材料探索をする手法として、触媒合成、活性評価による実験的スクリーニングと TEM 観察、分光分析などを用いたメカニズム解明といった従来手法に加え、第一原理計算による電子状態計算と機械学習による未知データ予測の技術を活かした全元素を網羅的に探索するデジタルスクリーニングの手法構築に取り組んできた¹⁻²⁾。

触媒作用は、材料の表面電子状態が重要因子となることが知られており、デジタルスクリーニングの目標変数には、計算可能な表面物性を設定する必要がある。我々は担持金属触媒の反応性と XPS 分析、XAFS 分析による電荷、価電子帯状態や密度汎関数理論による電荷分布や電子状態密度 (DOS) が高い相関性を有すことを明らかにし

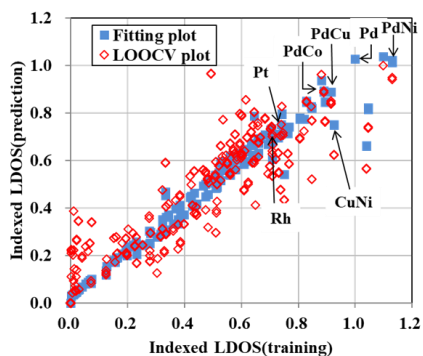
てきた^{3,4)}。担体効果は、主に担持金属と酸化物担体の界面での電荷分布変化によりガス吸着性が変化する。合金効果は、金属と担体界面から遠い担持金属の電子状態変化によりガス吸着状態が変化する。このように反応ガスに影響を与える電荷分布や価電子帯状態が触媒活性を決定づける因子であり、目標変数に設定する。

自動車排ガス浄化触媒の課題である浄化性能の向上と貴金属使用量の低減に対し、合金触媒による電子状態変化と反応性向上に着目した。使用可能な元素約 60 種類の 2 元素組合せ約 2000 通りから目標の表面電子状態となる合金候補をデジタルスクリーニングにより選定し、効率的に高活性なパラジウム合金触媒を創出した取組み詳細と今後の展望について紹介する。

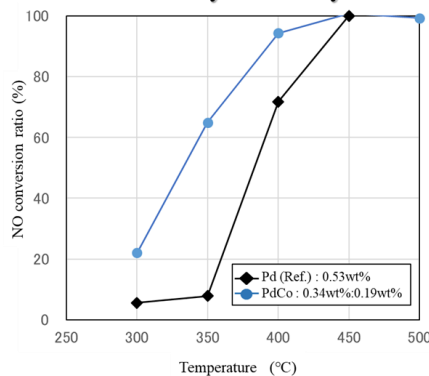
Mulliken charge distribution of Pd/Al₂O₃



Fitting result and LOOCV result



Catalytic Activity



- 1) Materials Research Method using Smart Materials Informatics, A. Furukawa, T. Ikeda, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2017**, 29, 84.
- 2) Search for Alloy Catalyst for Automobile Exhaust Gas by Means of Integrated Flow of Experiments, First-principles Calculation, and Materials Informatics, S. Hirose, H. Mikami, M. Sakota, H. Takeori, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2020**, 32, 97.
- 3) Perovskite lattice oxygen contributes to low-temperature catalysis for exhaust gas cleaning, T. Higo, K. Ueno, Y. Omori, H. Tsuchiya, S. Ogo, S. Hirose, H. Mikami, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 22721.
- 4) Elucidation of Hydrocarbon Purification Mechanism of Catalyst for Lean Burn Engine Using Surface Analysis and Ab-initio Calculation with Large-scale Cluster Model, Y. Matsuo, S. Hirose, H. Takeori, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2019**, 31, 86.

拡張型自由エネルギーモデルによる磁気機能の解析

(東京理科大) ○小飼 真人

Analysis of magnetic function using extended Landau free energy model(Tokyo University of Science) ○Masato Kotsugi

We propose an "extended Landau free energy model", which can deal with the complex microstructure of magnetic domain structure and explain macroscopic magnetic functions using modern data science. The energy landscape is newly drawn in the information space by persistent homology (PH), principal component analysis (PCA). The PH and PCA analyses yielded high-quality features that explain the microstructure of the magnetic domain structure and magnetization. The energy landscape shows that the mode of domain formation changes sequentially with the energy gradient. This model allows us to establish a relationship between the microstructure of the magnetic domain and the magnetization reversal process based on the energy.¹⁾

Keywords : magnetic domain structure; machine learning; energy landscape

我々は情報科学をマイクロ磁区構造データに適用し、マクロな磁気機能を説明できる「拡張型ランダウ自由エネルギーモデル」を設計した。本モデルはパーシステントホモロジー (PH)、主成分分析 (PCA) と用いて情報空間に新たなエネルギーランドスケープを描画するものである。PH と PCA 解析によって、磁区構造の微細構造と磁化を説明する有用な特徴量を得ることができた。またエネルギーランドスケープを解析した結果、エネルギー勾配に応じて磁区構造の成長様式が逐次的に変化することを明らかにできた。自由エネルギーに基づいて、マイクロな磁区構造とマクロな磁化反転過程の関係性を構築することができた。¹⁾

1) Analysis of the coercivity mechanism of YIG based on the extended Landau free energy model, T. Mag. Soc. Jpn. K. Masuzawa, and M. Kotsugi, in print (2022)

中性子材料計測データへの機械学習手法の活用

(日本原子力研究開発機構) ○巽 一徹

Application of machine learning methods to neutron scattering data for materials analyses
(Japan Atomic Energy Agency) ○Kazuyoshi Tatsumi

Large user experimental facilities are trying to apply data driven science procedures such as machine learning and AI on their measured data so as to improve their measurements and analyses abilities. This presentation introduces an example application of data-driven science on the neutron experimental data measured at J-PARC MLF.

A list of the detector array positions and time of detection of each detected neutron is recorded in pulsed neutron experimental facilities. We considered the contents in the list as Poisson point processes and optimized the bin-widths of the inelastic neutron scattering (INS) momentum and energy histogram and the kernel widths of the kernel density estimation on the quasi-elastic neutron scattering (QENS) energy profile, according to the references¹⁻³.

The optimal bin-widths on the INS data of a single crystal copper were obtained on the actual data sets as well as the virtual data sets of different total counts, which will help to design efficient measurement. The method will statistically validate the existence of an unknown faint spectral feature, as well.⁴

Energy profiles of probability densities on the QENS of Nafion samples were estimated. Fitting uncertainties in the half width half maximum of the Lorentzian components on the estimated densities were smaller by a factor than those on the histograms.⁵

Keywords : Data-driven science; Histogram bin-widths; Kernel band widths in kernel density estimation, neutron scattering; Poisson point process

大型共用実験施設では、機械学習・AI等のデータ駆動科学手法の計測データへの適用が分析の向上を目指し進められてきている。本発表では、J-PARC MLFの中性子散乱実験へのデータ駆動科学の適用例を紹介する。

個々の散乱中性子の検出器素子位置や検出時間等のリストを記録する方式が同施設では採られている。データ系列をポアソン点過程とみなし、ヒストグラムのビン巾やカーネル密度推定のカーネル巾を、測定データのみで最適化する方法¹⁻³を用いた。

得られている INS データとカウント数の異なる仮想データにおいても運動量とエネルギーの計4種のビン巾の最適値をコスト関数の外挿でよく推定した⁴。未知の微弱スペクトル形状の検証のほか、計測時間最適化が期待される。

カーネル巾局所最適化するカーネル密度推定法でナフィオンの QENS のエネルギープロファイルを推定した。更にカーブフィッティングを推定結果に行って得たローレンチアン半値半幅の不確さはヒストグラムを用いる場合より数倍小さかった⁵。

1) Shimazaki, H. & Shinomoto, S. (2007). *Neural Computation*, **19** 1503. 2) Muto, K. et al. (2019). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**, 044002. 3) Shimazaki, H. & Shinomoto, S. (2010). *J. Comput. Neurosci.* **29**, 171. 4) Tatsumi, K. et al. *J. Appl. Cryst.*, submitted. 5) Tatsumi, K. et al. *MLF annual activity report 2020*.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Materials informatics for surface and interfacial systems**[B302-2pm] Materials informatics for surface and interfacial systems**

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Michihisa Koyama, Nobuyuki Zettu, Tadashi Taniguchi, Kozo Tamura

Thu. Mar 24, 2022 1:20 PM - 3:40 PM B302 (Online Meeting)

- [B302-2pm-01] Efficient design of strong interfaces with combining molecular simulation and materials informatics
○Tomio Iwasaki¹ (1. Hitachi, Ltd.)
1:20 PM - 1:50 PM
- [B302-2pm-02] From materials data to evidence for understanding materials properties
○Hieu-Chi DAM¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology)
1:50 PM - 2:20 PM
- [2B30205-08-3add] Incubation Time
2:20 PM - 2:30 PM
- [B302-2pm-03] High-throughput calculations on oxygen vacancies and machine learning on their formation energies
○Yu Kumagai¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
2:30 PM - 3:00 PM
- [B302-2pm-04] Application of digital technology in catalyst design
○Shingo Sakai¹, Takayuki Kurogi¹, Rei Hamada¹ (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)
3:00 PM - 3:30 PM

分子シミュレーションとマテリアルズ・インフォマティクスを組み合わせた高密着界面の高効率設計

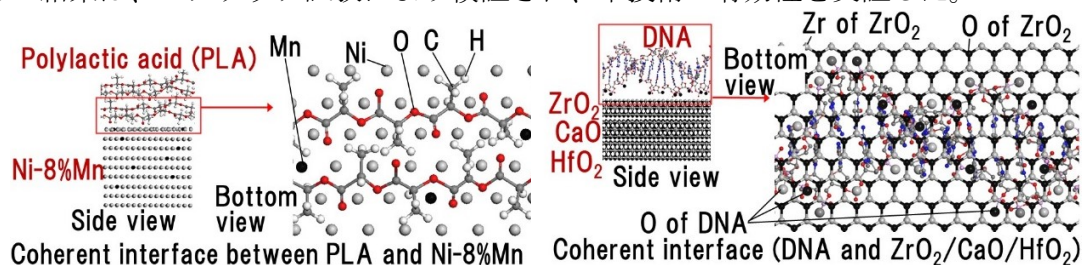
(株式会社日立製作所) ○岩崎 富生

Efficient design of strong interfaces by combining molecular simulation and materials informatics (¹*Hitachi, Ltd*) ○Tomio Iwasaki

Following the trend toward the needs of environmental and biological compatibility of materials used in devices, various materials will be used in the future. Accordingly, many different-materials interfaces will be formed in devices. So, we have developed a technology for efficiently designing strong interfaces by use of molecular simulation and materials informatics. This technology has been used to design strong interfaces between various materials such as resins, metals, ceramics, and biomaterials. This technology was applied to the design of metals with strong adhesion to polylactic acid (PLA), which is one of bio-based resins for carbon neutrality, and Ni-8%Mn was found to have the strongest adhesion to PLA. Next, ceramics with the strongest adhesion to DNA were designed, and a multilayer ($\text{ZrO}_2/\text{CaO}/\text{HfO}_2$) was found the best. Furthermore, ceramics with the strongest adhesion to peptides were designed, and Ca-9%NiO was found the best. Because these results were confirmed by scratch testing, the materials informatics technology was considered effective.

Keywords : *Materials Informatics; Molecular Simulation; Adhesion Interface; Biomaterial*

今後のデバイスには、高性能・高機能化に加え、使用させる材料の環境・生体への適合性も求められる傾向にあることから、多種類の材料が使われるようになり、様々な異種材料界面が構成されるようになる。そこで、分子シミュレーションとマテリアルズ・インフォマティクスを組み合わせて、密着強度の高い界面を効率的に設計する技術を開発した。この技術を、樹脂、金属、セラミックス、生体材料の界面設計に適用した例を紹介する。はじめに、カーボンニュートラル向けのバイオ由来樹脂のひとつであるポリ乳酸 (PLA) との密着性に優れた金属材料を設計した結果、Ni-8%Mn が最も強く接着することを導いた。また、生体適合性と環境適合性を備えた DNA 材料との密着性に優れたセラミックスを設計した結果、 $\text{ZrO}_2/\text{CaO}/\text{HfO}_2$ を積層したセラミックスが最も強く接着することを明らかにした。さらには、ペプチド材料との密着性に優れたセラミックスを設計した結果、Ca-9%NiO が最適であることを示した。これらの結果は、スクラッチ試験により検証され、本技術の有効性を実証した。



1) Materials informatics has been reported. T. Iwasaki, *J. Mater. Sci., Japan*. **2017**, 66, 427.

From materials data to evidence for understanding materials properties

(¹*School of Knowledge Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,*

²*International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University)*

○Hieu-Chi DAM^{1,2}

Keywords: *Materials informatics, Data-driven approach, Machine learning, Data mining, Evidence theory*

Generally, materials science studies use data analysis to study already synthesized materials or calculated hypothetical materials to generate ideas for the next experiment or design the material they want to develop. The results of material data analysis usually include similarities between materials and correlations between the structure or composition of materials and their physical properties. However, it is not easy to manually and properly evaluate similarities between materials and correlations between multiple factors to gain insights and reveal their physicochemical mechanisms.

With the recent development of data-driven AI, it is expected that data-driven approaches will accelerate materials science research. However, applying the developed data-driven AI techniques to materials science is not easy, even if they have been successful in other fields. The problem is that the effectiveness of a data-driven approach depends on the compatibility of the applied data-driven algorithms with the materials science problem to be solved and with the representation of the collected materials data.

Another problem is that material data is still scarce and usually includes results that are difficult to interpret consistently. In addition, the reported materials data is often biased toward successful examples. Therefore, although learning similarities between materials and extracting knowledge from data is intuitive and straightforward and is the preferred application of data-driven approaches in materials science, still, it is not easy to properly evaluate similarities and dissimilarities between materials even when using data-driven techniques to analyze materials data.

This talk will introduce our efforts to develop an evidence-based data-driven approach^{1,2} that can overcome the difficulties currently encountered in applying data-driven to materials science to handle multiple materials data, including insufficient, inconsistent, biased data, in a unified manner.

1) N. N. T. Ton, M. Q. Ha, T. Ikenaga, A. Thakur, H. C. Dam, T. Taniike, *2D Mat.* **2020**, *8*, 015019.

2) M. Q. Ha, N. D. Nguyen, V. C. Nguyen, T. Nagata, T. Chikyow, H. Kino, T. Miyake, T. Deneoux, V. N. Huynh, H. C. Dam, *Nat. Comp. Sci.* **2021**, *1*, 470–478.

.

2:20 PM - 2:30 PM (Thu. Mar 24, 2022 1:20 PM - 3:40 PM B302)

[2B30205-08-3add] Incubation Time

酸素空孔に関する系統的計算と機械学習

(東工大¹) 熊谷 悠¹

High-throughput Computation and Machine Learning on Oxygen Vacancies (¹*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*, ○Yu Kumagai¹)

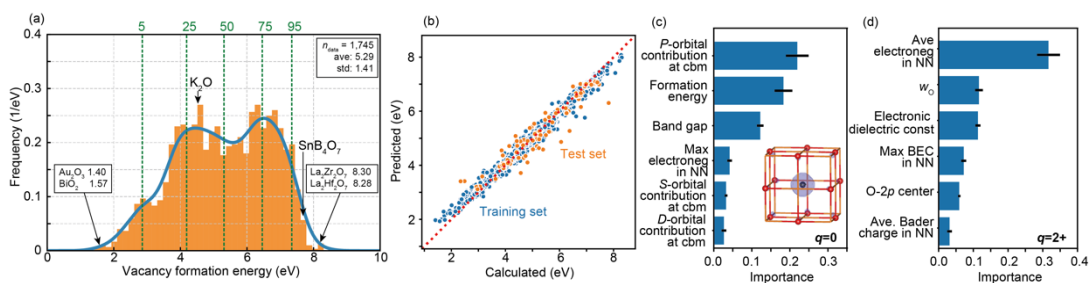
Oxides are used in a variety of applications because they exhibit various mechanical, electrical, and optical properties. Although oxygen vacancies are known to play important roles in these functions, previous researches focused on individual oxides and its general knowledge has not yet been obtained. We therefore performed high-throughput calculations for oxygen vacancies and used the database to regress the point defect formation energies by machine learning.

As shown in Fig. (a), the neutral oxygen vacancy formation energy is found to be distributed in a wide range of 7 eV. We also performed random forest¹⁾ machine learning on the oxygen vacancy formation energies (Fig. (b)), and confirmed that we could predict them with an accuracy of 0.3 eV. Furthermore, the importance for neutral oxygen vacancies (Figs. (c) and (d)) is mainly related to stability and electronic structure of the oxide, whereas that for divalent ones, the quantities related to the electrostatic energy, such as the ionicity and dielectric constant of the oxide, are important factors.

Keywords : Oxygen vacancies, Computational materials DB, Materials informatics, First-principles calculations

酸化物は、機械的、電気的、光学的特性に於いて多様な機能を発現することから、様々な用途に用いられている。それらの機能発現において、酸素空孔が重要な役割を果たすことが知られているが、その研究は個々の酸化物を対象としたものであり、大規模な解析による知見を得るに至っていなかった。そこで本研究では、酸素空孔特性を対象に系統的な計算を行い、それを用いて、点欠陥形成エネルギーの機械学習による回帰を行なった。

図(a)に示すように、中性酸素空孔形成エネルギーは、7eV の広い範囲で分布することがわかった。またそのエネルギーを対象にランダムフォレストを用いた回帰を行なったところ(図(b))、0.3 eV の精度で予測できることを確認した。更に、得られた記述子の重要度を調べたところ(図(c, d))、中性酸素空孔では、酸化物の安定性や電子構造が重要な因子であるのに対し、2価酸素空孔では、酸化物のイオン性や誘電定数など静電エネルギーに関する物理量が重要な因子である事がわかった。



(a) Neutral oxygen vacancy formation energy distribution and (b) comparison of calculated and predicted results by machine learning. (c, d) Importance of neutral and divalent oxygen vacancy formation energies. 1) Random Forests, L. Breiman, *Machine Learning* **2001**, 45, 5.

Application of Digital Technology in Catalyst Design

(¹JGC Catalysts and Chemicals Ltd.) ○Shingo Sakai,¹ Takayuki Kurogi,¹ Rei Hamada¹

Keywords: Catalyst Design; Machine Learning; Response Surface Methodology; Multiobjective Optimization; Fluid Catalytic Cracking

Digital technologies of machine learning and multiobjective optimization were introduced to develop the catalyst for fluid catalytic cracking (FCC). Response surface methodology (RSM) was applied for machine learning with the data set which consists of a variety of catalysts compositions, feedstock properties, pseudo-equilibrium conditions, cracking performance test conditions as input parameters and the cracking test results as outputs. Then the virtual experiments were carried out based on the obtained response surfaces and catalyst design was optimized using multiobjective genetic algorithm (MOGA). In this study, all investigations on the computer were carried out with the commercial software “modeFRONTIER”.

At first, 1000 sets of data on many FCC catalysts and each laboratory performance test were prepared before conducting machine learning. Regarding RSM, some methods were examined to build the machine learning model and finally radial basis function (RBF) was found to contribute to the best accuracy in the prediction of cracking performance. Furthermore, additional 15 actual experiments were examined in the laboratory and verified to be good correlation with the prediction by RSM (Fig. 1). This suggested the possibility of the replacement of laboratory experiments by virtual experiments.

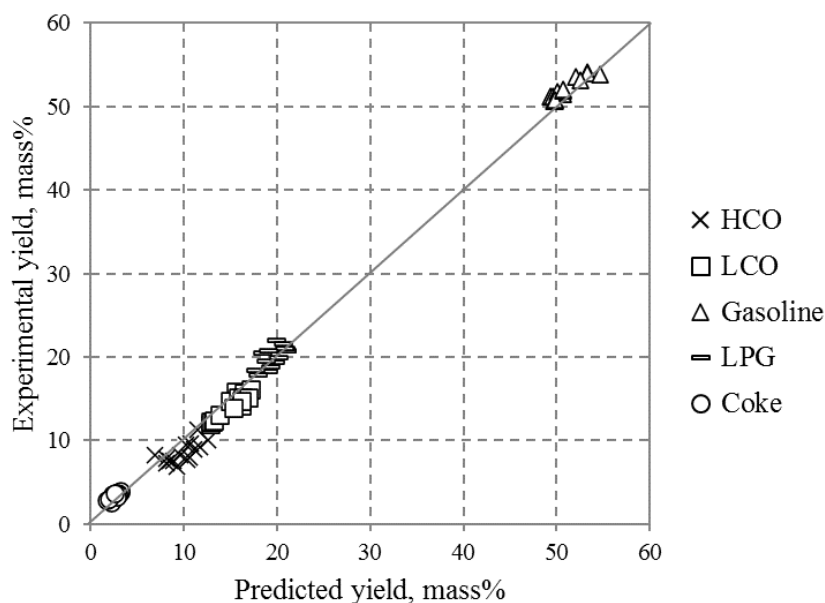


Fig. 1 Validation result of prediction accuracy for product yield

Multiobjective optimization is useful in such case where there are more than two objectives and these relationships are trade-off. For example, as the main role of FCC is to convert heavy oil to lighter valuable products such as propylene and gasoline, it must be difficult to be satisfied with both objectives, bottom product (HCO) to be reduced and gaseous by-products to be reduced, at the same time. In such case, the number of optimal design would not be only one but multiple designs exist on the trade-off line. In multiobjective optimization, the designs on the trade-off line could be found out by the functions of MOGA and many virtual experiments (Fig. 2). In this study, 5000 virtual experiments were examined to achieve four objectives. A design which was mostly expected to match the demand within some constraints was selected among 5000 designs and verified to have better performance than our commercial catalysts in the laboratory experiment.

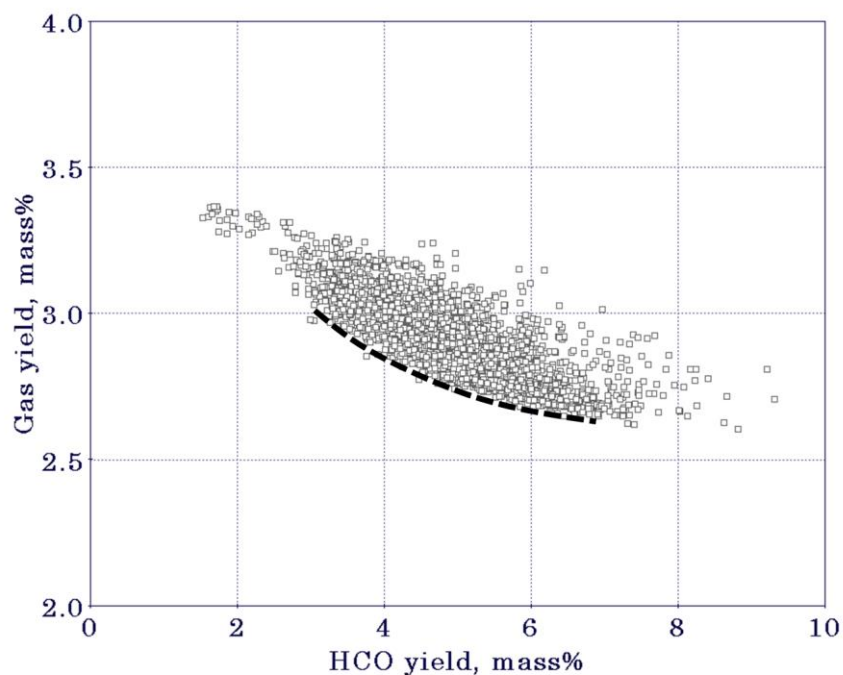


Fig. 2 Virtual experimental results

The digital technologies including machine learning and multiobjective optimization were applied in the field of catalyst design. FCC catalyst design was quickly optimized with the technologies and its performance was in the level to be hard to overcome with the human effort.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

[B301-2am] Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

Chair, Symposium organizer: Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo, Shigeru Ikeda, Motoshi Nakamura
Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B301 (Online Meeting)

[B301-2am-01] Social Acceptance of Renewable Energy in Energy Transition

○Yasushi Maruyama¹ (1. Nagoya University)

9:00 AM - 9:50 AM

[B301-2am-02] Organometal Halide Perovskite Solar Cell As Next Generation Photovoltaics

○Hiroshi Segawa¹ (1. The University of Tokyo)

9:50 AM - 10:40 AM

[B301-2am-03] Development of Perovskite/CIGS tandem solar cells

○Motoshi Nakamura¹ (1. IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.)

10:40 AM - 11:10 AM

[B301-2am-04] Challenges in developing perovskite solar cells for practical use

○Tsutomu Miyasaka Miyasaka¹ (1. Toin University of Yokohama)

11:10 AM - 11:40 AM

エネルギー転換と再生可能エネルギーの社会的受容性

(名古屋大院環) ○丸山康司

Energy Transition and the Social Acceptance of Renewable Energies

Yasushi Maruyama (*Graduate School of Environmental Study, Nagoya University*)

The purpose of this research is to show social aspects of renewable energy projects and the way of consensus building from the viewpoint of social acceptance.

Awareness of the environmental problems e.g. climate change has accelerated the global movement toward decarbonization. In Japan, the use of renewable energy sources has increased 4 times since the Great East Japan Earthquake, and is expected to continue to increase. On the other hand, various issues have arisen. In addition to many technical and economic issues, social justice issues such as the "just transition" have been discussed in recent years (Sovacool and Dworkin eds. 2014). Among these issues, environmental impacts and consensus building in the location area are increasing. This research explores ways of resolving these issues from the perspective of decision-making procedures and local benefits.

Renewable energy is relatively small-scale and decentralised. This means that the number of projects will increase and decisions will need to be made in many different regions with different natural and social conditions. There exists various unique issues, which cannot be justified by the benefits of the energy transition for society as a whole. In fact, the number of cases of opposition from local residents is increasing in Japan, and local authorities are becoming increasingly vigilant. However, there are also reported cases where same level of environmental impacts result the exact opposite reaction of stakeholders'. This makes it difficult for regulatory framework.

The concept of social acceptance tries to respond to these issues. It states that the allocation of risks and benefits, decision-making procedures and trust are influential

In fact, many reports suggest that social factors, such as the communication of developers and the availability of benefits, have a greater impact on discomfort with the environmental impacts of renewable energy than physical factors. We would like to report on the current situation in this respect from the International Energy Agency (IEA) report, and discuss the possibilities for the future. In view of the diversity of regional characteristics, the zoning system proposed in the revised climate change policy may function as a consensus-building procedure. In terms of benefits, various social innovations have been developed, including participation in finance, and the concept of community benefits that contribute to the future of the entire region has also been proposed. We would like to discuss the possibility of introducing renewable energy to improve the benefits of society as a whole in light of these points.

Keywords : Renewable energy, Social Acceptance, Energy Transition, Climate Justice

1. 再生可能エネルギーの大量導入に伴う社会課題

本報告の目的は社会的受容性という視点から再生可能エネルギー（以下、再エネ）の導入に必要な社会的条件を整理し、合意形成のあり方について検討することである。

気候変動や資源枯渇への問題意識を背景として、脱炭素に向けた動きが世界的に加速しつつある。日本においても東日本大震災を契機として太陽光や風力などの再エネ

利用が約4倍に増加しており今後も利用拡大が見込まれている。

その一方で様々な課題も生じている。自然条件による出力変動への対応など技術的／経済的課題も少なくないが、近年では社会的公正にかかわる問題が指摘されており、「公正な移行(Just transition)」をはじめとする社会的公正の問題が論じられている(Sovacool and Dworkin eds. 2014)。そのなかでも立地地域における環境影響や合意形成の課題が増えている。本報告では意思決定の手続きと地域の受益という視点から課題解決の方法を探る。

2. 社会的受容性という課題

再エネ技術は相対的に小規模分散型であるため案件数が増加し、自然条件や社会条件の異なる多数の地域それぞれにおける意思決定が必要となる。そこには場所をめぐる多様な論点が存在し、エネルギー転換という社会全体での便益によって正当化されるわけではない。実際のところ日本においても地域住民の反対を受ける例が増加しており、地方自治体の警戒的な対応も増えている。ただし、同程度の環境影響に対するステークホルダーの反応が真逆となる例も報告されており、規制的な対応が機能しにくい。このため環境アセスメントなどの制度が整えられているにもかかわらず、科学的不確実性に加えて価値判断や合意形成が膠着する事例も少なくない。

このような課題に応えようとするのが社会的受容性という問題設定である。そこでは社会全体での合理性と立地地域での合理性とに整理した上で、後者についてはリスクと便益の配分、意思決定の手続き、そして信頼が影響するとしている(Wüstenhagen, et al. 2007)。

3. 合意形成の手続きと地域の受益

実際のところ再エネの環境影響に対する不快感に対して、物理的要因よりも事業者の対応や受益の有無といった社会的要因が大きく影響しているという報告が多数存在する。こうした点について国際エネルギー機関(IEA)の報告書から現状を報告すると同時に、今後の可能性について議論したい。地域特性の多様性を踏まえると、改正温対法(地球温暖化対策の推進に関する法律)で提唱されている地域ごとの再エネ導入目標と推進地域の設定(ゾーニング)が合意形成の手続きとして機能する可能性がある。また便益についても、ファイナンスへの参加をはじめとした多様な手法が開発されており、地域全体の将来に資するコミュニティベネフィットという考え方も提唱されている。こうした点を踏まえて社会全体の便益を向上させる再エネ導入の可能性を議論したい。

Sovacool, B., & Dworkin, M. (eds.), 2014, *Global Energy Justice*, Cambridge University Press.

Wüstenhagen, R., et al. (2007). "Social acceptance of renewable energy innovation" *Energy Policy* 35(5): 2683-2691.

次世代太陽電池としての有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池

(東大院総合文化) ○瀬川 浩司

Organometal Halide Perovskite Solar Cell As Next Generation Photovoltaics

(Dep. of General Systems Studies, Grad. School of Arts and Sciences, The Univ. of Tokyo)

○Hiroshi Segawa

Emerging organometal halide perovskite solar cells have attracted wide attention as “perovskite solar cells (PSCs)” from very many researchers. The power conversion efficiency (PCE) over 25% was achieved within ten years from the advent of the PSCs. In this lecture, the state-of-the-art technology trend of the PSC will be reported.

Keywords : Organometal Halide Perovskite; Organic Photovoltaics; Hybrid Solar Cell, Perovskite Solar Cell; Next Generation Photovoltaics

有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池 (PSC) は、2012 年に 10% 級の変換効率を示す全固体型 PSC が発表され研究開発競争に火が付いた¹⁾。2021 年には 25.7% の変換効率が報告され、日本の企業を中心としてモジュール開発も進み、次世代太陽電池としての確固たる地位を固めている。PSC は、安価な材料を使って塗布製造できるため低コスト太陽電池の本命とされてきたが、薄膜・軽量・フレキシブルといった特徴を活かし高付加価値太陽電池としても期待される。講演では、PSC の最新の研究開発動向について紹介する²⁾。

PSC は、①透明導電電極基板、②電子輸送層 (正孔バリア層)、③発電層、④正孔輸送層 (電子バリア層)、⑤対向電極で構成されており、その配置と構造によって、ナノ構造型、平面ヘテロ接合型、逆構造型に大別できる (図 1)。ナノ構造型 PSC のうち電子注入が容易な TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 を用いたものは I-V ヒステリシスが比較的少ない³⁾。

③の発電層については詳細な研究が進み、ペロブスカイトの組成が変換効率を向上に寄与することが判っている⁴⁾。ハロゲンとしてヨウ素の一部を臭素で置換するとバンドギャップが大きくなり、より高電圧が得られる。カチオンとして MA (CH_3NH_3^+) に替えて FA ($\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$) を用いるとバンドギャップが小さくなり、より長波長まで吸収できるようになる。両者を一定の比率で加えることにより、電圧と電流の両方を向上させている。さらに $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ のペロブスカイトに Cs^+ を添加し 21.1%⁵⁾、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を添加し 21.6%⁶⁾、 Rb^+ を添加し FA/MA/Cs/Rb の 4 種カチオン混合で 21.8%⁷⁾ と効率を向上させてきた。しかしながらこれらの研究に比べると、②の電子輸送層と④の正孔輸送層については、まだバリエーションが少なく研究開発の余地がある。これらは、PSC の大きな課題である耐久性に直結するので今後の展開が期待される。

一方、Cs, Rb などは地殻中に存在する比率や年間産出量が少ない希少金属であり価

格も高い。我々は Cs,Rb などの代わりに汎用の金属である K の陽イオンを使い 20.5% を得た⁸⁾。その後、ペロブスカイトの製膜条件の最適化で、I-V ヒステリシスが殆どない単セル (0.187 cm²) の PCE の向上 (22.3%) に成功した。また、20%を超える変換効率 (20.7%) を示すミニモジュールの作製に成功した。この他、講演では、MA フリーPSC (24.9%) や PSC/CIGS 分光タンデム (28%) など、当研究室の最新の研究成果についても報告する⁹⁾。

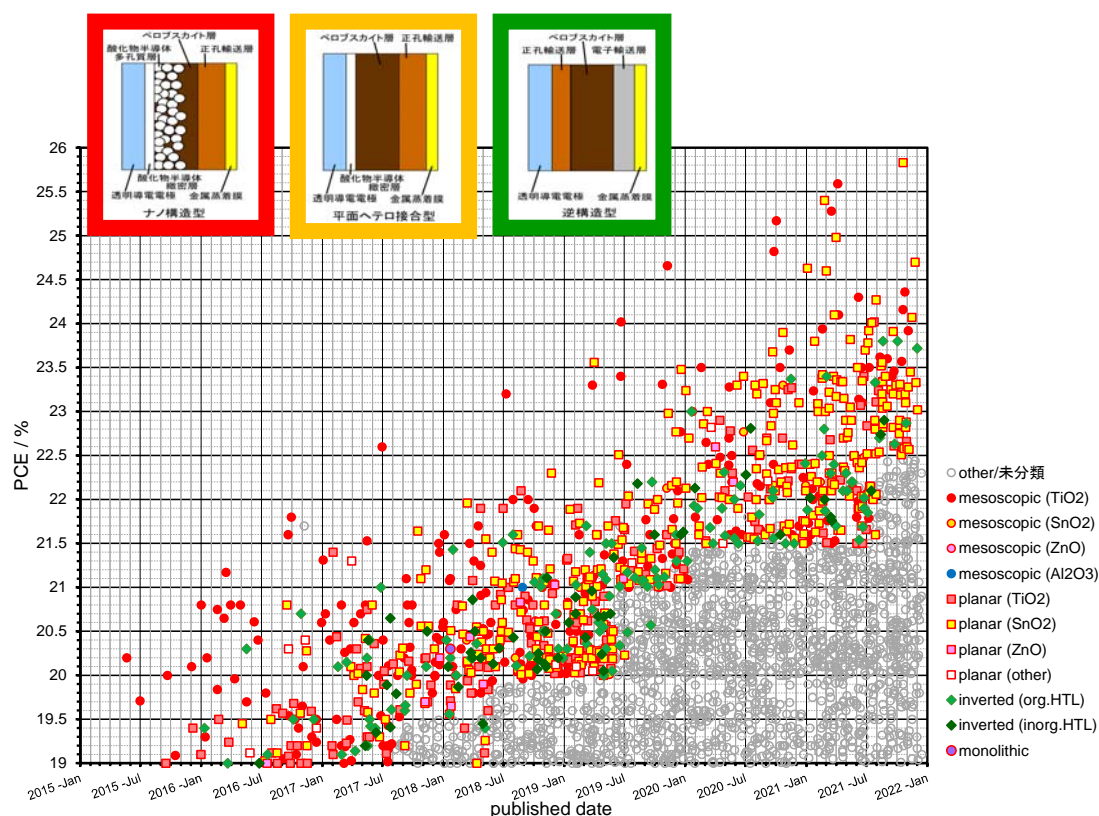


図1 19%以上の変換効率を示すPSCの構造

謝 辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により行われたものである。

- 1) M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami, H.J. Snaith: *Science* **338**, 643 (2012).
- 2) J. Nakazaki, H. Segawa: *J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev.* **35**, 74 (2018).
- 3) N. J. Jeon, S. I. Seok, J. Lee, J. Seo et. al: *Nature Energy* **3**, 682 (2018).
- 4) W. S. Yang, S. I. Seok et. al: *Science* **348**, 1234 (2015).
- 5) M. Saliba, A. Hagfeldt, M. Grätzel et. al: *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989 (2016).
- 6) D. Bi, A. Hagfeldt, M. Grätzel: *Nature Energy* **1**, 16142 (2016).
- 7) M. Saliba, T. Matsui, A. Hagfeldt, M. Grätzel et. al: *Science* **354**, 206 (2016).
- 8) Z. Tang, T. Bessho, H. Segawa et. al: *Scientific Reports* **7**, 12183 (2017).
- 9) M. Nakamura, K. Tada, T. Kinoshita, T. Bessho, C. Nishiyama, H. Segawa et. al: *iScience* **23**, 101817 (2020).

高効率ペロブスカイト/CIGS タンデム太陽電池の開発

(出光興産¹・東大院工²・東大院総文³) ○中村 元志¹・○西山 知慧²・多田 圭志³・別所 毅隆²・瀬川 浩司^{2,3}

(¹*Advanced Technology Research Laboratories, Idemitsu Kosan Co., Ltd.*, ²*Research Center for Advanced Science and Technology (RCAST), The University of Tokyo*, ³*Department of General Systems Studies, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Motoshi Nakamura¹, Chie Nishiyama², Keishi Tada³, Takeru Bessho², and Hiroshi Segawa^{2,3}

Tandem solar cells with perovskite (PVK) solar cells as the top cell have attracted much attention for increasing the efficiency of widely used Si, Cu(In,Ga)(Se,S)₂ (CIGS), and other solar cells. The metal electrode needs to be replaced with a transparent conductive layer (TCO) such as thin-doped indium oxide (ITO), usually deposited by sputtering, to use PVK solar cells as top cells¹⁾⁻³⁾. It is recognized that buffer layers, such as thermally evaporated MoO_x, need to be introduced to protect the underlying hole transport layer (HTL) from sputtering damage⁴⁾⁻⁵⁾; however, this study reveals that the effect of the sputtering damage on Spiro-OMeTAD, which is the most widely used HTL, is not detrimental to the device performance, but rather leads to an improved power conversion efficiency (PCE) due to the better band alignment. The photoluminescence (PL) spectrum and time-resolved PL curves did not change before and after ITO deposition even the deposition was conducted at a very high power density of 3.2 W/m². Theoretical simulation using the solar cell capacitance simulator (SCAPS) also shows that defects at ITO/Spiro-OMeTAD interface do not affect the device performance at all. A high PCE of 18.0% and 25.5% were achieved for a 1 cm²-sized buffer-free semi-transparent PVK cell and a four-terminal PVK/CIGS tandem solar cells, respectively.

Keywords : Perovskite; CIGS; Tandem Solar Cells;

ペロブスカイト(PVK)太陽電池をトップセルとして使用するためには、金属電極をITOなどの透明導電層と置き換える必要がある。この時、スパッタダメージから下層の正孔輸送層 (HTL) を保護するために、MoO_xなどのバッファ層を導入する事が一般的である。しかし、本研究では、ITOスパッタによる高エネルギー粒子は、デバイス性能に悪影響を及ぼす事無く、逆にHTLの酸化によるバンドアライメントの改善により変換効率 (PCE) を向上させる事を実験及びSCAPSシミュレーションを用いて明らかにした。1cm²サイズの半透明PVKセルとして世界最高水準のPCEである18.0%をバッファ層フリーで実現した。近赤外域に吸収を有するMoO_xバッファを無くした事によりトップセルの外透過率が改善し、4端子PVK/CIGSタンデムセルにおいて、25.5%の高いPCEを得た。

1) Park, H. H., et al, *J. Small Methods*. **2020**, 4, 2000074. 2) Chen, B. et al. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3) Xu, J., et al, *Science*. **2020**, 367, 1097. 4) Fu, F., Feurer, et al, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 1. 5) Werner, J., et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2015**, 141, 407.

ペロブスカイト太陽電池の実用化へ向けた取り組み

(桐蔭横浜大) 宮坂 力

Challenges in developing perovskite solar cells for practical use

(Toin University of Yokohama) ○Tsutomu Miyasaka

We achieved high levels of V_{oc} for all inorganic CsPbI_2Br (bandgap 1.9eV) with 1.42 V¹⁾ and for mixed cation $\text{Cs-FA-MAPb(I,Br)}_3$ perovskite cells (bandgap 1.51eV) with 1.19V.³⁾ The CsPbI_2Br device exhibited V_{oc} exceeding 1.1V even under weak indoor illumination (200 lx) with power conversion efficiency (PCE) >34%²⁾. The mixed cation perovskite cells, working with conversion efficiency >22%, shows V_{oc} close to its SQ limit (ca.1.21V) as a result of interfacial modification with phenylethylamine bromide as a dipole-inducing layer.³⁾ These works show that the successful passivation of the junction interfaces is essential for increasing V_{oc} and power conversion efficiency.

Keywords : Perovskite; Photovoltaics; Solar cell; Interfacial passivation; MXene

ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性において、短絡光電流密度は 90%を超える外部量子効率が示すようにほぼ飽和状態にあるため、実用化において高効率化を決めるものは開回路開回路電圧 (V_{oc}) と曲線因子 (FF) であり、これらはペロブスカイト結晶界面の欠陥等による電荷再結合によって低下するため、界面の欠陥密度を抑制する passivation の技術が効率向上につながる。本講演では有機、無機の分子や無機ナノシートを用いて界面の質を改善し V_{oc} を高める方法を中心に紹介する。

無機ペロブスカイトとして CsPbI_2Br (バンドギャップ 1.9eV) を用い、 SnO_2 電子輸送層と CsPbI_2Br の界面に非結晶 SnO_x のナノシート (厚さ<5 nm) を挿入したセルでは、界面の正孔ブロッキング機能が高められる結果、 V_{oc} は 1.42V まで向上し¹⁾、変換効率は 1 sun 光量下では 17%以上、屋内 LED 照明の 200 lx の光量下では 34%まで高まる²⁾。注目すべきは 200 lx の光量下 (1 sun 光量の約 1/500) においても V_{oc} が 1.1V 以上に維持させることであり、これは光電変換素子として極めて珍しい例であり、屋内 IoT 用の電源として実用化するのに有望である。一方、混合カチオンの有機無機ハイブリッドペロブスカイト ($\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})\text{Pb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 、バンドギャップ 1.51eV) において、ペロブスカイトと正孔輸送層の界面に分極性分子の臭化フェニエチルアミンを自己組織化によって配向させたセルでは、双極子の電場効果によって正孔輸送材料の HOMO レベルと正孔輸送層の表面電位が大きく変化することがわかり、この効果によって、 V_{oc} は 1.19V まで高まった (変換効率>22%)³⁾。バンドギャップと V_{oc} の差である V_{oc} 損失は 0.32 eV と極めて小さく、 V_{oc} 値は Shockley–Queisser 限界の値に近いと考えられる。この研究は、配向した分子層を使った接合界面の効果的な passivation が V_{oc} を改善することを示す例である。ペロブスカイト太陽電池の活性層への添加剤として応用が広がっているものの 1 つに、無機ナノ材料の MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$: Ti carbide) がある。MXene は厚さ 1~2 nm の層状化合物であり伝導性をもつ

[ここに入力]

ことで、電荷輸送を効率化することが期待できる。また実用上は耐熱性の高さにおいても有望な材料である。筆者らは MXene を部分酸化することで物性を改良し、n 型半導体性を持たせた材料としてペロブスカイト (MAPbI₃) の電子輸送層 (厚さ約 10 nm) に使用した。MXene を単独の電子輸送層に用いたセルは、シンプルな層構成の Planar 型セルである。この方法で効率 18% (V_{oc}, 1.06V) が得られ、MXene が有機の PCBM など に代わる電子輸送層に使えることを示した⁴⁾。

これらの passivation 技術は、効率面では 20%を超えたばかりのフレキシブルなフィルム型セルの特性を向上させるためにも有効である。筆者らは軽量のフィルムセルのモジュール作製にも注力しており、図 1 は 6 セル直列型のプラスチックフィルムモジュールの例である。講演では軽量フィルム素子を含めた実用化の方向も紹介する。

表 1 CsPbI₂Br ペロブスカイト光電変換素子の光電流—電圧特性 (屋外と屋内)

屋外 1sunの光量

Perovskite	J _{SC} (mA cm ⁻²)	V _{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
CsPbI ₂ Br	15.0	1.42	81.3	17.4

屋内 1/500 sunの光量(LED照明光、200 lux)

Perovskite	J _{SC} (μA cm ⁻²)	V _{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
CsPbI ₂ Br	21.0	1.14	86.0	34.2

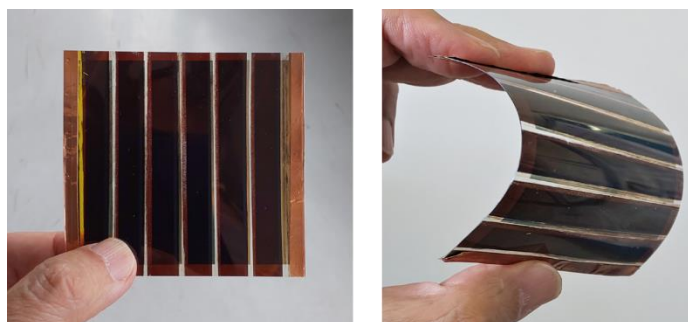


図 1 試作したプラスチックフィルムペロブスカイト太陽電池モジュール

[References]

1. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, G. M. Kim, M. A. Kamarudin, Y. Sanehira, A. Ishii, Y. Numata, S. Hayase, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 21, 9725–9734.
2. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, M. Ikegami, A. Ishii, Y. Numata, N. Shibayama, and T. Miyasaka, *Adv. Functional Mat.*, **2021**, 31, 2103614.
3. G. M. Kim, H. Sato, Y. Ohkura, A. Ishii, and T. Miyasaka, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 2102856
4. L. Yang, T. Miyasaka, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 5016-5025.

[ここに入力]

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

[B301-2pm] Utilization of solar energy with a view to a carbon-free society -From research and development of solar cells-

Chair, Symposium organizer: Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo, Shigeru Ikeda, Motoshi Nakamura
Thu. Mar 24, 2022 1:00 PM - 3:00 PM B301 (Online Meeting)

[B301-2pm-01] Perovskite Solar Cells: Toward Sustainable, Off-grid Power Generation

○Atsushi Wakamiya¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[B301-2pm-02] Materials design for highly efficient organic photovoltaics

○Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

1:30 PM - 2:00 PM

[B301-2pm-03] Organic Photovoltaics with light-absorbing selectivity for agricultural applications

○Yasuyuki Watanabe¹ (1. SUWA UNIVERSITY OF SCIENCE)

2:00 PM - 2:30 PM

[B301-2pm-04] Carbon Nanotubes for solar cells

○Shigeo Maruyama¹ (1. The University of Tokyo)

2:30 PM - 3:00 PM

ペロブスカイト太陽電池：どこでも電源としての実用化に向けて

(京大化研¹) ○若宮 淳志¹

Perovskite Solar Cells: Toward Sustainable, Off-grid Power Generation

(¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Atsushi Wakamiya¹

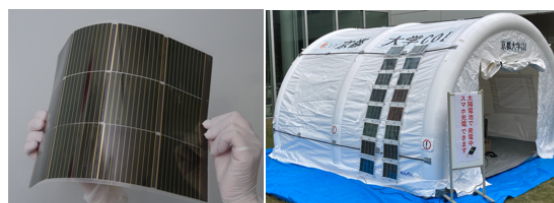
Perovskite solar cells have attracted attention as promising next generation photovoltaics. Metal halide ABX₃ perovskite layer, a key material in these devices, can be fabricated by solution methods at low temperature, which allows us to fabricate lightweight and flexible devices. We have developed efficient perovskite solar cells based on our materials and materials and device design concept. In this presentation, our research progress and approaches toward commercialization of perovskite solar cells will be introduced.

Keywords : *Perovskite; Solar Cells; Molecular Design; Sn-based Perovskite; Printing Technology*

ペロブスカイト太陽電池が次世代型太陽電池として注目を集めている。本太陽電池は材料の溶液の塗布などの低温プロセスで作製可能であり、フィルム基板を用いることで、薄型・軽量のフレキシブル太陽電池も作製できる。また、屋外だけでなく、室内光などの低照度条件下でも高い発電効率を示し、これらの特徴を活かした「どこでも電源」として様々な場所に導入することができる再生可能エネルギー源としても期待される。

我々は、材料化学の観点から、独自のペロブスカイト半導体薄膜および電荷回収層材料の開発に取り組み、ペロブスカイト太陽電池の特性向上に取り組んできた。最近では、単分子層として用いる独自の正孔回収層材料を用いた p-i-n 型（逆型）構造のデバイスで優れた光電変換効率と高い耐久性をあわせもつデバイスの開発に成功している。また、Sn を含むペロブスカイト材料を用いた太陽電池の高性能化にも取り組んでいる。Sn-Pb 混合系材料では、独自の界面パッシベーション技術を開発することで、23.6%の光電変換効率を示す太陽電池を開発している。我々は、これまでの研究成果をもとに、2018 年には大学発スタートアップとして、(株) エネコートテクノロジーを設立し、本太陽電池の実用化を目指した研究開発にも取り組んでいる。本講演では、我々の研究の最新の成果とともに実用化に向けた取り組みについても紹介する。

謝辞：本研究は、JST-COI, ALCA, 未来社会創造事業、および NEDO の支援を受けて行われた。



フィルム型太陽電池

災害用発電テント

References

- 1) 若宮淳志, チョン ミンアン, 三木真湖, 堀内 保, 特願 2021-148447.
- 2) a) T. Nakamura, T. Sasamori, H. Ohkita, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3008. b) T. Nakamura, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2*, 3794.
- 3) a) S. Hu, K. Otsuka, K. Nakano, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. Preprint (DOI:10.21203/rs.3.rs-727823/v1). b) S. Hu, M. A. Truong, K. Otsuka, A. Saeki, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13513.

有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた材料設計

(広大院先進理工) 尾坂 格

Materials design for highly efficient organic photovoltaics

(Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University,) Itaru Osaka

Bulk-heterojunction organic solar cells based on π -conjugated polymers have been intensively investigated in the last few decades. A key to improving the OPV efficiency is to control the polymer order as well as the morphology that determines the charge separation and charge transport processes. Therefore, careful molecular design of π -conjugated polymers to manage the backbone coplanarity and intermolecular interactions is imperative. We have been studying a number of π -conjugated polymers by incorporating various π -electron systems into the polymer backbone, in which the crystallinity and molecular orientation significantly vary depending on the molecular structure. In this presentation, I will show the design and synthesis of novel π -conjugated polymers based on π -extended fused rings such as dithienonaphthobisthiadiazole (TNT) (Fig. 1), and discuss how the molecular structure affects the polymer order in the thin film and thereby OPV performances.

Keywords : Organic photovoltaics; π -Conjugated polymer; Organic semiconductor; Fullerene; Non-fullerene;

新しい有機半導体材料の開発により、有機薄膜太陽電池 (OPV) のエネルギー変換効率 (PCE) は飛躍的に向上している。従来の半導体ポリマーに加え、特に直近数年では、非フラーレンアクセプター (NFA) の開発が進み、18%以上の高い PCE が報告されている。さらなる高効率化へ向け、p/n 型有機半導体いずれにおいても、新材料開発の鍵として電荷移動度の向上が挙げられる。我々は以前に、ナフトビスチアジアゾール (NTz) を有するポリマーが、結晶性が高く、電荷輸送性が高いことにより、OPV 素子において高い PCE を示すことを報告した¹⁻³⁾。今回、我々は、 π 電子系をさらに拡張したジチエノナフトビスチアジアゾール (TNT) と、これを有する半導体ポリマーを新規に設計・合成した (Fig. 1)。TNT はより広い π 電子系を有することから、ポリマーは、共平面性や分子間相互作用が高まり、電荷輸送性や PCE の向上が期待できる。本研究では、これらのポリマーの開発と、PC₆₁BM や NFA と組み合わせた OPV の特性について報告する。

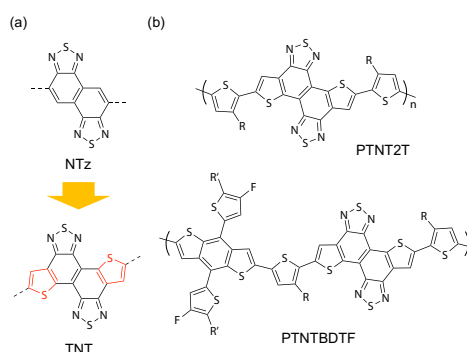


Fig. 1. (a) Chemical structure of NTz and TNT. (b) π -Conjugated polymers based on TNT.

1) V. Vohra et al., *Nat. Photon.*, **2015**, 9, 403. 2) K. Kawashima et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10265. 3) M. Saito et al., *Adv. Energy. Mater.*, **2020**, 10, 1903278.

光吸収選択性を有する有機薄膜太陽電池の農業応用

(公立諏訪東京理科大) ○渡邊 康之

Organic Photovoltaics with light-absorbing selectivity for agricultural applications

(Suwa University of Science) ○Yasuyuki Watanabe

Chlorophyll as known one of Photosynthetic pigments absorbs the red and blue wavelengths of sunlight well, but not so much the green wavelengths. On the other hand, the active layer of organic photovoltaics enables to control the absorption wavelength of light using a variety of organic molecules. Organic photovoltaics (OPV) have the advantage of lightweight, flexible, and wavelength selective applications. Such features of OPV are developed to the practical application of solar matching that can both generate electricity and cultivate plants.

In this study, we fabricated and evaluated the OPV with transmitting light at the effective wavelength of photosynthesis. In addition, photosynthesis measurements were performed under the transmitted light from the active layer of the OPV, and the usefulness of the OPV used in this study for solar matching was investigated.

Keywords : Organic photovoltaics, light absorption selectivity, Photosynthetic pigments, agricultural applications

光合成色素のクロロフィルは、太陽光における赤色と青色の波長の光をよく吸収し、緑色の波長の光はあまり吸収しない事が知られている。一方、有機薄膜太陽電池の発電層では、バラエティーに富んだ有機分子を用い、光吸収波長を制御することが可能である。我々は有機薄膜太陽電池 (OPV) の軽量性やフレキシブル性、波長選択性を持たせることができるという特徴を活かし、図1に示す通り、OPV による発電と植物栽培を両立するソーラーマッチングの実用化に向けて研究している。

本研究では光合成有効波長の光を透過す OPV について、順構造の作製及び逆構造化への検討を行った。さらに、OPV の発電層の透過光を用いて図2に示すような光合成測定を行い、農作物栽培と太陽光発電の両立する可能性について検討した。

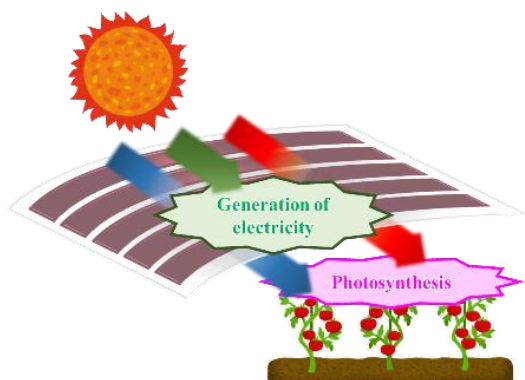


Fig.1 Schematic diagram of Solar Matching.

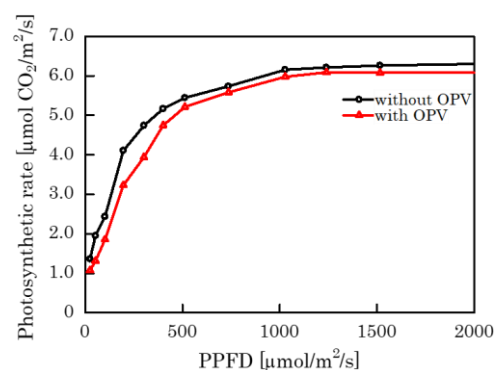


Fig.2 Light response curves of photosynthesis with and without OPV under simulated sunlight.

Carbon Nanotubes for Solar Cells

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Shigeo Maruyama

Keywords: *Carbon Nanotubes, Solar Cells, Transparent Conductive Layer, Hole Transport Layer, Perovskite-Si Tandem*

Carbon nanotubes (CNTs), graphene, and fullerene (C_{60} and derivatives) are very efficiently used in organic-thin film and organic-inorganic Perovskite solar cells.^{1,2} Highly transparent and conductive films of single-walled CNT (SWCNT) and graphene can be the practical replacement³ of ITO for the flexible and/or foldable⁴ transparent electrode of inverted perovskite solar cells. Doping of SWCNT is essential for high performance solar cells through increased in-plane film conductivity and energy level adjustment. Since *p*-doping is easier than *n*-doping in general, it is more practical to use SWCNT electrode in the hole-transport side. Hence, we have developed the normal type perovskite solar cells composed of ITO/ETL/MAPbI₃/HTL+SWCNT. The use of SWCNT as the top electrode instead of metal enhances the stability of PSCs by removing the metal-ion migration, and considerably reduces the fabrication cost, and is suitable for the development of tandem system. Recently, we have improved the performance with higher concentration of hole-transporting material⁵. For MAPbI₃ system, we have obtained the highest PCE of 18.8 % compared with the control device with gold electrode with PCE of 18.1%. Because of transparency of SWCNT film is higher than that of ITO in the NIR region, SWCNT electrode based Perovskite-silicon tandem solar cells can have better performance than ITO-based one⁶. In addition to our demonstration of 24.4 % total PCE in our previous work⁶, we are now demonstrating the higher preliminary PCE of about 27 %.

Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) often show advantages against SWCNTs in solution processes^{7,8}, because of the mechanical toughness. On the other hand, dry deposited film of DWCNTs could lead to the cost-efficient replacement of SWCNTs⁹. Finally, the ultimately inorganic stable doping of SWCNT could be possible by using the one-dimensional van der Waals hetero-nanotubes¹⁰. We have synthesized the coaxial few-layer hexagonal boron nitride nanotube (BNNT) around a SWCNT; SWCNT@BNNT¹¹. Then, the further coating of coaxial MoS₂ nanotubes results SWCNT@BNNT@MoS₂NT. The inner SWCNT and outer MoS₂NT are electrically coupled through a few layer BNNT. The preliminary PSC device using the heteronanotube film shows the advantage¹². We have observed a strong coupling of excitons of SWCNT and MoS₂NT through the thin BNNT layer as inter-tube exciton^{13,14}. Hence, such hetero-nanotubes could be an interesting active layer materials of solar cells.

Part of this work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP20H00220, and by JST, CREST Grant Number JPMJCR20B5, Japan.

1) I. Jeon, Y. Matsuo, S. Maruyama, *Topics Curr. Chem.* **2018**, 376:4, 1.

- 2) I. Jeon, R. Xiang, A. Shawky, Y. Matsuo, S. Maruyama, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1801312.
- 3) I. Jeon, J. Yoon, N. Ahn, M. Atwa, C. Delacou, A. Anisimov, E. Kauppinen, M. Choi, S. Maruyama, Y. Matsuo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5395.
- 4) J. Yoon, U. Kim, Y. Yoo, J. Byeon, Q. Zhang, E. I. Kauppinen, M. Choi, S. Maruyama, P. Lee, I. Jeon, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2004092.
- 5) I. Jeon, A. Shawky, S. Seo, Y. Qian, A. Anisimov, E. I. Kauppinen, Y. Matsuo, S. Maruyama, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 11141.
- 6) C. Lee, S.-W. Lee, S. Bae, A. Shawky, V. Devaraj, A. Anisimov, E. I. Kauppinen, J.-W. Oh, Y. Kang, D. Kim, I. Jeon, S. Maruyama, H.-S. Lee, *Solar RRL* **2020**, *4*, 2000353.
- 7) I. Jeon, J. Yoon, U. Kim, C. Lee, R. Xiang, A. Shawky, J. Xi, J. Byeon, H. M. Lee, M. Choi, S. Maruyama, Y. Matsuo, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901204.
- 8) A. Shawky, J.-S. Nam, K. Kim, J. Han, J. Yoon, S. Seo, C. S. Lee, R. Xiang, Y. Matsuo, H. M. Lee, S. Maruyama, I. Jeon, *Small Methods* **2021**, *5*, 2100080.
- 9) Q. Zhang, J.-S. Nam, J. Han, S. Datta, N. Wei, E.-X. Ding, A. Hussain, S. Ahmad, V. Skakalova, A. T. Khan, Y.-P. Liao, M. Tavakkoli, B. Peng, K. Mustonen, D. Kim, I. Chung, S. Maruyama, H. Jiang, I. Jeon, E. I. Kauppinen, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2103397.
- 10) R. Xiang, T. Inoue, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anisimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, E. I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, S. Maruyama, *Science* **2020**, *367*, 537.
- 11) Y. Zheng, A. Kumamoto, K. Hisama, K. Otsuka, G. Wickerson, Y. Sato, M. Liu, T. Inoue, S. Chiashi, D.-M. Tang, Q. Zhang, A. Anisimov, E. I. Kauppinen, Y. Li, K. Suenaga, Y. Ikuhara, S. Maruyama, R. Xiang, *P. Natl. Acad. Sci.* **2021**, *118*, e2107295118.
- 12) Y. Qian, S. Seo, I. Jeon, H. Lin, S. Okawa, Y. Zheng, A. Shawky, A. Anisimov, E. I. Kauppinen, J. Kong, R. Xiang, Y. Matsuo, S. Maruyama, *Appl. Phys. Express* **2020**, *13*, 75009.
- 13) M. Liu, K. Hisama, Y. Zheng, M. Maruyama, S. Seo, A. Anisimov, T. Inoue, E. I. Kauppinen, S. Okada, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama, *ACS Nano* **2021**, *15*, 8418.
- 14) M. G. Burdanova, M. Liu, M. Staniforth, Y. Zheng, R. Xiang, S. Chiashi, A. Anisimov, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, J. Lloyd-Hughes, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 2104969.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

[B301-3am] Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada, Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:20 AM B301 (Online Meeting)

[B301-3am-01] Neutral pH electrolyzer as a potential disruptive technology for pure hydrogen generation

○Kazuhiro Takanabe¹ (1. The University of Tokyo)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-3am-02] Photocatalytic properties of metastable oxynitrides

○Kazuhiko Maeda¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-3am-03] Contribution of fermentation industry to carbon neutrality. Is it new or old innovation?

○Satoshi Koikeda¹ (1. Amano Enzyme Inc.)

10:20 AM - 11:20 AM

純水素製造のための破壊的技術となりうる中性 pH 水電解

(東大院工) 高鍋 和広

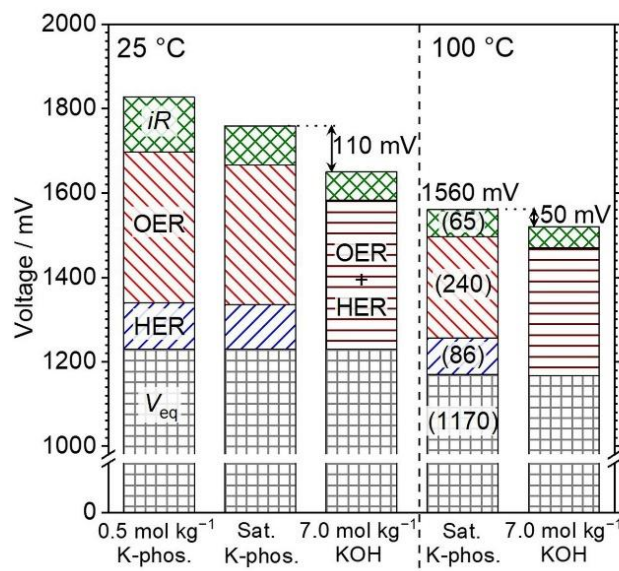
Neutral pH electrolyzer as a potential disruptive technology for pure hydrogen generation
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) Kazuhiro Takanabe

Cost reduction for green hydrogen production is urgently needed. Disruptive water electrolyzer may be developed using near-neutral pH environment driven by renewable electricity for clean hydrogen. This is essentially because a variety of materials can be applied to the electrolysis system in electrode and substance, and most significantly the electrolyte is naturally unharmed to human beings. With our strategy including “electrolyte engineering”, we propose a neutral water electrolysis system with performance comparable to water electrolysis systems that operate under extreme acid/base pH conditions.

Keywords : *Hydrogen; Water Splitting; Electrocatalyst; Electrolyte Engineering*

グリーン水素製造のコスト削減が急務となっている。一般に水電解は酸性またはアルカリ性の極端な pH 条件で運転されており、これに耐えうる電極触媒材料、膜、セル構成資材が過酷な環境に耐えうる必要性がある。我々が注目しているのは中性近傍 pH 環境を利用した再エネ由来グリーン水素製造用水電解装置であり、これは上記既存の水電解システムよりも破壊的低価格になりうる。これは、電極やコンポーネントに様々な材料を適用できること、電解液が人体に無害なものであることが大きな理由である。

我々は「電解質エンジニアリング」を含む戦略により、中性 pH 領域の水電解性能の大幅な改良を行ってきた。またオペランド測定やマイクロキネティックアナリシスにより反応のメカニズムも詳細に検討してきた。なかでも反応物スイッチングは同じ電極・電解質を用いても異なる電流値によって起こる現象であり、それらを定量的に示すことで最適な反応条件抽出に用いることに大変有用であることを見出した。さらに緩衝イオンの拡散の寄与を定量的に示し、また電極間の気体のクロスオーバー制御を様々な隔膜を用いて検討を行った。酸性またはアルカリ性のシステムと異なり、強酸・強アルカリでは溶出してしまうような材料群も使用することができるため中性 pH 領域の水電解では安価で高活性な電極・隔膜材料を創出できる可能性がある。本発表では、水電解システムに匹敵する性能を持つ安価システムを提案し、現在までの研究成果について述べる。



- 1) Gas crossover regulation by porosity-controlled glass sheet achieves pure hydrogen production by buffered water electrolysis at neutral pH, Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Takeshi Nishimoto, Kazuhiro Takanabe, *ChemSusChem* in press.
- 2) Delivering the Full Potential of Oxygen Evolving Electrocatalyst by Conditioning Electrolytes at Near-Neutral pH, Takeshi Nishimoto, Tatsuya Shinagawa, Takahiro Naito, Kazuhiro Takanabe, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1554.
- 3) Microkinetic Assessment of Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction over Iridium Oxide in Unbuffered Conditions, Takashi Nishimoto, Tatsuya Shinagawa, Takahiro Naito, Kazuhiro Takanabe, *J. Catal.* **2020**, *391*, 435.
- 4) Water Electrolysis in Saturated Phosphate Buffer at Neutral pH, Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Takashi Nishimoto, Kazuhiro Takanabe, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5921.
- 5) Switching of kinetically relevant reactants for the aqueous cathodic process determined by mass-transport coupled with protolysis, Tatsuya Shinagawa, Keisuke Obata, Kazuhiro Takanabe, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5961.

準安定相酸窒化物の光触媒作用

(東工大理¹) ○前田 和彦¹

Photocatalytic properties of metastable oxynitrides (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kazuhiko Maeda¹

Oxynitrides have been actively studied as visible-light-responsive photocatalysts for water splitting and CO₂ reduction. Most of these oxynitride photocatalysts are bulk compounds, which are thermodynamically stable phases. On the other hand, metastable oxynitrides including layered compounds are expected to have a new group of materials with unique properties as photocatalysts. In this presentation, our recent work on the synthesis of metastable layered oxynitrides and their photocatalytic activity is presented.

Two-dimensional (2D) undoped layered oxynitrides are potential candidates as high performance photocatalysts that work under visible light. However, synthesis of 2D layered oxynitrides is generally difficult because most of them are metastable phases. Nevertheless, our efforts of refining the preparation of oxide precursor and nitridation conditions enabled to synthesize a phase-pure Li₂LaTa₂O₆N with a layered perovskite structure and visible light absorption up to 500 nm¹). Visible-light-driven CO₂ reduction into formate ($\lambda > 400$ nm) proceeded with high selectivity when Li₂LaTa₂O₆N was modified with a binuclear Ru(II) complex, while well-known 3D oxynitride perovskites (e.g., CaTaO₂N and LaTaON₂) did not show functionality. Unfortunately, however, Li₂LaTa₂O₆N is not very stable in aqueous environment, which limits its application as a photocatalyst. Actually, it had been reported that layered oxynitrides have inherent instability in contact with water, accompanied by loss of nitrogen content that finally weakens visible light absorption²).

An exceptional case is K₂LaTa₂O₆N (more specifically, K₂LaTa₂O₆N·1.6H₂O), which is a Ruddlesden-Popper phase two-layer perovskite analogous to Li₂LaTa₂O₆N and has a band gap of 2.5 eV^{3,4}). This material undergoes *in situ* H⁺/K⁺ exchange in aqueous solution while keeping its visible light absorption capability.

The protonated, Ir-modified K₂LaTa₂O₆N (H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N) exhibited photocatalytic activity for H₂ evolution from aqueous NaI solution under visible light (Figure 1), outperforming Pt/ZrO₂/TaON and Pt/SrTiO₃:Rh, which are one of the best-performing oxynitride and oxide photocatalysts for H₂ evolution, respectively. Z-scheme overall water splitting was accomplished using the H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N in combination with Cs-modified Pt/WO₃ as an O₂ evolution photocatalyst in the presence of I₃⁻/I⁻ shuttle redox couple.

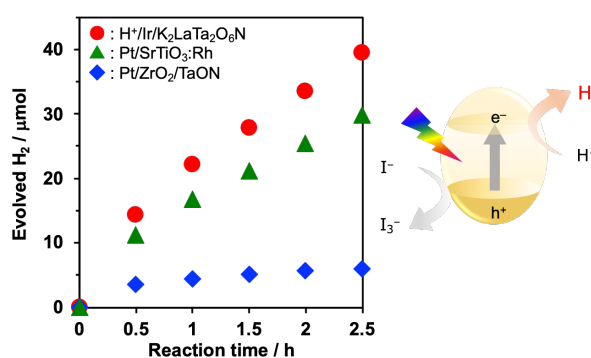


Figure 1. Time courses of H₂ evolution over H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆, Pt/ZrO₂/TaON, and Pt/SrTiO₃:Rh. Reaction conditions: catalyst, 50 mg; reaction solution, 5 mm aqueous NaI solution (pH 2.5, 100 mL); light source, 300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm).

Keywords : Artificial Photosynthesis; Layered Materials; Mixed Anion Compounds;

酸窒化物は、水分解や CO₂ 還元のための可視光応答型光触媒として、活発に研究されてきた。そしてこれらの酸窒化物光触媒のほとんどは、熱力学的安定相であるバルク型の化合物である。その一方で、準安定相の酸窒化物には層状構造を有する新物質群が想定され、光触媒としてもユニークな特性をもたらすことが期待される。本研究では、準安定相の層状酸窒化物の合成とその光触媒活性を探索した最近の我々の研究について紹介する。

2 次元構造をもつ非ドーパ型の層状酸窒化物は、可視光下で機能する高性能な光触媒の候補として期待されている。しかし、層状酸窒化物の合成は、そのほとんどが準安定相であるため一般に困難である。我々は、酸化物前駆体の調製と窒化条件の改良により、500 nm までの可視光吸収をもつ層状ペロブスカイト Li₂LaTa₂O₆N を単相で得ることに成功した¹⁾。Li₂LaTa₂O₆N を Ru(II) 二核錯体で修飾することで、可視光による CO₂ のギ酸への還元が高い選択率で進行することを認めた。一方、従来のバルク型酸窒化物ペロブスカイト (CaTaO₂N や LaTaON₂) は同じ条件で光触媒機能を示さなかった。Li₂LaTa₂O₆N の最大の欠点は、水溶液中での安定性が低いことである。実際、いくつかの層状酸窒化物では、水と接触すると窒素成分が失われて可視光の吸収が減衰するという本質的な不安定性が指摘されている²⁾。

こうした層状酸窒化物の例外として、我々は K₂LaTa₂O₆N の合成に成功した。この物質は、Li₂LaTa₂O₆N と同じ Ruddlesden-Popper 型の 2 層ペロブスカイトで、そのバンドギャップは 2.5 eV である^{3,4)}。この物質を水中に分散すると、層間の K⁺の一部が自発的に H⁺へと交換されて新たな安定構造が生じるが、Li 体をはじめとした従来型の層状酸窒化物とは異なり、可視光吸収はほぼ維持される。こうして得たプロトン交換体に Ir 助触媒を担持したもの (H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N) は、可視光照射により NaI 水溶液から安定に水素を生成した (Figure 1)。この時の水素生成速度は、それぞれ代表的な酸窒化物、酸化物光触媒である Pt/ZrO₂/TaON と Pt/SrTiO₃:Rh を上回った。さらには、Cs 修飾 Pt/WO₃ を酸素生成光触媒とすることで、I₃⁻/I⁻系レドックスによる Z スキーム型水分解が可視光で進行することを認めた。

- 1) T. Oshima, T. Ichibha, K. S. Qin, K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, K. Hibino, R. Kuriki, S. Yamashita, K. Hongo, T. Uchiyama, K. Fujii, D. Lu, R. Maezono, A. Yamakata, H. Kato, K. Kimoto, M. Yashima, Y. Uchimoto, M. Kakihana, O. Ishitani, H. Kageyama, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8154.
- 2) J. A. Schottenfeld, A. J. Benesi, P. W. Stephens, G. Chen, P. C. Eklund, T. E. Mallouk, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2313.
- 3) T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, H. Mogi, S. Yamashita, K. Fujii, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9736.
- 4) H. Mogi, K. Kato, S. Yasuda, T. Kanazawa, A. Miyoshi, S. Nishioka, T. Oshima, Y. Tang, T. Yokoi, S. Nozawa, A. Yamakata, K. Maeda, *Chem. Mater.* **2021**, 33, 6443.

発酵産業から見たカーボンニュートラル、新しくて、古い技術革新

(天野エンザイム株式会社 イノベーションセンター) 小池田 聡
(*Frontier research department, Innovation center, Amano Enzyme Inc.*) ○Satoshi Koikeda

In the COP 26 UN Climate Change Conference, hosted by the UK in 2021, it is realized that carbon neutrality was placed at the heart of macro industrial policy.

Reducing greenhouse gas emissions towards carbon neutrality is a key point for sustainable economy. Food industry sector is by far the largest emitter of greenhouse gas. In the food industry, fermentation and enzyme technologies are applied widely. Therefore development of fermentation and enzyme technology is one of key factor towards carbon neutrality. There is a history of developing fermentation and enzyme technologies for food industry in Japan. Modification of those Japanese technologies by modern technology will contribute to establish carbon neutrality.

Keywords : Carbon neutrality; Greenhouse gas emission; Enzyme technology; Fermentation technology

昨年開催の国連気候変動枠組み条約締約国会議（COP26）でカーボンニュートラルが中心的課題として議論されたことは記憶に新しい。その背景には温室効果ガス（Greenhouse gas、GHG）排出増大による気候変動が、最大の産業リスクとして認識されている事実がある。

温室効果ガスの排出削減は、エネルギー産業、鉄鋼産業、自動車産業の一部の産業に関わる関わる問題と考えられてきた。すなわち、全ての産業分野で温室効果ガスの削減とカーボンニュートラルの実現に関心を払っていたわけではなかった。

産業セクター別に温室ガス削減効果を分析した調査からは、温室効果ガス排出は広範な分野に亘ることがわかる。特に食品産業分野における温室効果ガス排出量は、エネルギー、資材、輸送産業分野を上回っている。この事実は、カーボンニュートラルの実現を考えるには食品産業分野での温室効果ガスの削減が不可欠であることを示している。

食品産業には主として、生物化学反応を応用した発酵技術や酵素技術が利用されている。従ってカーボンニュートラルは発酵産業や酵素産業においても、重要な課題でもある。食品産業分野における主な温室効果ガスの削減対象としては、食料廃棄削減、植物性食品の普及、環境再生型農業、環境保全型農業、堆肥化などがあげられる。これらの分野には発酵技術、酵素技術の応用が期待されている。

このような状況にも拘らず、日本における発酵産業と酵素産業におけるカーボンニュートラルへの取り組みは本格的とはいえない。カーボンニュートラルへの取り組みは、欧州企業が先行しているものと思われる。日本企業がカーボンニュートラルへの取り組みを本格化するには、欧州に学ぶと同時に、独自の取り組みを考えていくことが重要である。

興味深いのは、食品分野で温室効果ガスの削減効果が期待できる発酵技術、酵素技術には日本の伝統的な技術も含まれていることである。このような伝統的技術を最新技術と組み合わせることがカーボンニュートラルにおける日本の独自の技術開発に繋がると考えられる。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

[B301-3pm] Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada, Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B301 (Online Meeting)

[B301-3pm-01] Chemical Synthesis by Water and Power

○Ichiro Yamanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

[B301-3pm-02] Development of gas diffusion semiconductor electrodes and photoelectrochemical water vapor splitting to produce hydrogen

○Fumiaki Amano^{1,2} (1. The Univ. of Kitakyushu, 2. PRESTO, JST)

1:30 PM - 2:00 PM

[B301-3pm-03] Development of Function-Integrated Catalytic System for Small Molecule Conversion

○Mio Kondo¹ (1. Osaka University)

2:10 PM - 2:40 PM

[B301-3pm-04] CO₂ hydrogenation to methanol using multinuclear complex catalyst at low temperature under gas phase

○Yuichiro Himeda¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

2:40 PM - 3:10 PM

水と電力による化学品合成

(東工大物質¹) ○山中一郎¹

Synthesis of Useful Chemicals Using Water and Power (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)○Ichiro Yamanaka¹

Electrochemical potentials are powerful reductants and oxidants. 1.0 V potential corresponds to 96485 J mol⁻¹ energy. We have been studied electrosynthesis of useful chemicals by using a Solid- Polymer-Electrolyte (SPE) electrolysis cell and new catalysts¹⁻³. A combination of power and water function as a powerful and clean reductant and oxidant. A key technology is new electrocatalysts to accomplish new reactions. We have found new electrocatalysts of Co-N-C compound for active and selective electroreduction of CO₂ to CO with water at 25 °C and of Ru-Ir/C compound for active and selective electroreduction of toluene to methylcyclohexane with water at 25°C, etc.

Keywords: Power and water, SPE electrolysis, CO₂ electroreduction, H₂O₂ electrosynthesis, Toluene electrohydrogenation.

電気化学ポテンシャルは強力な酸化力，還元力を有している．1.0 V の電位差を掛けることは， $\Delta G = 96485 \text{ J mol}^{-1}$ ，約 100 kJ mol⁻¹ の強力なエネルギーが化学反応に関与することになる．有機過酸化物などの酸化剤や金属水素化物などの還元剤を用いることなく，電位を掛けるだけで容易に酸化還元反応を進行させることできる．この特徴を高分子固体電解質(Solid Polymer Electrolyte)膜を用いた SPE 電解に適用し，かつ固体触媒作用を積極的に組み込むことにより，化学工業の観点から価値ある高難度の反応を実現できる¹⁻³．

Fig. 1 は SPE 電解セルを用いた二酸化炭素と水からの一酸化炭素と酸素の電解合成反応の模式図である．我々は，コバルト，窒素と炭素から成る Co-N-C 電極触媒を見出した．この電極触媒をガス拡散電極上に塗布してカソードとして作用させると，電流密度 0.1 A cm⁻² 以上，選択率（電流効率）90%以上で CO が生成する．また，Ru-Ir/C 電極触媒を用いるとトルエンの電解水素化によるメチルシクロヘキサン合成が高速かつ高選択的に進行することを見出している．このような電極触媒作用の詳細について述べる．

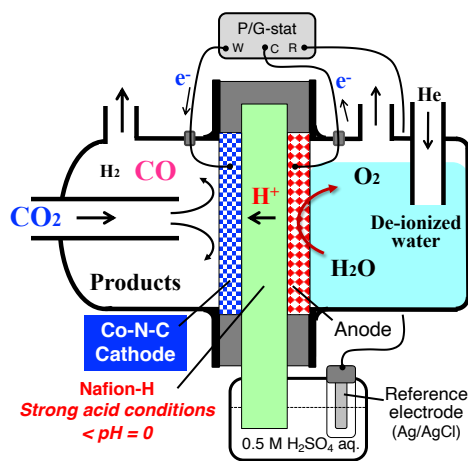


Fig. 1. Scheme of CO₂ reduction by the SPE electrolysis cell at 25°C.

- 1) I. Yamanaka, T. Murayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 10, 1900.
- 2) Y. Inami, H. Ogihara, S. Naganatsu, K. Asakura, I. Yamanaka, *ACS Catalysis*, **2019**, 9, 2448.
- 3) H. Ogihara, T. Maezuru, Y. Ogishima, Y. Inami, S. Iguchi, I. Yamanaka, *ACS Omega*, **2020**, 5, 19453.

ガス拡散半導体電極の開発と光電気化学的な水蒸気分解による水素製造

(北九州市立大学¹・JST さきがけ²) ○天野 史章^{1,2}

Development of gas diffusion semiconductor electrodes and photoelectrochemical water vapor splitting to produce hydrogen

(¹The University of Kitakyushu, ²PRESTO, JST) ○Fumiaki Amano^{1,2}

Photoelectrochemical water splitting aims to produce hydrogen using solar energy. To split water vapor in the gas phase, we have developed an all-solid photoelectrochemical cell using a solid electrolyte membrane. We prepared gas diffusion semiconductor electrodes using titanium fiber felt and fabricated a triple-phase boundary by coating the semiconductor surface with a proton-conducting ionomer thin film. Hydrogen was successfully produced from gas-fed water vapor.

Keywords : Hydrogen production; Water splitting; Photoelectrochemistry; Photoelectrode

光電気化学的な水分解反応は、太陽光エネルギーからの水素製造を目指している。気相中の水蒸気を反応物とするために、我々は固体電解質膜（プロトン交換膜）を使用した全固体型の光電気化学セルを開発した。チタン繊維を導電性基材とするガス拡散半導体電極を調製し、その半導体粒子表面をプロトン伝導性のアイオノマー薄膜で被覆することによって「半導体-電解質-気体」の三相界面を形成し、水蒸気供給による水素製造を実証した。

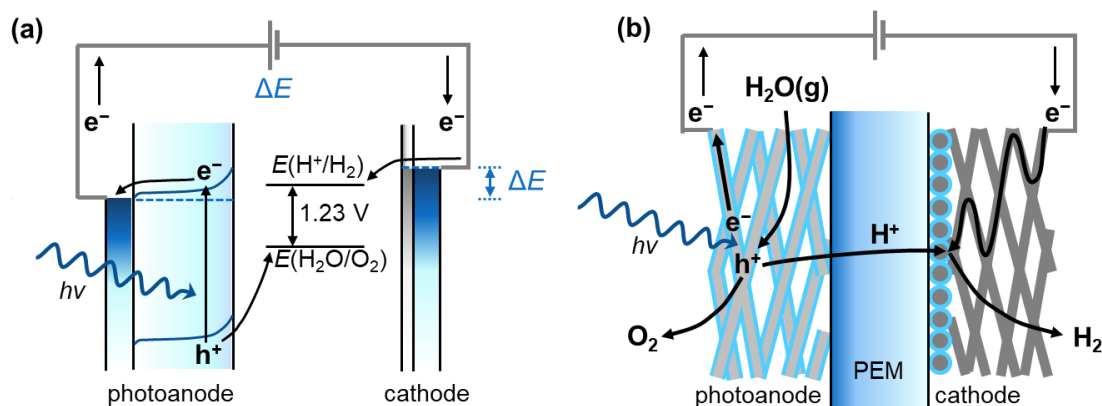


Figure. Schematic illustration of (a) photoelectrochemical water splitting using an n-type semiconductor electrode as an O₂-evolving photoanode and (b) photoelectrochemical system for water vapor splitting using a macroporous gas-diffusion photoanode, a proton exchange membrane (PEM) as a solid polymer electrolyte, and a cathode.

機能統合戦略に基づく小分子変換触媒材料の開発

(阪大院工・JST さきがけ) ○近藤 美欧

Development of Function-Integrated Systems for Small Molecule Conversion (*Graduate School of Engineering, Osaka University, JST PRESTO*) ○Mio Kondo

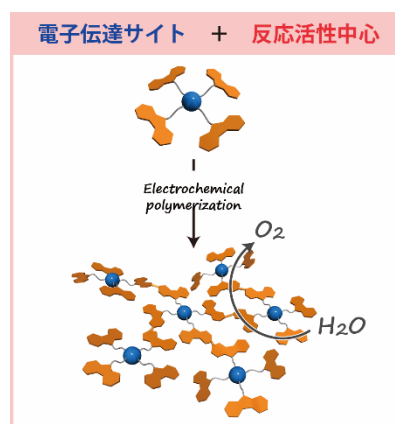
Development of catalysts for small-molecule conversion reactions has drawn tremendous attention recently as one of solution to energy and environmental problems. In particular, the catalysts that can produce sustainable fuels and chemicals from abundant sources are highly desirable. Herein, we report the development of novel catalytic systems for small molecule conversions based on the concept of function integration. First, we developed a function-integrated system for water oxidation by incorporating catalytic centers and charge transporters into one system. The obtained system exhibited excellent catalytic activity for electrochemical water oxidation compared with relevant non-function-integrated systems. Second, the integration of catalytic centers and reaction field afforded efficient catalytic system for CO₂ reduction in aqueous media. Third, the construction of an efficient and robust catalytic system for light-driven hydrogen evolution was achieved by integrating catalytic centers and photosensitizing moieties. The details of the catalytic systems, their catalytic performance, and reaction mechanism will be given in the presentation.

Keywords : *Function-Integration; Metal Complex; Water Oxidation; CO₂ Reduction*

近年人類が直面するエネルギー・環境問題を解決するための一つの手段として、近年、天然の光合成反応を人工的に模倣した、「人工光合成」と呼ばれる反応が注目を浴びている。人工光合成反応を構成する半反応はいずれも小分子の変換反応であり、その進行には、触媒の存在が必須となる。すなわち、人工光合成反応の達成に当たっては、小分子変換に対する高効率な触媒の開発が求められる。我々は、この小分子変換触媒の開発にあたっては、2つの機能を1つ材料に統合する「機能統合」戦略が有効ではないかとの考え研究を行ってきた。本講演では、この機能統合戦略に基づく、小分子変換材料の開発について報告する。

1. 「活性中心」と「電荷伝達サイト」の機能統合による酸素発生触媒の開発

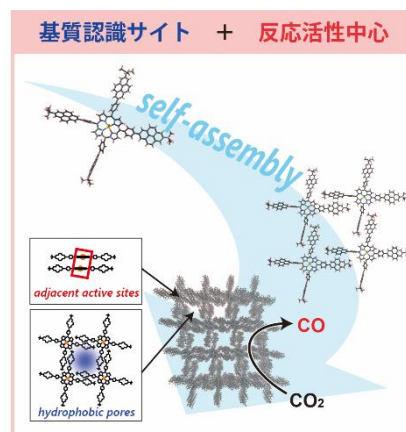
天然の酸素発生反応では、活性中心近傍に存在する電荷伝達サイトの存在が、反応の進行に重要な役割を果たす。そこで、本研究では、水の酸化反応触媒として機能するコバルトキューバン部位に対し、酸化的に二量化し、電荷移動能を有するビスカルバゾールを生成可能なカルバゾール部位を導入した錯体を新規に設計合成した。得られた錯体を電気化学条件下で酸化することで、重合反応が進行し、Co キューバン骨格とビスカルバゾール部位を有するポリマー (**Poly-1**) が生成した。この結果を受け、**Poly-1** の



電荷輸送能を調査するために、**Poly-1** を生成させた電極を用いた電気化学的インピーダンス測定を実施した。その結果、同じコバルトキューバン型の活性中心の構造を持つポリマーでない錯体 ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ ($\text{PhCOOH} = \text{benzoic acid}$)) と比較して小さな電荷移動抵抗値が得られ、**Poly-1** が高い電荷輸送能を持つことが判明した。引き続いて、水の酸化反応に対する触媒能を調査するために定電位電解を実施した。1時間の定電位電解において、1.55 C の電荷が流れ、反応終了後に気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、90%を超えるファラデー効率で酸素の発生が確認された。同様の定電位電解実験を $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ を用いて行ったところ、酸素発生反応がほとんど進行しなかったことから、ビスカルバゾール部位の存在が触媒反応に不可欠であることが判明した。更に、**Poly-1** の触媒活性を他のコバルト含有型分子性触媒と比較すると、その活性が良好であることが明らかになった。以上の結果より、物質変換能と電子/ホール輸送能との機能統合を行うことが良好な酸素発生触媒材料の創出にあたって新たな戦略となることが示された¹⁾。また最近では、同戦略を用いた複数の酸素発生触媒の開発にも成功している^{2,3)}。

2. 「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合による CO_2 還元触媒の開発

本研究では、水中での CO_2 還元を効率よく進行させる触媒材料の開発を目指した。我々は、水中 CO_2 還元を達成するにあたっては、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の存在が重要であると考えた。そこで、ピレニル基を meso 位に有する鉄ポルフィリン錯体 (**Fe-BPPy**) の自己集積化によるフレームワーク材料の開発を試みた。**Fe-BPPy** を室温で自己集積化させたところ、隣接活性点と疎水性チャネルを有する構造体、フレームワーク触媒 (**[Fe-BPPy]_{cryst}**) が構築できることが明らかになった。また、対照化合物として、ピレニル基を持たないポルフィリン錯体 (**Fe-TPP**) を自己集積化させたところ、隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が得られた。そこで、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査したところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** は**[Fe-TPP]_{cryst}** と比較してより良好な触媒回転頻度・選択性で反応を駆動可能であることが判明した⁴⁾。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された。



隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が得られた。そこで、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査したところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** は**[Fe-TPP]_{cryst}** と比較してより良好な触媒回転頻度・選択性で反応を駆動可能であることが判明した⁴⁾。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された。

- 1) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5965.
- 2) H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *ChemElectroChem*, **2022**, in press. DOI: 10.1002/celec.202101363.
- 3) S. Li, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *submitted*.
- 4) M. Tasaki, Y. Okabe, H. Iwami, C. Akatsuka, K. Kosugi, K. Negita, S. Kusaka, R. Matsuda, M. Kondo, S. Masaoka, *Small*, **2021**, 2006150.

ガス相での複核錯体触媒を用いた CO₂ 水素化による低温メタノール合成

(産総研) ○姫田雄一郎

CO₂ hydrogenation to methanol catalyzed by multinuclear complexes in gas-solid phase reaction (AIST) Yuichiro Himeda

Methanol is in high demand as a fuel and bulk chemical. We report a novel approach for CO₂ hydrogenation to methanol in the gas-solid phase using multinuclear iridium complexes under mild conditions. The homogeneous CO₂ hydrogenation by piconlinamide based catalysts in water provided only a negligible amount of methanol. On the other hand, the reaction by dinuclear catalyst under gas-solid phase conditions led to the effective production of methanol without contamination with CO and CH₄. The catalytic activities of the dinuclear catalyst were dependent on the relative configuration of each active species. A final turnover number of 113 was obtained by reusing the catalyst at 60 °C and 4 MPa of H₂/CO₂ (3:1).

Keywords : Methanol; CO₂ hydrogenation; Dinuclear complex; Gas-solid phase reaction

カーボンニュートラル社会に向けて、二酸化炭素有効利用の技術開発が求められている。基礎化学品や燃料として年間約 1 億トン製造されているメタノールを CO₂ から合成する技術開発が進められている。しかし、従来の銅系触媒では 200 度以上の反応温度が必要であり、低い平衡転化率が問題であった。このため、カーボンリサイクル技術ロードマップ（経産省 2021 年 7 月改訂）では、メタノール合成において、反応低温化のための触媒開発が技術課題として挙げられている。

近年、錯体触媒を用いた CO₂ 水素化によるメタノール合成の開発が活発に行われている。¹⁾これまでは、ギ酸アミドやエステル等を経由する間接合成法であった。最近、直接合成法が報告されるようになったが、添加物存在下有機溶媒中の反応であり、生成物の分離や触媒再利用が困難であった。

演者は、以前より CO₂ 水素化触媒の開発を行っている。²⁾これまで、硫酸存在下、ギ酸を経由したメタノール合成を報告している。³⁾しかし、CO₂ からギ酸への平衡制約により、メタノールの生成が限られていた。今回、複核錯体触媒を用いた気固反応で CO₂ 水素化反応による低温低圧条件下でのメタノールの合成を報告する。⁴⁾

CO₂ 水素化によるメタノール合成に向けてピコリンアミド配位子を持つ単核触媒(1)および複核触媒(2)を設計・合成した(図 1)。単核触媒(1)を、水中で均一系 CO₂ 水素化反応を行ったところ、ギ酸のみが生成した(図 2 a)。一方、複核触媒(2)では、(1)と同様にギ酸が主に生成したが、わずかにメタノールも生成した(図 2 b)。そこで、溶媒を用いないガス中での反応を試みた。触媒(1)では、生成物がほとんど検出され

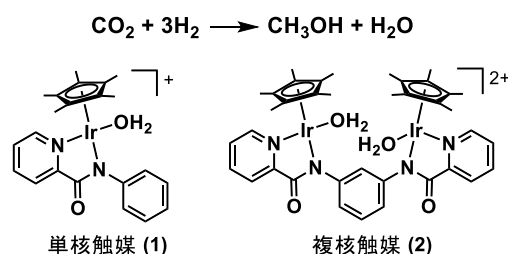


図 1. CO₂ 水素化触媒

なかった (図 2 c)。一方、複核触媒(2)では、メタノールが選択的に生成し、CH₄やCOは検出されなかった (図 2 d)。さらに、メタノールは主に気相中に存在するために、容易に分離回収できるとともに、触媒の再利用可能であった。60 °C, 4 MPa (H₂/CO₂=3:1) の 5 サイクルで触媒回転数 113 回が得られた。さらに、0.5 MPa や 30 °C の温和な条件でもメタノールが生成した。

推定反応機構を図 3 に示す。まず、固体状態の錯体触媒と水素ガスが反応してヒドリド触媒(A)、ついで CO₂ との反応によりホルマト触媒(B)が生成する。ホルマト種は分子内ヒドリド移動により還元され、最終的にメタノールが生成したと考えている。

本技術では、錯体触媒の気固反応、複核触媒の組み合わせにより、温和な反応条件で CO₂ から選択的にメタノールを生成した。CO₂ 水素化触媒の新たな展開が期待できる。

参考文献

1. Onishi, N.; Himeda, Y., *Chem Catalysis* **2022**, j.checat.2021.11.010.
2. Onishi, N.; Laurency, G.; Beller, M.; Himeda, Y., *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 317-332.
3. Sordakis, K.; Tsurusaki, A.; Iguchi, M.; Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurency, G., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15605-15608.
4. Kanega, R.; Onishi, N.; Tanaka, S.; Kishimoto, H.; Himeda, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1570-1576.

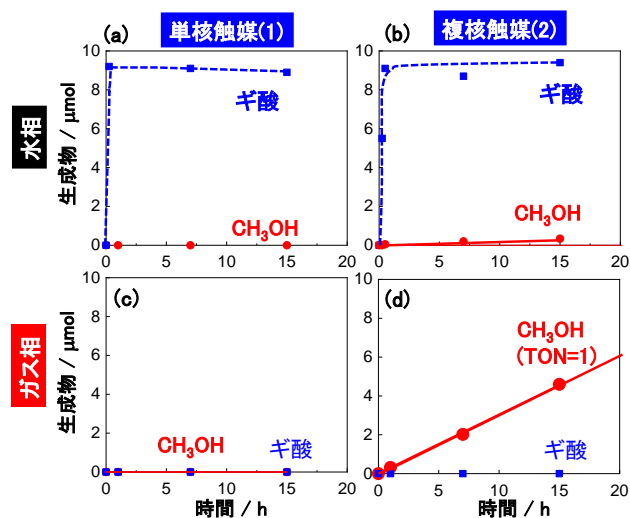


図 2. CO₂ 水素化による生成物：反応条件 4 MPa (H₂/CO₂=3/1), 60 °C, 1(9 μmol), 2(4.5 μmol)

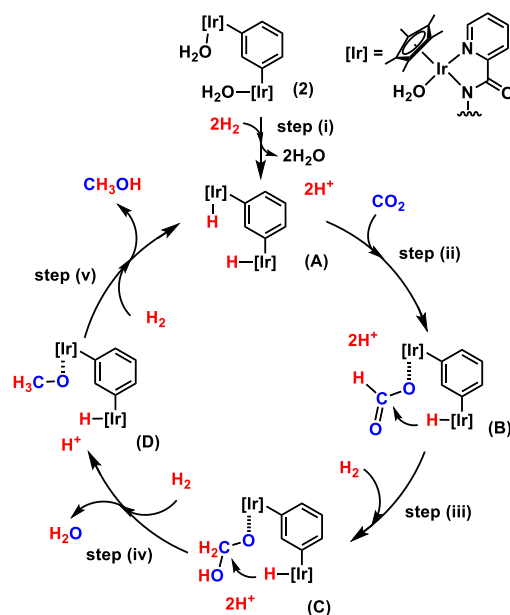


図 3. 推定反応機構

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

[B301-1am] Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Masashi Okubo, Keigo Hoshina

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:10 AM B301 (Online Meeting)

[B301-1am-01] Electrolyte design to suppress hydrogen evolution

○Seongjae Seongjae Ko¹, Atsuo Yamada¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-1am-02] The properties of the zinc secondary batteries using the organic/inorganic hybrid separator

○Satoshi Ogawa¹, Mitsuzo Nogami¹ (1. NIPPON SHOKUBAI Co., LTD.)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-1am-03] Vertically aligned nanosheet electrodes for fast charge storage

○Wataru Sugimoto¹ (1. Shinshu University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B301-1am-04] Development of the next-generation capacitors for future society

○Shuichi Ishimoto¹ (1. Nippon Chemi-Con Corp.)

10:40 AM - 11:10 AM

水素発生を抑制する水系電解液の設計

(東大院工¹) ○高 晟齊¹・山田 淳夫¹

Electrolyte design to suppress hydrogen evolution (¹Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo) ○Seongjae Ko,¹ Atsuo Yamada¹

As an ultra-safe energy storage system, aqueous electrolyte-based batteries have been developed over the past decades. However, the reductive decomposition of electrolyte (hydrogen evolution reaction) has hampered the utilization of low-potential anode materials, which is essential to increase the energy density of batteries. In this presentation, the thermodynamic and kinetic mechanisms to suppress the hydrogen evolution reaction will be discussed based on the salt concentration, liquid structure, cation, and anion dependency of the electrolyte.

Keywords : Aqueous electrolytes; Aqueous batteries; Hydrate melt; Concentrated electrolytes

水を電解液の溶媒として用いる水系二次イオン電池は、火災・爆発の危険性が極めて低く安価であることから、過去 30 年間活発に研究されてきた¹⁾。しかし、純水の熱力学的電位窓は 1.23 V しかないため、3.7 V 程度の作動電圧を示す市販電池に比べ低エネルギー密度であることが問題となっていた²⁾。当研究室ではこの問題を解決するため、極端に高い塩濃度により個々の水分子を孤立させた新たなカテゴリーのイオン伝導性液体「常温熔融水和物 (ハイドレートメルト)」を開発し、高度な安全性と高エネルギー密度化の両立が可能なシステムの構築に挑んできた。この常温熔融水和物が熱力学的・速度論的に高い酸化・還元耐性を有していることに注目し、3V 級の水系二次イン電池を実現した。

常温熔融水和物の開発において、対アニオン種を選択が重要である。高溶解性、高可塑性、高表面保護被膜(SEI)形成能を持ちながらも、加水分解しにくいアニオン(CF₃SO₃⁻ (OTf), N(SO₂F)₂⁻ (FSI), N(SO₂CF₃)₂⁻ (TFSI), N(SO₂C₂F₅)₂⁻ (BETI))に加え、末端

基に非対称性をもたせることで高い振動自由度と低格子エネルギーにより、より高塩濃度化を可能にするアニオン((SO₂CF₃)(SO₂C₂F₅) (PTFSI), (SO₂CF₃)(SO₂C₃F₇) (HTFSI))を活用しつつ、共晶組成を探索することで、新規な常温熔融水和物群の開発に成功した(図1)³⁾。

ラマン分光測定とDFT-MD計算により、これら常温熔融水和物においては、ほぼ全ての水分子がキャリアイオン(Li⁺, Na⁺, K⁺)に電子供与し

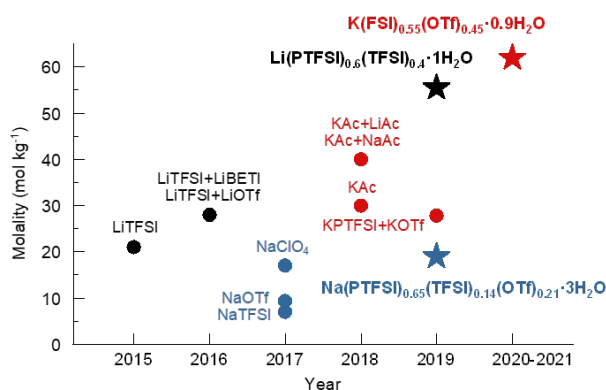


図 1. 常温熔融水和物の位置づけ。対アニオン種の戦略的選択によって超高塩濃度化に成功した。

ながら配位していることにより、水分子間の水素結合ネットワークが切断され、フリーな水分子(クラスター)が存在しない独特な溶液構造を持っていることが明らかになった。

種々の電極における電解液の酸化・還元安定性を Linear sweep voltammetry (LSV)を用い調べた結果、従来の低濃度(1.0 mol L⁻¹)水溶液より 1 V 以上広い電位窓を示した(図 2)。特に、Li 系常温熔融水和物においては、非水系電解液に匹敵する還元耐性を示し、水系電解液中では一切報告例のない Al 電極の Li 合金化・脱合金化反応を初めて観察することに成功した。

一方、電位窓はキャリアイオン依存性を示す。これは、SEI 形成とその維持能に大きなキャリアイオン依存性があることを示唆する。一定電位で還元され、電極表面に塩由来 SEI を形成するものの、イミド塩の還元分解生成物が水に溶けやすい、あるいは、水と反応しやすいことにより SEI の機能性が低下することが知られている⁴⁾。例えば、代表的な還元生成物である LiF の水への溶解度は KF より数百倍低い。また、キャリアイオンのルイス酸性が強いほどキャリアイオンが水分子とより強く配位し、水分子をより効率的に孤立させる。従って、Li 系熔融水和物においては、SEI 形成とその維持に有利な環境が形成されることにより、SEI による水の還元反応(水素発生)が大きく抑制され、非水系電解液に匹敵する高い還元耐性を示すと考えられる。

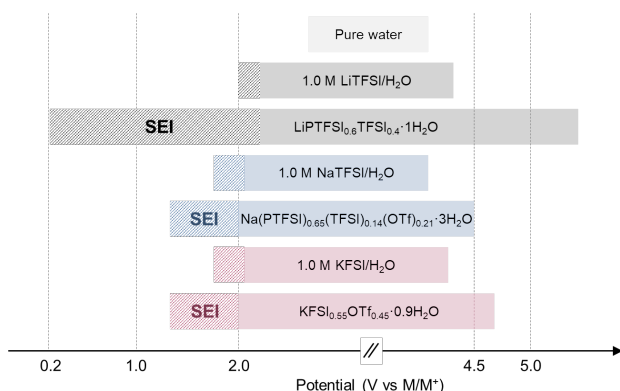


図 2. 常温熔融水和物によって 1 V 以上拡張された電位窓。常温熔融水和物の電位窓はカチオン依存性を示す。

本講演においては、「水分子の孤立」と「高機能性表面保護被膜(SEI)形成」を同時に実現するための熱力学的・速度論的要因を考慮した材料設計指針をより詳細に議論する。

- 1) W. Li et al., *Science*, 264, 5162, 1115-1118 (1994)
L. Suo et al., *Science*, 350, 6263, 938-943 (2015)
- 2) Y. Yamada et al., *Nat. Energy*, 1, 16129 (2016)
- 3) Y. Yamada et al., *Nat. Energy*, 1, 16129 (2016), Q. Zheng et al., *Angew. Chem. Int.*, 58, 1-7 (2019)
S. Ko et al., *Electrochem. Commun.*, 104, 106488 (2019)
S. Ko et al., *Electrochem. Commun.*, 116, 106764 (2020)
- 4) L. Suo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 51, 18670-18680 (2017)
S. Ko et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 49, 45554-45560 (2019)
R. Bouchal et al., *Angew. Chem. Int.*, 132, 16047-16051 (2020)

有機/無機複合セパレータを用いた亜鉛二次電池の諸特性

((株)日本触媒¹⁾ ○小川 賢¹・野上 光造¹

The development of the zinc secondary battery using the organic/inorganic hybrid separator
(¹NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. ○Satoshi Ogawa,¹ Mitsuzo Nogami,¹

The problem of dendrite growth remains unresolved in secondary zinc batteries. In order to improve the cycle life of zinc-secondary batteries, we developed an organic/inorganic composite separator that exhibits an inhibitory effect on short circuits caused by zinc dendrite growth. This separator is designed to have a sufficient ionic conductivity as well as suppression properties for preventing a short circuit. To obtain these performances, inorganic particles and hydrophobic particles are utilized which provide no extra space and no extra electrolyte for dendrite growth. Additionally, this material exhibits a good ionic conductivity. It was also confirmed that the separator we developed provided the carbon-zinc hybrid capacitor with a long life. It was also found that the carbon-zinc hybrid capacitor systems are preferable for evaluating the cyclability of separators used for zinc secondary batteries because the system has a good reproducibility. Consequently, the cycle life using the organic/inorganic composite separator was more than 10 times longer than that of conventional microporous membranes.

Keywords : Zinc Battery, Dendrite, Separator, Hybrid Capacitor

リチウムイオン電池を中心に生活の様々な場面で蓄電池が用いられる中で、SDGs 目標の達成への機運から鉛蓄電池など従来型の蓄電池に対しても代替が求められるようになってきた。限定された用途でリチウムイオン電池に代替される検討が進んでいるものの、安全性確保の観点から煩雑な制御回路を付加しなければならず、従来の蓄電池とできるだけ近い形で入れ替えられる新規な水系蓄電池が求められている。

そのような背景の中、亜鉛を用いた二次電池開発が注目されている。亜鉛は、資源的に豊富であり、電気化学的な利用が簡便なためマンガン乾電池など一次電池負極として一般的に用いられてきた。従って、亜鉛を用いた電池を充電可能にすることができれば、既存のシステムとの整合性が高く、かつ資源や安全面において SDGs 要求を十分に満たせることが期待できる。

しかしながら、亜鉛の充電利用には課題があった。それは充電生成される亜鉛が、初期の形状には戻らず、対極へ向けて樹状析出してしまうことである。これによって、電池内部で短絡を引き起こしやすく、電池材料として古くから使われつつも、放電だけに特化した一次電池利用に留まっていたのである。

我々はそのような課題に対し、有機/無機ハイブリッド構造を利用した新規セパレータを開発し、電池の内部短絡を抑制できることを見出した。講演では、このセパレータを用いて検討した様々な亜鉛蓄電池に関する検討と、そこで見出したカーボン亜鉛ハイブリッド電池について紹介したい。

1) S. Ogawa, Y. Takazawa, H. Harada, M. Nogami, *Electrochemistry*. 2022, IN PRESS

高速電荷蓄積を目指したナノシートの配向制御

(信州大繊維¹・信州大先鋭材料研究所²) 杉本 渉^{1,2}

Vertically Aligned Nanosheet Electrodes for Fast Charge Storage (¹*Faculty of Textile Science and Engineering, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) Wataru Sugimoto^{1,2}

Nanosheet materials are promising electrode materials for various applications where high surface area is a determinant factor, for example electrochemical supercapacitors. However, the high aspect ratio of nanosheets may be disadvantageous in terms of mass transfer. Synthesis of porous nanosheet electrodes is thus vital to achieve high capacity at high rates. Vertical alignment of nanosheets can provide the necessary high surface area and the rapid diffusion of ions. A simple and scalable method to synthesize vertically aligned graphene and TiO₂ nanosheet electrodes will be presented and its high-rate performance as electrode materials for electrochemical energy storage will be briefly described.

Keywords : Nanosheet; Vertical alignment; Supercapacitors; Li-ion batteries; Porous electrodes

剥離ナノシートコロイドからナノシート薄膜電極を成膜する方法としては、キャストやスピコート法、ラングミュアプロジェクト法、交互積層法、電気泳動堆積法などがよく用いられる。いずれの成膜法でも支持体である基板に対してナノシートは平行に堆積するため、膜厚方向に対する物質移動はナノシートのアスペクト比に依存する。そのため、膜内の物質移動が実際の膜厚の数百～数千倍も長くなることもある。小型化ナノシートや穴あきナノシートの利用や、ナノシート間にピラーを導入するなど物質移動を促進する試みもなされている。我々は、ナノシートの積層形態を制御することで、物質移動を促進できなかいかと考え、ナノシートを垂直に配向させる手法を開発し、電極反応の高速化に成功した¹。

負に帯電したナノシートを含むコロイドに直流電場を印加すると、ナノシートは正極に電気泳動堆積される^{2,3}。この泳動堆積膜を風乾するとナノシートが基板に対して平行に堆積したナノシート膜が得られる。膜厚はコロイド濃度、泳動時間や電場により制御可能である、配向性を高い厚膜電極を成膜するのに適している。一方で、泳動浴から取り出しそのまま乾燥させるのではなく、凍結乾燥するとナノシートが基板に対して垂直に堆積した垂直配向ナノシート膜が得られる。ナノシートは電場に対して平行に泳動され、電極上に析出するので、凍結乾燥することで、ナノシートが基板に対して垂直配向を維持した膜が得られる。凍結時に形成された氷晶がテンプレートとなり、細孔を形成する。氷晶の大きさは凍結速度で決まり、細孔は数十 μm から数百 μm の範囲で制御できる。

例として、Fig. 1 に垂直配向酸化グラフェン電極の断面像を示す。酸化グラフェンナノシートコロイドを泳動浴とし、凍結乾燥後することで垂直配向酸化グラフェンナノシート電極が得られ、続いて水素還元し、還元型酸化グラフェンに変換する。こ

のような垂直配向膜を用いると拡散距離が膜厚と同程度になるため、高速電荷蓄積が可能になる。垂直配向ナノシートと水平配向ナノシートを比較すると、高走査速度での比静電容量維持率が圧倒的に高い。

Figure 2 に垂直配向グラフェンと水平配向グラフェン電極を用いて電気二重層キャパシタとしての蓄電能の性能を比較している。サイクリックボルタンメトリーの電位掃引速度が速い場合でも垂直配向ナノシート電極は低掃引速度での比静電容量と比べてあまり変化せず、急速な電荷蓄積が可能であることを示している。

なお、この成膜法は酸化グラフェンに限らず、コロイドナノシートであれば適用可能であり、例えば垂直配向 TiO_2 ナノシートにも適用でき、乾燥プロセスの制御により、水平配向、ランダム配向、垂直配向の $\text{TiO}_2(\text{B})$ 電極を創り分けることができる⁴。

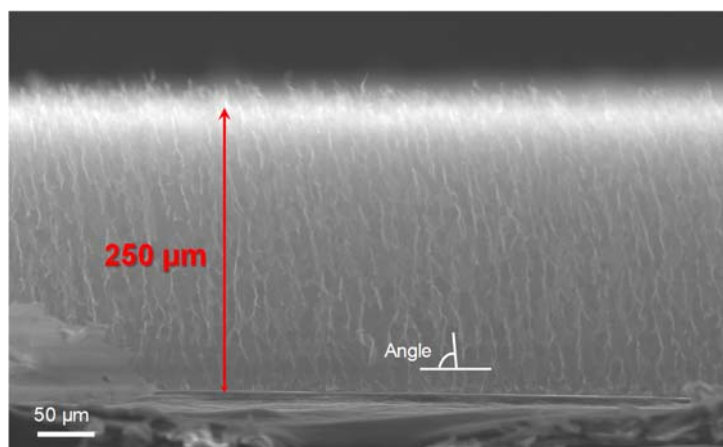


Figure 1. SEM image of graphene oxide film obtained by electrophoretic deposition and freeze-drying.

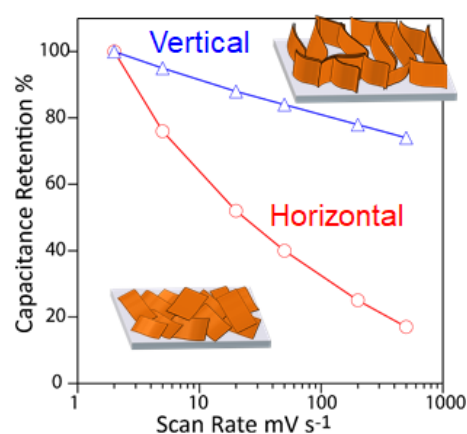


Figure 2. Retention of specific capacitance as a function of the scan rate of vertically and horizontally aligned reduced graphene oxide electrodes in 0.5 M H_2SO_4 .

- 1) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**(2), 1033 (2019).
- 2) W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3814 (2002).
- 3) W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A255 (2006).
- 4) T. Yoshida, D. Takimoto, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **88**(4), 305 (2020).

未来社会に向けた次世代キャパシタの開発

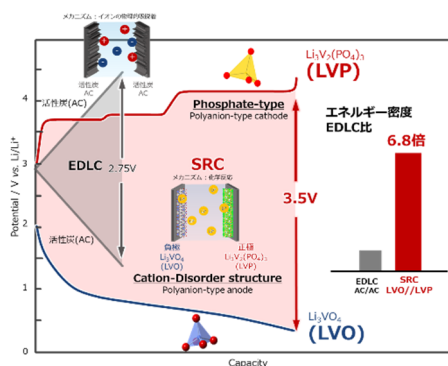
(日本ケミコン) 石本修一

Development of Next Generation Capacitors for Future Society (¹Basic Research Center, Nippon Chemi-Con Corp.) ○Shuichi Ishimoto,¹

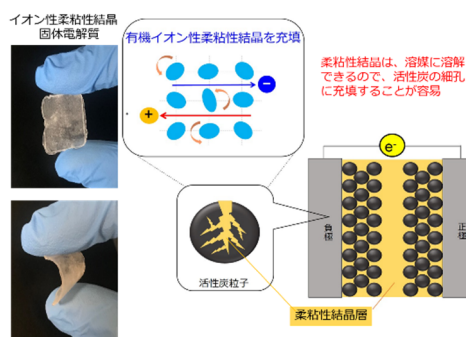
In order to achieve a sustainable and well-being future society, the energy storage devices should play an increasingly important role. Supercapacitors are one of the energy storage devices, which have excellent characteristics in terms of output performance and stability. They currently have been used in the applications such as current peak assistance and energy regeneration for construction equipment and automotive. As the next markets of supercapacitors in the future society, efficient renewable energy storage and power sources for IoT sensor nodes are especially expected because supercapacitors possess desirable characteristics in their applications. So, we have been working on development of next generation capacitors to meet their applications. In this presentation, we will introduce two types of our next generation capacitors, called Super Redox Capacitor with high energy density and Solid-State Supercapacitor with superior reliability, and discuss the future markets of supercapacitors.

Keywords : Energy Storage Device; Supercapacitor; High Power Density; Carbon-Neutral

豊かで持続可能な未来社会を実現するために、蓄電デバイスの役割は、近年ますます重要となってきた。蓄電デバイスの中で、スーパーキャパシタは、電池と比べて、出力性能や安定性の点で優れた特徴を持った蓄電デバイスであり、これまでに電流ピークアシストやエネルギー回生の用途において活用されてきた。これからのカーボンニュートラルや情報社会といった未来社会においてもスーパーキャパシタの活用される分野は広がっていくことが期待されている。特に再生可能エネルギーの蓄電やIoTにおけるセンシングノードの電源としての活用は、スーパーキャパシタの特徴に合った使い方であり、このようなアプリケーションに適用できるような次世代キャパシタの開発が求められている。本講演では、このような未来社会の用途に向けて当社で取り組んでいる2種類の次世代キャパシタである高エネルギー密度スーパーレドックスキャパシタと高信頼性固体型電気二重層キャパシタを紹介するとともに、未来社会でのキャパシタの可能性について議論する。



スーパーレドックスキャパシタ(SRC)



固体型電気二重層キャパシタ

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

[B301-1pm] Innovative rechargeable battery toward realizing carbon neutrality

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Masashi Okubo, Keigo Hoshina

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 2:50 PM B301 (Online Meeting)

[B301-1pm-01] Interfacial Ion Dynamics for Advanced All Solid State Batteries

○Yasutoshi Iriyama¹ (1. Nagoya Univ.)

1:00 PM - 1:50 PM

[B301-1pm-02] Development of Argyrodite Type Sulfide Solid Electrolytes and Materials for All-Solid-State Batteries.

○Tsukasa Takahashi¹, Yuki Nakayama¹, Daisuke Inoue¹ (1. Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B301-1pm-03] Materials design of solid ionic conductors toward the next-generation solid-state batteries

○Saneyuki Ohno¹ (1. Kyushu University)

2:20 PM - 2:50 PM

全固体電池の高性能化に向けた界面イオンダイナミクス

(名大院工) ○入山 恭寿

Interfacial Ion Dynamics for Advanced All Solid State Batteries

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Yasutoshi Iriyama

All-solid-state rechargeable lithium batteries (SSBs) have expected as a candidate for next-generation batteries. Formation of low-resistive electrode-solid electrolyte interface and its stabilization within wide operating voltages are indispensable to improve the battery performance. In this presentation, our research works in addition to recent research topics in “Interface IONCS” focusing on interface of SSBs will be introduced.

Keywords : all solid state battery, interface

カーボンニュートラルの実現に貢献する次世代蓄電池の一つとして、全固体リチウム二次電池 (SSB) が注目されている。最近ではバルク型 SSB を搭載した電気自動車が増え、積層セラミックコンデンサのプロセス技術を活用した積層型 SSB も開発されるなど、実用化の取り組みが加速している。SSB の更なる高性能化には、コア材料となる電極活物質の高容量化と高イオン伝導固体電解質の開発とともに、界面でのイオン移動抵抗の低減とその安定化が必要である。

全固体電池の高エネルギー密度化にむけて高容量な Li 金属負極の利用が期待されている。一方、固体電解質上で Li 金属の析出溶解を高電流密度で行う、あるいは析出溶解厚みを増やすと固体電解質が短絡するという問題点がある。この短絡要因には化学的・電氣的・機械的要因などの諸説があるが、LLZ の場合には Li 析出溶解に伴う界面での空隙形成とその後の電流集中が短絡トリガーになっていると考えられる。この空隙形成を緩和する手法として、演者らは LLZ 上で起こる Li 金属の析出・溶解反応が表面洗浄や高温 (~100 °C) での充放電反応が有効であることを見出している。25 °C での Li 析出溶解反応の安定化には依然課題が多いが、固体電解質の比表面積を増やして電流密度を低減し課題克服を目指す取り組みもある。

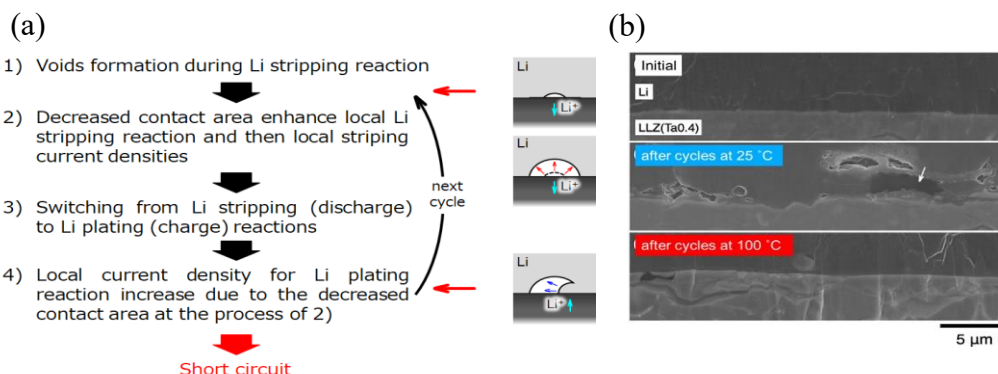


Fig. 1 (a) A plausible short-circuit process of LLZ. (b) Cross-sectional SEM image of Li/LLZ interface of pristine (top) and after Li plating-stripping reactions at 25 °C (middle) and 100 °C (bottom).

高エネルギー密度化に向けて、電池の作動電圧の向上も期待される。その際、固体電解質の電位窓と界面で起こる不定比性、空間電荷層形成の様相を明らかにすることは重要である。従来、固体電解質の電位窓は例えば CV を用いた電気化学的な評価を元に見積もられてきた。一方、計算科学による熱力学的安定性の観点からは、実験から予想される値より電位窓がかなり狭い可能性が指摘されている。この熱力学的安定性は分解生成物の生成を想定して見積もられているが、分解生成物の生成とは別に、準安定的な Li 組成変化が固体電解質の酸化還元を通じて生じるという指摘もある。実験的には、固体電解質の界面近傍で Li 濃度変化が生じることが EELS や ERD 法等を用いて確認されている。また、酸化還元とは異なり、空間電荷層が形成される材料が存在することも報告されており、用いる固体電解質の種類と電位に応じて界面の様相は変化すると考えられる。

硫化物系固体電解質は高いイオン伝導率を備えるとともに成形性にも優れ、加圧することで動作可能な SSB が構築できる。この硫化物系 SSB は車載用 SSB の第一世代に位置づけられているが、その次の候補の一つに酸化物系 SSB が挙げられている。酸化物系固体電解質のイオン伝導率は硫化物系に比べて現状では低い。また、一般に硬い材料であるため、硫化物系のように加圧するのみで動作する電池を構築することが難しい。従って、電池の大型化にも資する界面接合プロセスの開発も重要な課題である。更にその次の世代には、全固体フッ化物イオン二次電池などの革新型電池の開発も期待されている。新学術「蓄電固体界面科学」では、こうした“蓄電池の固体化”を支える界面イオンダイナミクスの基礎学理構築に向けた研究を進めている。領域で得られた成果のいくつかを当日の講演で紹介する。

謝辞

本発表の一部の内容は 19H05813、19H05814、19H05815、20H05288 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」、JST ALCA-SPRING の助成を受けて行ないました。関係各位にお礼申し上げます。

アルジロダイト型硫化物固体電解質を中心とした全固体電池用材料開発

(三井金属鉱業株式会社) ○高橋 司・中山 祐輝・井上 大輔

Development of Argyrodite Sulfide Solid Electrolytes and Materials for All-Solid-State Batteries (MITSUI MINING & SMELTING CO. LTD.,) ○Tsukasa Takahashi, Yuki Nakayama, Daisuke Inoue

We have been developing argyrodite-type sulfide solid electrolytes. Argyrodite-type sulfide solid electrolytes have many excellent properties, such as high ionic conductivity, electrochemical stability, and formability, and are expected to be the main electrolytes for next-generation all-solid-state batteries. This solid electrolyte is a crystalline solid electrolyte with a cubic argyrodite-type crystal structure. We have developed a high-performance electrolyte by optimizing the composition, crystal structure and powder properties.

In this presentation, we will discuss argyrodite type sulfide solid electrolytes. In this talk, I will explain the characteristics and potential of all-solid-state batteries using data from a prototype all-solid-state battery.

Keywords : All-Solid-State Battery; Solid Electrolyte; Sulfide; Argyrodite

地球温暖化抑制の観点から、世界的にカーボンニュートラルへ向けた活動が行われている。EV、ESS といった蓄電デバイスの進化は重要なポイントであり、次世代蓄電池の候補として全固体電池が有望視されている。様々な全固体電池が検討されているが、硫化物系の全固体電池は、イオン伝導率、成形性等のメリットから実用化に最も近い電池系として期待され、一部は実用化段階を迎えている。

我々はこれまでアルジロダイト型硫化物固体電解質に着目して開発を行ってきた。アルジロダイト型硫化物固体電解質は、高イオン伝導性や電気化学的な安定性、高成形性など多くの優れた性能を有し、次世代全固体電池の主要電解質として注目されている。本固体電解質は結晶性の固体電解質であり、我々は組成、構造、粉体特性の最適化により実用可能なレベルで高性能な固体電解質を開発した。

本講演ではアルジロダイト型硫化物固体電解質について説明すると共に、実際に作成した全固体電池のデータから全固体電池の特徴と可能性について説明する。

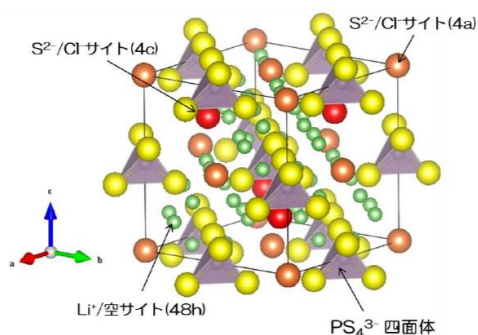


図 1. アルジロダイト型結晶構造

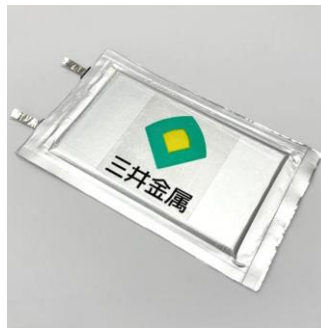


図 2. 全固体電池試作品

次世代固体電池へ向けたイオン伝導固体の設計と応用そして展望

(九大院工) ○大野 真之

Materials design of solid ionic conductors toward the next-generation solid-state batteries
(¹Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Saneyuki Ohno

Solid-state batteries are attracting attention as the next-generation energy storage devices that realize safety and high energy density. The first part of this talk will present the design strategies of ion-conducting inorganic solids.¹ As mobile ions travel through their lattice sites via a hopping conduction mechanism, any modification of the crystal structure of the material of interest greatly impacts the resulting ion transport.² In addition to this “static-lattice” effect, recent studies revealed that “lattice dynamics” contribute further changes in the ionic conductivity of inorganic superionic conductors. For instance, whereas the conventional oxides have high electrochemical stability, more polarizable sulfides tend to possess faster ion transport. Followed by a brief overview of materials design, challenges and perspectives of their applications toward the next-generation solid-state batteries will be discussed with a particular emphasis on the current issues in composite cathodes with a substantially high interfacial area density.^{3,4}

Keywords : Solid-state batteries, Solid electrolytes, Structure-composition-transport relationship, Li-ion conducting sulfides, sulfur cathodes

高いエネルギー密度と安全性を持つ次世代蓄電デバイスとして注目される全固体電池だが、その実現と更なる向上へ取り組むべき課題は数多く存在する。本講演の前半では、その要となる固体電解質の性能向上への取り組みを、最新の研究成果を基に紹介する¹。ホッピング伝導機構に依拠する固体中のイオン伝導は、ごく僅かな結晶構造や組成の変化によりその値を大きく変える²。また、例えば“硬い”酸化物材料と比較して“柔らかな”硫化物固体電解質が高いイオン伝導度を保持するように、結晶構造の静的な変化のみならず、その“動的な”変化も構造中のイオン輸送に大きく影響を与えることも明らかになってきている。後半では、次々世代型大容量複合正極の全固体化へ向けた取り組みに焦点を当てる。複合化に伴う界面濃度の上昇により、電解質の界面での劣化が電池性能へ及ぼす影響が顕在化する³。今後固体電解質に求められる特性や乗り越えるべき障壁、そしてその展望を議論する⁴。

- (1) Ohno, S.; Banik, A.; Dewald, G. F.; Kraft, M. A.; Krauskopf, T.; Minafra, N.; Till, P.; Weiss, M.; Zeier, W. G. Materials Design of Ionic Conductors for Solid State Batteries. *Prog. Energy* **2020**, 2 (2), 022001.
- (2) Ohno, S.; Helm, B.; Fuchs, T.; Dewald, G.; Kraft, M. A.; Culver, S. P.; Senyshyn, A.; Zeier, W. G. Further Evidence for Energy Landscape Flattening in the Superionic Argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_5\text{I}$ (M = Si, Ge, Sn). *Chem. Mater.* **2019**, 31 (13), 4936–4944.
- (3) Ohno, S.; Rosenbach, C.; Dewald, G. F.; Janek, J.; Zeier, W. G. Linking Solid Electrolyte Degradation to Charge Carrier Transport in the Thiophosphate-Based Composite Cathode toward Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31 (18), 2010620.
- (4) Ohno, S.; Zeier, W. G. Toward Practical Solid-State Lithium-Sulfur Batteries: Challenges and Perspectives. *Accounts Mater. Res.* **2021**, 2 (10), 869–880.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4am] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi
Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:10 AM B301 (Online Meeting)

[B301-4am-01] Innovations Brought about by Heat Exchange Technologies (Not Only Energy Conservation)

○Shimpei Saito¹, Soumei Baba¹, Naoki Takada¹, Satoshi Someya¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-4am-02] Development and application of microencapsulated phase change material for utilization of unused thermal energy

○Takahiro Nomura¹ (1. Hokkaido Univ.)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-4am-03] Energy conversion devices using 1D and 2D nanomaterials

○Shigeo Maruyama¹ (1. The University of Tokyo)

10:10 AM - 11:10 AM

省エネだけじゃない！熱交換促進がブレイクする革新技术

(産総研¹⁾ ○齋藤 慎平¹・馬場 宗明¹・高田 尚樹¹・染矢 聡¹

Innovations Brought about by Heat Exchange Technologies (Not Only Energy Conservation)

(¹Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) ○Shimpei Saito,¹ Soumei Baba,¹ Naoki Takada,¹ Satoshi Someya¹

In October 2020, the Japanese government declared a roadmap to carbon neutrality by 2050 raising the greenhouse gas (GHG) reduction target for 2030 to 46%. GHG reduction through energy conservation is inevitable in the fields of, e.g., chemical processes and electronic devices. Innovative *heat exchange technology* has the potential; there are high expectations for the *phase-change heat transfer* due to its outstanding performances. In this talk, we will first explain the issues that could be solved by such technologies. In addition, we will introduce several fundamental but key technologies, including temperature measurement of heat-transfer surfaces using phosphor particles¹⁾, droplet condensation and jumping on nano-fabricated solid surfaces²⁾, and meso-scale simulations of droplet motion on solid surfaces with heterogeneous wettability and textured structures³⁾ and boiling on a high-temperature body⁴⁾.

Keywords: Heat Transfer, Phase Change, Energy Conservation

2020年10月、日本政府は「2050年にカーボンニュートラルを目指す」というビジョンを宣言し、その10年後にあたる2030年度の温室効果ガス (GHG) 削減目標を、2013年度比で (26%から) 46%に引き上げた。従来より大量のCO₂を排出する化学プロセスや、EVシフト等による大幅な排出拡大が予想される電子デバイス分野では、省エネ化によるGHG削減は避けて通れない。これを達成する可能性を有するのが、革新的「熱交換技術」であり、気体⇄液体の相変化に伴う大量の潜熱輸送—相変化伝熱—に対する期待は大きい。本講演では、まず、上述のような相変化を用いた革新的な熱交換促進がブレイクし得る諸問題について、省エネの観点を中心として述べる。また、相変化伝熱の能動制御や現象理解深化のための基盤的要素技術として、燐光粒子¹⁾を用いた伝熱面の温度計測、微細加工固体面上の滴状凝縮や液滴跳躍²⁾、均一な濡れ性や凹凸構造を含む固体面状の液滴運動³⁾や高温体周りの沸騰⁴⁾に関するメソスケール数値流体解析といった、著者らの所属グループでの取り組みを中心に紹介する。

1) A comprehensive review of particle-based temperature (and velocity) measurement methods, including ones using phosphor particles, was presented. S. Someya *Meas. Sci. Technol.* **2021**, *32*, 042001.

2) Solid surfaces were nano-processed to control wettability, resulting in dropwise condensation and jumping droplets. S. Baba, K. Sawada, K. Tanaka, A. Okamoto, *Langmuir*, **2020**, *36*, 10033.

3) Droplet behavior on solid surface with heterogeneous wettability and textured structure was simulated with the phase-field model-based method. N. Takada, J. Matsumoto, S. Matsumoto, K. Kurihara, *J. Comput. Sci.* **2016**, *17*, 315.

4) Direct numerical simulations of boiling heat-transfer on a cylindrical body was performed using the lattice Boltzmann method. S. Saito, A. De Rosis, L.L. Fei, K.H. Luo, K. Ebihara, A. Kaneko, Y. Abe, *Phys. Fluids* **2021**, *33*, 023307.

未利用熱エネルギー活用のための相変化マイクロカプセルの開発と応用

(北大¹⁾) ○能村貴宏¹

Development and Application of Microencapsulated Phase Change Material for Utilization of Unused Thermal Energy (¹Hokkaido University) ○Takahiro Nomura,¹

Expectations for thermal energy storage technology are “re”rising toward the mass installing variable renewable energy and the further progress of energy-saving technology. Latent heat storage, which utilizes the solid-liquid phase change latent heat of a phase change material (PCM), is attracting attention due to its high heat storage density and a constant phase change temperature. Our research group is studying core-shell type microencapsulated PCM (MEPCM) which is composed of metallic PCM with middle-high temperature melting point as the core and Al₂O₃ as the shell. MEPCM using Al based alloy as a raw material has better thermal energy storage performance than that of molten salt PCM which is typical PCM for middle-high temperature applications, and over 3000 cycles durability¹⁾. In addition, MEPCM can be expected to have the similar versatility as solid sensible heat storage materials widely used in industry. In this presentation, the development status of medium-high temperature MEPCMs and its application development.

Keywords : Thermal Energy Storage; Latent Heat; Industrial Waste Heat; Renewable Energy; Microcapsule

変動性再生可能エネルギーの大量導入や更なる省エネルギー技術の進展に向けて、蓄熱技術への期待が改めて高まっている。相変化物質 (Phase Change Material : PCM) の固液相変化潜熱を利用する潜熱蓄熱技術は、高い蓄熱密度と一定温度での熱供給、熱制御が可能な点で有望視されている。筆者らは、中高温領域で作動する金属系 PCM をコア、主に Al₂O₃ をシェルとするコア-シェル型の相変化マイクロカプセル (MicroEncapsulated PCM: PCM) の開発を検討してきた。Al 系合金を原料として作製した MEPCM は、中高温用 PCM として典型的な熔融塩系 PCM よりも優れた蓄熱性能を持ち、かつ 3000 cycle 以上の耐久性が確認されている¹⁾。また、MEPCM はセラミックス粒子同様に取り扱えるため、産業において広く使われている固体顕熱蓄熱材同様の汎用性が期待できる。本発表では、中高温領域の熱利用をターゲットとした MEPCM の開発状況とその応用展開について報告する。

1) N. Sheng, C. Zhu, G. Saito, T. Hiraki, M. Haga, Y. Hasegawa, H. Sakai, T. Akiyama, T. Nomura. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 18143-18153.

1次元・2次元ナノ材料を活用したエネルギー変換デバイス

(東大院工) ○丸山 茂夫

Energy conversion devices using 1D and 2D nanomaterials (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Shigeo Maruyama

One-dimensional nanomaterials, such as single-walled carbon nanotubes¹, and two-dimensional nanomaterials, such as graphene and transition-metal dichalcogenides, are being used in innovative energy conversion devices, such as next-generation solar cells² and thermoelectric conversion devices³. We will discuss the potential of low-dimensional nanomaterials for next-generation energy conversion devices.

Keywords : Carbon Nanotubes; 2D Materials; Solar Cells; Thermoelectric Materials

単層カーボンナノチューブ¹などの1次元ナノ材料やグラフェン・遷移金属ダイカルコゲナイドなどの2次元ナノ材料が次世代の太陽電池²や熱電変換デバイス³などのエネルギー変換デバイスにおいて独創的な活用をされるようになってきている。低次元のナノ材料ならではの次世代エネルギー変換デバイスの可能性について議論する。1990年代から今世紀にかけて、フラーレン、カーボンナノチューブとグラフェンが炭素のナノ構造として盛んに研究されてきた (Fig. 1)。 π 電子系は、フラーレンで0次元、カーボンナノチューブで1次元、グラフェンでは2次元となる。さらに、2次元物質については、グラフェンに続いて窒化ホウ素(hBN)や遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)などの原子層物質の探求が進んできている。これらの低次元材料に特有な集合構造、電子状態、熱電特性や輸送特性に着目して、革新的な太陽電池²や熱電変換デバイス³の提案が進んでいる。

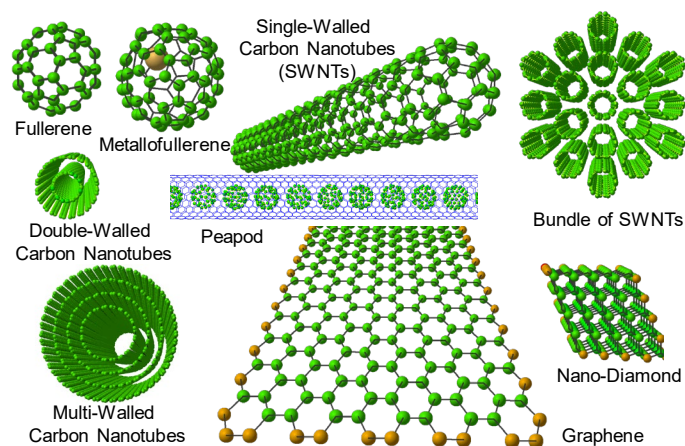


Fig. 1: Structure of nano-carbon materials

- 1) Y. Li, S. Maruyama (ed.), *Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation, Property and Application*, Topics in Current Chemistry Collections, Springer **2019**.
- 2) I. Jeon, R. Xiang, A. Shawky, Y. Matsuo, S. Maruyama, *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1801312.
- 3) J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, C. Cho, J. C. Grunlan, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1704386.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

[B301-4pm] Innovative technologies for the effective use of unused heat energy for the development of a low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Nagatoshi Koumura, Eiji Hosono, Atsushi Yamamoto, Hideto Kuramochi

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:10 PM B301 (Online Meeting)

[B301-4pm-01] Seebeck effect 201st anniversary-thermoelectric conversion, past and future-

○Katsushi Fukuda¹ (1. KELK Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM

[B301-4pm-02] Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials

○Takao Ishida¹ (1. AIST)

2:00 PM - 2:30 PM

[B301-4pm-03] Expectation and challenges for thermoelectric generation

○Hiroyasu Kojima¹ (1. AISIN CORPORATION)

2:30 PM - 3:00 PM

ゼーベック効果 201 周年—熱電変換・これまでとこれから—

(株式会社 KELK) ○福田 克史

Seebeck effect 201st anniversary-thermoelectric conversion, past and future-
(KELK Ltd.) ○Katsushi Fukuda

2022 is the 201st anniversary of the discovery of the Seebeck effect, a phenomenon in which the temperature difference of an object is directly converted into voltage, and the name of the Seebeck effect comes from Thomas Seebeck, the discoverer of this phenomenon. However, Seebeck himself argued for the rest of his life that this phenomenon was directly generated by applying a temperature difference between two substances in a closed circuit. Recently, before the discovery of Seebeck, a letter was found suggesting that Volta, famous for Voltaic batteries, discovered the Seebeck effect, and Seebeck was not the first discoverer of this phenomenon, nor was he able to understand it correctly. However, Seebeck's experiment was a very detailed experiment, and it is his credit to spread this phenomenon to the world.

In this lecture, I would like to look back on the "past" of thermoelectric conversion including the Seebeck effect and the Perche effect 200 years after the discovery and look at the "future".
Keywords : Seebeck effect, thermoelectric generation, thermoelectric cooling

2022 年は物体の温度差が電圧に直接変換される現象であるゼーベック効果発見 201 周年であり、ゼーベック効果の名の由来はこの現象の発見者である Thomas Seebeck に由来する。しかしながら Seebeck 自身はこの現象を二つの物質から閉回路で二つの物質に温度差を与えることにより直接的に磁場が発生すると終生主張していた。最近ではゼーベックの発見以前にボルタの電池で有名な Volta がゼーベック効果の発見を示唆する手紙も見つかっており、Seebeck はこの現象の最初の発見者でもなく、また正しく理解もできなかった人物ということになる。しかしながら Seebeck の実験は大変綿密な実験でこの現象を世に広めたのは、彼の功績であろう。

本講演では、発見から 201 年のゼーベック効果およびペルチェ効果を含めた熱電変換のこれまで”を振り返り、”これから”について展望したい。

- 1) Seebeck T. J.: Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, **265** (1822).
- 2) Alessandro Volta: Annali di Chimica e Storia Naturale , 5 **132** (1794)
- 3) 福田克史: 日本熱電学会誌 **18**, 1, 12 (2021)

有機系熱電材料の現状と今後の展開

(産総研ゼロエミッション国際共同研究センター) ○石田 敬雄

Current Status and Future Prospect of Organic Thermoelectric Materials (Global Zero-emission Research Center-AIST) ○Takao Ishida

Keywords : Thermoelectric Conversion; Conducting Polymer; Unused Heat

1. はじめに

導電性高分子やカーボンナノチューブ (CNT) が新規な熱電材料として注目を浴びてから 10 年ほどの時間が経過した。無機の熱電材料と比較して炭素など軽元素主体でかつ焼結を使わず、低温プロセスで塗るだけで素子形成まで可能となるところに有機系材料の利点がある。今回の講演では特に導電性高分子を中心にした有機系熱電材料の現状について話をしたい。

2. 有機熱電材料の性能向上の歴史

熱電材料の性能は、温度差 1 K 当たりの熱起電力であるゼーベック係数(S)、材料の導電率(σ)、熱伝導率(κ)を組み合わせた次の式で表される。

$$PF=S^2\sigma \quad (1)$$

$$ZT=S^2\sigma T/\kappa \quad (2)$$

(1)はパワーファクター(PF) と呼ばれ、温度差 1 K あたりの発電量であり、(2)は無次元性能指数 (ZT) と呼ぶ。ZT もしくは Z が大きくなるほど熱電変換性能は大きくなる。2007 年に戸嶋らが導電性高分子 poly(phenylene vinylene) で $ZT \sim 0.1$ を報告したのが[1]導電性高分子が室温近傍での熱電材料として使える可能性を示した最初のデータといえよう。それ以降、徐々に導電性高分子熱電に多くの研究者が参入してきた。有機高分子の中でも比較的高い熱電性能が報告されているのは poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) などの PEDOT 系材料である。2011 年にスウェーデンから PEDOT:(トルエンスルホン酸塩 tos と略す)で、 $324 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ という高い PF が報告された[2]。筆者らは PEDOT/PSS が高い吸湿性を持つことに着眼し、膜中に十分な水分を供給した場合に PEDOT/PSS の導電性を損なうことなくゼーベック係数が高くなることを確認した[3]。90%以上の高湿度環境ではゼーベック係数が最大 $65 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $PF \sim 355 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ という当時としては有機系材料としては高い熱電性能となった。

PEDOT 系材料に関してはさらに材料性能が向上し、2021 年にはダイコートによって得られた高結晶化・高導電性の PEDOT/PSS で $7000 \text{ S}/\text{cm}$ の高導電率によって $PF \sim 800 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ を超えるレベルまで来ている[4]。さらに導電性が高い poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene (PBTTT) 系ではダイコート法と適

切なキャリアドーピングによって、導電性高分子単独としては驚異的な $2000 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ を超える PF が報告された[5]。

3. 導電性高分子による熱電モジュール作製

有機系材料による熱電モジュールの作製・評価も進んできた。10 年前に比べて性能もかなり上がってきており、大規模発電用途にはまだ難しいものの、熱流センサーや IoT センサー用電源には十分なりえる可能性が示されつつある。例えば産総研では小型フィン型モジュールで 50K の温度差で $24 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ($0.24 \text{ W}/\text{m}^2$) の出力密度を達成した[6]。現在その性能はさらに向上しており、無線発信も可能なレベルに達し、IoT センサー用電源としての可能性は示せた[7]。しかし現段階では有機系材料のモジュールの発電能力を考えると無機熱電モジュールにはまだはるかに及ばない。例えばビスマステルル系材料を使った無機熱電モジュールで 100°C 以下の熱を使い、温度差 91°C という条件で発電させた場合には $820 \text{ W}/\text{m}^2$ の発電能力が得られている[8]。有機系熱電モジュールの性能が無機系に比べて低い理由として、材料性能でなく、有機系材料と電極材料との界面抵抗が無機材料のそれに比べて非常に高いことが考えられる。よって有機系熱電変換の研究においてもモジュール化を目指した上での電極材料の選択や界面抵抗を下げる研究が進むことが必要であろう。

参考文献

1. Y. Hiroshige, M. Ookawa and N. Toshima Synth. Met. 157 467(2007).
2. O. Bubnova et al., Nat. Mater. **10** (2011) 429.
3. Q. Wei, et al., Appl. Phys. Exp **7**, 031601 (2014)
4. A. C. Hinckley et al., Adv. Electron. Mat. **7** 2001190(2021).
5. V. Vijayakumar et al., Adv. Energy. Mat. **9** 1900266 (2019).
6. M. Mukaida, Q. Wei and T. Ishida Synthetic Metals **225**, 64 (2017).
7. M. Mukaida, K. Kirihaara, Q. Wei ACS Appl. Energy Mater. **2**, 6973 (2019).
8. パナソニック社プレスリリース
<https://news.panasonic.com/jp/press/data/2014/04/jn140415-5/jn140415-5.html>

熱電発電の展望と課題

(株式会社アイシン) 小島宏康

Expectation and challenges for thermoelectric generation
(AISIN CORPORATION) ○Hiroyasu Kojima

Thermoelectric generation is a physical phenomenon (Seebeck effect) discovered 200 years ago, and has been developed with repeated ups and downs in history. In the old days, it was used as a power source for munitions communication equipment (1940s). For the space industry, it was installed in Pioneer 10,11 (1972) and Voyager (1977) and continues to communicate even now. Since then, no new needs have been proposed, but in recent years, with the spread of AI and IoT, thermoelectric generation has been attracting attention as an energy harvesting method for sensor power sources, and as a means of effectively utilizing waste heat for carbon neutral, which is an international trend. It is regaining attention as a means of effectively utilizing waste heat. However, there are many problems in practical application such as low power generation efficiency, toxicity and rarity of materials, and it cannot be said that a large market has been formed.

In the presentation, we will introduce the expectation and challenges for thermoelectric generation

Keywords : Thermoelectric generator

熱電発電は 200 年前に発見された物理現象（ゼーベック効果）であり、歴史上盛衰を繰り返しながら開発されてきた。古くは軍需向け通信機用電源として活用され（1940 年代）、宇宙産業向けではパイオニア 10 号,11 号（1972）やボイジャー（1977）に搭載され現在までも通信を継続している。その後は新たなニーズの提案はされてこなかったが、近年は AI・IoT の普及の中で、熱電発電はエナジーハーベストとしてセンサ向け電源に、また、国際的な大きな流れであるカーボンニュートラルへの取り組みの中で排熱の有効活用的手段として再注目されている。しかしながら、実用化には低い発電効率、使用材料に毒性や希少性を有するなど課題も多く、大きな市場形成を担っているとは言い難い。

本講演では熱電発電の展望と課題について紹介する。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart chemistry for future medical and life science

[B303-1am] Smart chemistry for future medical and life science

Chair, Symposium organizer: Atsushi Sugasaki, Akira Chiba, Takeshi Nagasaki, Masaru Tanaka

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-1am-01] Decellularized/inactivated tissue in regenerative therapy: the way for clinical trials

○Tetsuji Yamaoka¹ (1. National Cerebral and Cardiovascular Center Research Institute)

9:05 AM - 9:55 AM

[B303-1am-02] Biomedical applications of hydrogel with precisely controlled structure

○Takamasa Sakai¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:55 AM - 10:25 AM

[B303-1am-03] Antithrombogenic polymer "SEC ONE SURFACE_{TM}" and its application on medical devices

○Yuta Kawakatsu¹, Koryu Den², Atsushi Iwai², Shohei Nakayama², Tomoya Ohashi³, Fumihiko Kajii³ (1. TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Department, 2. TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Development Center, 3. TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Production Center)

10:35 AM - 11:05 AM

[B303-1am-04] Research on skin irritation by high concentration ethanol and mitigating agents

○Masao Hara¹, Rina Hattori¹, Kei Sato¹, Shunsuke Sakurai¹, Misaki Ishida¹, Yumiko Yamawaki², Yuri Okano², Hitoshi Masaki² (1. NOF Corporation, 2. CIEL Corporation)

11:05 AM - 11:35 AM

脱細胞化/殺細胞化組織をスキャホールドとする再生医療の臨床化

(国循研究センター) 山岡 哲二

Decellularized/inactivated tissue in regenerative therapy: the way for clinical trials
(National Cerebral and Cardiovascular Center Research Institute) ○Tetsuji Yamaoka

Acellular biological scaffolds made of human or animal tissues have been attracting attentions as biological scaffolds in regenerative medicine. We have been studying high hydrostatic pressure (HHP) to treat cells and/or tissues. We decellularized or killed (inactivated) cells in the tissue at 1000 or 200MPa, respectively for the purpose of two major regenerative medicine applications. First, we have been developing ostrich carotid artery-derived acellular vascular grafts with very thin inner diameter of 2mm and length of 30cm and evaluated in large animals. Another application is to treat giant congenital melanocytic nevi (GCMN). GCMN is light brown to black patch or plaque that appears at birth which has the risk to result in malignant melanoma. We newly developed clinically-applicable HHP instrument, treated the GCMN tissue extracorporeally to kill the nevus cells, and assess if the treated skin tissue can be used as the autologous transplantable epidermal substitute.

Keywords : *High Pressure, Acellular Scaffold, Small-diameter Blood vessel, Nevus*

組織工学（再生医療）の一要素であるスキャホールドとして、動物や人の組織から細胞成分を除去して作製される脱細胞化組織が提案されている。生体吸収性合成高分子製スキャホールドと同様に生体吸収性であるが分解のメカニズムや速度は異なる。また、「細胞外マトリックスに類似しているからスキャホールドして優れている」というような表記も散見されるが、具体的な対象が特定されておらず曖昧で誤解を生じる表現なので望ましくない。スキャホールドとしての機能を特定して議論すべきである。我々は、一般的な界面活性剤による脱細胞化法では無く、超高静水圧処理を一過程とする脱細胞化異種脱細胞化法を採用し、この手法が組織の変化に与える影響検討するとともに、そのスキャホールドとしての真の機能を、できるだけ適応部位に近い *in vivo* 環境で評価してきた結果、国内外で開存報告が無い臨床的意義を有する内径 2mm の脱細胞化血管の開存化に成功したので報告する。さらに、高静水圧処理で細胞を確実に殺滅化させられる条件を見だし、この条件にもとづいて、腫瘍に対する新しい腫瘍治療法を確立した。すなわち、腫瘍組織を摘出して体外で加圧することで全ての細胞を殺滅（殺細胞化）し、その組織を自己由来殺細胞化スキャホールドとして患者に再移植するという新治療法の非臨床 POC を確立した。京都大学形成外科森本尚樹教授とともにその医師主導治験を開始したので報告する。

- 1) Tissue-engineered submillimeter-diameter vascular grafts for free flap survival in rat model. H. Yamanaka, T. Yamaoka, et al., *Biomaterials*, **2018**, 179 156-163
- 2) Complete cell killing by applying high hydrostatic pressure for acellular vascular graft preparation, A. Mahara, N. Morimoto, T. Sakuma, T. Fujisato, and T. Yamaoka, **2014**, *Biomed Res Int*, 379607
- 3) An Exploratory Clinical Trial of a Novel Treatment for Giant Congenital Melanocytic Nevi Combining Inactivated Autologous Nevus Tissue by High Hydrostatic Pressure and a Cultured Epidermal Autograft: Study Protocol. N. Morimoto et al, **2016**, *JMIR Res Protoc*, 5(3) e162

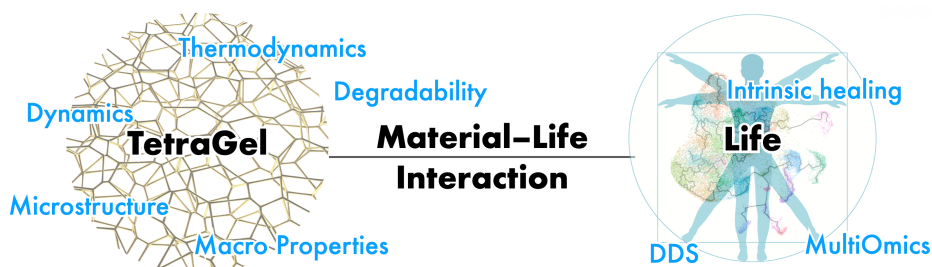
Biomedical applications of hydrogel with precisely controlled structure

(¹Graduate School of Engineering, University of Tokyo) ○Takamasa Sakai¹

Keywords: Hydrogels; Tetra-PEG gel; Elastic modulus; Osmotic pressure; Tendon fracture

Hydrogel is a material in which the polymeric network is swollen with a large amount of water. It is possible to exchange substances with the surrounding environment through the water. Because their composition and properties are similar to biological soft tissue, hydrogels are helpful as biomaterials. When used as biomaterials, hydrogels deteriorate in vivo due to various factors and dissolve with swelling. The swelling pressure of hydrogels is defined as the difference between the osmotic pressure that drives the swelling, and the elastic pressure that resists the swelling. Therefore, it is essential to understand and control the elastic and osmotic pressures of hydrogels.

The various physical properties of polymer gels were extrapolated from those of the single polymer chains, polymer solutions, and rubbers. However, our recent research has revealed that the existing theories cannot explain the elastic and osmotic pressures, which are elementary properties of polymer gels. In the presentation, we first discuss the elastic and osmotic pressures, and will introduce hydrogels for hemostat and anti-adhesion agent.

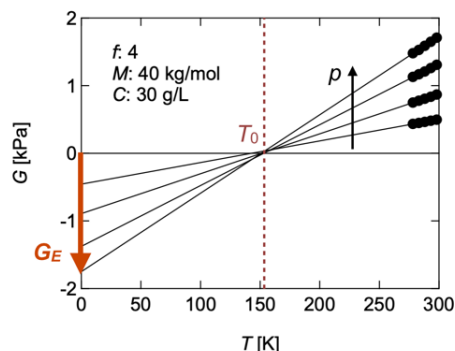


Elastic modulus of Polymer Gels [1]

Materials consisting of a polymeric network structure, such as rubbers and polymer gels, are soft and stretch well. The entropy force explains the elastic property based on the second law of thermodynamics. To confirm this experimentally, we can measure the shear modulus's (G) temperature dependence. Using the relation $G_S = T\partial G/\partial T$, we can separate G into $G = G_S + G_E$, the entropy contribution G_S and the energy contribution G_E . For rubber, experiments have confirmed that $G \approx G_S$ and theories describing rubber elasticity have been developed, focusing only on entropy elasticity (G_S).

On the other hand, the theory of rubber elasticity has been conventionally ($G \approx G_S$) used without any experimental verification for polymer gels, which are rubber swollen by solvents. However, our recent study revealed a non-negligible negative G_E in polymer gels (G -axis intercept of an extrapolated straight line in Fig. 1). This study investigated the physical laws governing the negative G_E using various samples with systematically modulated microscopic structural parameters (prepolymer binding ratio p , branching number f , molar mass M , and concentration C) to elucidate its origin.

We measured the T -dependence of G for all samples and found that the extrapolated line passes through a point (T_0) on the T -axis, independent of p (Figure 1). Thus, the elastic modulus can be written as $G = a(T - T_0)$, where the first and second terms represent the entropy contribution G_S and the energy contribution G_E , respectively. When the C^* specified by f and M was appropriately chosen and normalized, C -dependence of T_0 , which governs the energy elasticity, fell on one master curve. This suggests that T_0 is a universal function of C/C^* . Analysis of the C/C^* dependence of T_0 indicates that the physical origin of the energy elasticity is most likely the interaction of the polymer chain with the solvent.

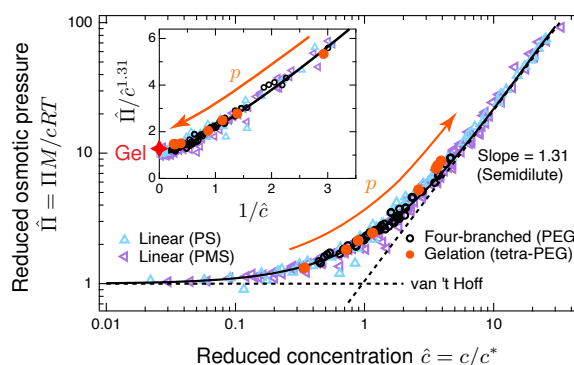


Osmotic Pressure of Polymer Gels [2]

A standard theory and experiments show that the osmotic pressure of a linear polymer solution in a good solvent is described by a universal equation of state $\hat{\Pi} = f(\hat{c})$ (solid black line in Fig. 2), independent of the length of the polymer chains and the type of solvent. Here, $\hat{c} = c/c^*$ is a dimensionless quantity in which the polymer concentration c is normalized by the overlapping concentration c^* , and $\hat{\Pi} = \Pi M/(cRT)$ is a dimensionless quantity in which the osmotic pressure Π is normalized by the molar mass M of the polymer, the gas constant R , and the absolute temperature T . In the semi-dilute region where polymer chains penetrate each other, the osmotic pressure approaches asymptotically to the scaling law:

$$\hat{\Pi} = f(\hat{c}) = K\hat{c}^{1/(3\nu-1)} \quad (\text{for } \hat{c} \gg 1) \quad (1)$$

, where $K \simeq 1.1$ and $\nu \simeq 0.588$ is the excluded volume index giving $1/(3\nu-1) = 1.31$. In this study, we measured the osmotic pressure during the gelation process, from the sol state to the gel state, as the end reaction of the polymer chain progresses. It was found that the osmotic pressure can be described by the universal equation of state (1) for linear polymer solutions, even though the polymers form large clusters and a polymer network as the end reaction progresses.



- 1) Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U. Chung, and T. Sakai, *Physical Review X* **2021**, 11, 11045.
- 2) T. Yasuda, N. Sakumichi, U. Chung, T. Sakai, *Physical Review Letters* **2020**, 125, 267801.

合成系コーティング材料「セックワン®」の医療機器への応用

(¹東洋紡株式会社 医療機器事業部、²東洋紡株式会社 医療機器開発センター、³東洋紡株式会社 医療機器製造センター) ○川勝 雄太¹、田 光龍²、岩井 敦史²、中山 翔平²、大橋智哉³、梶井 文彦³

Antithrombogenic polymer "SEC ONE SURFACE™" and its application on medical devices
(¹TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Department, ²TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Development Center, ³TOYOBO CO., LTD. Medical Equipment & Devices Production Center) ○Yuta Kawakatsu¹, Koryu Den², Atsushi Iwai², Shohei Nakayama², Tomoya Ohashi³, Fumihiko Kajii³

SEC ONE SURFACE™ is a terpolymer which has Hydrophilic, Hydrophobic and Water repellent groups and also colorless viscous liquid. The three units, Hydrophilic, Hydrophobic and Water repellent units on its side chains contribute not only to prevent foreign body recognitions when contact with blood but also its antithrombogenicities.

Platelet adhesion test and Blood clot formation test were conducted to confirm the antithrombogenicities on SEC ONE SURFACE™. As shown in Figure 1 as Platelet adhesion test, the platelet adhesion was suppressed on coated surface. Then, the blood clot formation was prevented on coated surface as presented in Figure 2 as blood clot formation test.

Keywords : Antithrombogenic; Hydrophilic; Hydrophobic; Water repellent

セックワン® は親水基、疎水性基、撥水性基からなる三元共重合体であって無色透明な粘性液体である。ポリマーの側鎖に「親水性」、「疎水性」、「撥水性」の3成分を有することにより、血液が異物に接触する際に発生する反応を抑制することができ、抗血栓性を発揮する。

セックワン®の抗血栓性を確認するため血小板粘着評価及び血液接触評価を実施した。血小板粘着評価において、図1のように材料表面における血小板の粘着が抑制された。また、血液接触評価において図2のように血栓形成が抑制された。

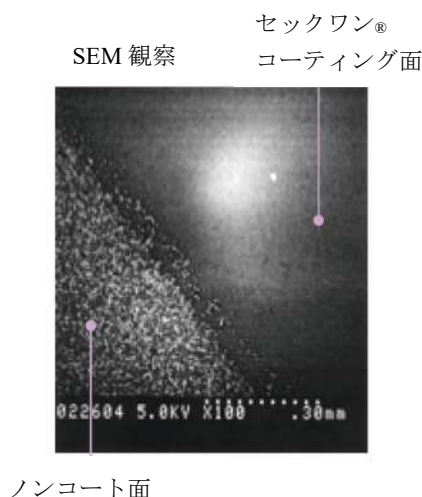


図1 血小板粘着評価結果

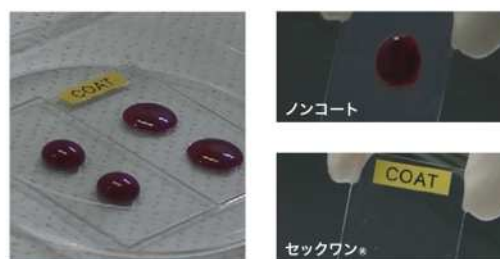


図2 血液接触評価結果

高濃度エタノールの皮膚刺激性とその緩和剤に関する研究

(日油株式会社¹・株式会社 CIEL²) ○原 真佐夫¹・服部 莉奈¹・佐藤 圭¹・櫻井 俊輔¹・石田 実咲¹・山脇 裕美子²・岡野 由利²・正木 仁²

Research on skin irritation by high concentration ethanol and mitigating agents (¹NOF Corporation, ²CIEL Corporation) ○Masao Hara,¹ Rina Hattori,¹ Kei Sato,¹ Shunsuke Sakurai,¹ Misaki Ishida,¹ Yumiko Yamawaki,² Yuri Okano,² Hitoshi Masaki²

The global COVID-19 infection has increased the opportunities for hand sanitizer with high concentration ethanol. Although the sanitizer is effective in inactivating the envelope virus, the frequent use cause a higher risk of skin irritation.

In order to estimate the irritating potential of high concentration ethanol on skin, we established an evaluation system using a secretion of proinflammatory cytokine in a reconstructed human epidermal model. In the presentation, we will report on the irritation caused by high concentration ethanol and the effects of mitigating agents using this evaluation system.

Keywords : high concentration ethanol; hand disinfection; hand sanitizer; skin protection; MPC polymer

COVID-19 の感染拡大により、エタノール製剤による手指消毒の頻度が増加している。該製剤は、エンベロープウイルス不活化には有効である。しかしながら、該製剤を頻回使用した場合は皮膚を刺激し、肌荒れを発症させる。

そこで、再生皮膚モデルの炎症性サイトカイン分泌を利用したエタノールの皮膚刺激性を予測するための評価系を確立した。発表では、本評価系を用いたエタノールの皮膚刺激性とその緩和剤の効果を報告する。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart chemistry for future medical and life science

[B303-1pm] Smart chemistry for future medical and life science

Chair, Symposium organizer: Atsushi Sugasaki, Akira Chiba, Takeshi Nagasaki, Masaru Tanaka

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-1pm-01] *Post-antibody drugs*: Generation of a novel class of drug modalities based on molecular-targeting helix-loop-helix (HLH) peptides

○Ikkuo Fujii¹ (1. Osaka Prefecture University)

1:00 PM - 1:50 PM

[B303-1pm-02] Metabolism-Based Production of Cardiomyocytes from Human Pluripotent Stem Cells for Cardiac Regenerative Therapy

○Shugo Tohyama¹ (1. Keio University School of Medicine)

1:50 PM - 2:20 PM

[B303-1pm-03] Towards the industrialisation of regenerative medicine through cell fibre technology

○Hidetoshi Hoshiya¹ (1. CellFiber Co., Ltd.)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-1pm-04] Understanding In-body molecular communication networks for future medicine

○Tadashi Nakano¹ (1. Osaka City University)

3:00 PM - 3:30 PM

ポスト抗体医薬： Helix-loop-helix (HLH)を土台分子した新しい創薬モダリティー

(大阪府大院・理) ○藤井 郁雄

Post-antibody drugs: Generation of a novel class of drug modalities based on molecular-targeting helix-loop-helix (HLH) peptides

(Department of Biological Science, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University)

○ Ikuo Fujii

Antibodies are indisputably the most successful reagents in molecular-targeting therapy. However, use of antibodies has been limited due to the biophysical properties and the cost to manufacture. To enable new applications where antibodies show some limitations, we have developed an alternative-binding molecule with non-immunoglobulin domain. The molecule is a helix-loop-helix (HLH) peptide, which is stable against enzyme degradations *in vivo* and is too small to show immunogenicity. Here, we introduce our HLH molecular-targeting peptides, termed “*microAntibodies*”, that show antibody-like functions, high affinity and high specificity for the targeted proteins.

Keywords : *Molecular-targeting Drug; Peptide; Directed Evolution; Drug Modality; Mid-size Molecule*

現在、タンパク質相互作用に対する分子標的ツールとして抗体が注目されており、また分子標的医薬品としても汎用されるようになってきている。しかし、抗体（抗体医薬）には、以下のような問題点が指摘されている。①細胞内の疾患関連タンパク質をターゲットとすることができない。②ヒト化等が必要である。③生産に膨大なコストを必要とする。その結果として薬剤治療費が高騰し社会問題になっている。これらの問題点は全て、抗体の基本構造に起因するものである。そこで、イムノグロブリン構造を利用せず、目的の標的タンパク質に対して特異的に結合する抗体様物質の開発研究が始まっている。演者らは、抗体様物質として、ヘリックス・ループ・ヘリックス (HLH) 構造をもつペプチドの開発を行っている。この分子標的 HLH ペプチドは、天然アミノ酸からなる比較的小さなペプチド（分子量：4,000）であるにもかかわらず s 抗体と同等の結合活性（ K_d : 数 nM 以下）と安定性（血清中半減期：14 日以上）を持ち、免疫システムに対して寛容であり抗原性を示さない。これらのことから、上記の抗体（抗体医薬）の問題点を一挙に解決し、抗体に代わる新しい分子標的物質として期待される。そこで、この分子標的 HLH ペプチドとそれに関わる基盤技術を開発し、新しい創薬モダリティーの確立を目指している。本講演では、作用メカニズムの異なる 3 つの分子標的 HLH ペプチド（1. 分子標的ペプチド, 2. 分子標的ペプチド-CPP 複合体, 3. 分子標的 HLH ペプチド-薬物複合体 PDC）について紹介し、分子標的 HLH ペプチドの設計およびその生物機能について議論する。

代謝機構に基づく心筋細胞の大量製造と再生医療への応用

(慶大医¹) 遠山 周吾¹

Metabolism-Based Production of Cardiomyocytes from Human iPSCs for Regenerative Therapy

(¹Keio University School of Medicine) Shugo Tohyama¹

Cardiac regenerative therapy using human induced pluripotent stem cells (hiPSCs) is a potentially promising strategy for patients with heart failure, but the inability to eliminate residual hiPSCs and generate a massive amount of purified hiPSC-derived cardiomyocytes (hiPSC-CMs) has been a barrier to realizing this potential.

We previously developed an innovative method for efficiently eliminating residual undifferentiated pluripotent stem cells (PSCs) and non-cardiac cells and producing a large number of highly purified cardiomyocytes based on metabolic profiles in hiPSCs and hiPSC-CMs (1-5). Moreover, we revealed that tryptophan supplementation promoted the proliferation of hiPSCs for large-scale culture (6).

We also developed an efficient transplantation system using pure hiPSC-CM spheroids (7-8). Transplanted pure hiPSC-CM spheroids also improved cardiac function in rat, pig, and monkey models (9). These technologies will facilitate the clinical application of purified hiPSC-CM spheroids-mediated regenerative therapy for heart failure patients.

Keywords : iPSCs; Cardiomyocytes; Regenerative Therapy; Metabolism; Heart Failure

ヒト iPS 細胞を用いた心臓再生医療は、心臓移植治療における極度のドナー不足を補う新たな治療法として注目を集めているが、分化後に未分化幹細胞が混入し腫瘍化を引き起こすリスクを抱えているため、安全性の高い心筋細胞を効率よく作製する手法の確立が求められていた。

そこで、我々はヒト iPS 細胞および分化心筋細胞における代謝プロファイルの差異を明らかにし、その性質を利用した革新的培養法を開発することにより、ヒト iPS 細胞から安価かつ簡便に心室筋細胞を大量選別する方法を確立することに成功した (1-5)。また、トリプトファン代謝を理解することで簡便にヒト iPS 細胞の増殖を促進させる培養環境を同定した (6)。

さらに、我々は移植後の生着率を高めるためにスフェロイド移植法を開発した (7-8)。非臨床試験において安全性および有効性を確認し (9)、現在は臨床グレードのヒト iPS 細胞を用いて心室筋細胞の大量作製を行っている。本シンポジウムでは臨床応用目前に迫ったヒト iPS 細胞を用いた心臓再生医療の現状を紹介したい。

1. **Tohyama S**, et al. Distinct Metabolic Flow Enable Large-Scale Purification of Mouse and Human Pluripotent Stem Cell-Derived Cardiomyocytes. **Cell Stem Cell** 12:127-137, 2013.
2. **Tohyama S**, et al. Glutamine Oxidation is Indispensable for Survival of Human Pluripotent Stem Cells. **Cell Metabolism** 23:663-674, 2016.
3. **Tohyama S†** & Fukuda K†. Safe and Effective Cardiac Regenerative Therapy with Human Induced Pluripotent Stem Cells. How Should We Prepare Pure Cardiac Myocytes? **Circulation Research** 120:1558-1560, 2017. (†Corresponding author)
4. **Tohyama S**, et al. Efficient Large-Scale 2D Culture System for Human Induced Pluripotent Stem Cells and Differentiated Cardiomyocytes. **Stem Cell Reports** 9:1406-1414, 2017.
5. Tanosaki S, **Tohyama S†**, et al. Fatty Acid Synthesis is Indispensable for Survival of Human Pluripotent Stem Cells. **iScience** 2020:23:101535. (†Corresponding author)
6. Someya S, **Tohyama S†**, et al. Tryptophan Metabolism Regulates Proliferative Capacity of Human Pluripotent Stem Cells. **iScience** 2021:24:102090. (†Corresponding author)
7. Hattori F, Chen H, **Tohyama S**, et al. Nongenetic method for purifying stem cell-derived cardiomyocytes. **Nature methods** 7: 61-66, 2010.
8. Tabei R*, Kawaguchi S, **Tohyama S**, et al. Development of a transplant injection device for optimal distribution and retention of human induced pluripotent stem cell-derived cardiomyocytes. **J Heart Lung Transplant**. 38:203-214, 2019.
9. Kawaguchi S, Soma Y, **Tohyama S**, et al. Intramyocardial Transplantation of Human iPS Cell-Derived Cardiac Spheroids Improves Cardiac Function in Heart Failure Animals. **J Am Coll Cardiol. Basic Trans Science** 2021:6:239-254.

細胞ファイバ技術による再生医療の産業化を目指して

星谷 英寿

Towards the industrialisation of regenerative medicine through cell fiber technology

CellFiber is a startup company that commercializes cell fiber technology developed in the Takeuchi Laboratory of the University of Tokyo. A cell fiber is a structure in which cells are encapsulated in a gel tube about the thickness of a hair. The cell fiber technology has the potential to rapidly manufacture high-quality regenerative medicine products in large quantities at low cost. Cell fiber technology can be used not only for cell proliferation and differentiation, but also for various processes such as recovery, storage, distribution, and transplantation. *Keywords: Regenerative medicine; Cell therapy; Gene therapy; Manufacturing; Process development*

株式会社セルファイバは、東京大学竹内研究室で開発された、細胞ファイバ技術を事業化するスタートアップです。細胞ファイバは髪の毛程の太さのゲルチューブに細胞を封入した構造物です。細胞ファイバ技術は、高品質な再生医療等製品を安価かつ大量に迅速に製造する可能性を持っています。細胞の増殖・分化だけでなく、回収・保存・流通・移植等、様々な工程に実績があります。

生体内分子通信ネットワークの理解と医療応用

(大阪市大・工) 中野 賢

Understanding in-body molecular communication networks for future medicine
(Graduate School of Engineering, Osaka City University) Tadashi Nakano

Molecular communication is an emerging research field in information and communications engineering. In molecular communication, molecules are used as a carrier of information. A key research issue in molecular communication is to understand how biological entities communicate using molecules. In this talk, I will give an overview of molecular communication research. I will also talk about our recent research to understand how cancer cells communicate and migrate to collectively form a network structure.

Keywords : Molecular Communication; Network Formation; Cancer

分子通信とは、生体分子や生化学反応に基づくバイオナノマシンのための新しい情報通信パラダイムである。分子通信で想定するバイオナノマシンは、生体分子で構成される微小デバイスであり、遺伝子改変細胞や人工細胞などを指す。分子通信は、電気信号もしくは光信号に基づく現在の通信とは異なり、生体分子を情報伝達のキャリアとして利用する。分子通信では、通信の送り手と受け手の間で生起する一連の生化学反応を通信と捉える。分子通信に関する研究は、情報工学的な視点から細胞間の相互作用を理解することを一つの目標としており、生物学や医学への貢献が期待される。

本講演ではまず、これまでの分子通信研究を概観する。次に、分子通信研究の一環として我々の研究グループで取り組んでいる、がん細胞集団が作る分子通信ネットワークを理解するための研究を紹介する。

- 1) T. Nakano, A. Eckford, T. Haraguchi, *Molecular Communication*, Cambridge University Press (2013).
- 2) T. Nakano, Y. Okaie, S. Kobayashi, T. Hara, Y. Hiraoka, T. Haraguchi, "Methods and Applications of Mobile Molecular Communication," *Proceedings of IEEE*, 107(7):1442-1456 (2019).
- 3) T. Nakano, "Molecular Communication: A 10 Year Retrospective," *IEEE Transactions on Molecular, Biological and Multi-Scale Communications*, 3(2):71-78 (2017).
- 4) T. Nakano, Y. Okaie, Y. Kinugasa, T. Koujin, T. Suda, Y. Hiraoka, T. Haraguchi., "Roles of Remote and Contact Forces in Epithelial Cell Structure Formation," *Biophysical Journal*, 118(6):1466-1478 (2020).

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

[B303-2am] Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

Chair, Symposium organizer: Takeaki Ozawa, Jun-ichi Sugiyama, Kaori Sakurai

Thu. Mar 24, 2022 10:00 AM - 11:30 AM B303 (Online Meeting)

[B303-2am-01] Dynamic femtoliter reactor technology for on-chip bioanalysis and artificial cell reconstitution

○Hiroyuki Noji¹ (1. The University of Tokyo)

10:10 AM - 11:00 AM

[B303-2am-02] Early detection of COVID-19 infected persons at individual facilities using the "Kyoto model"

○Makoto Yasojima¹ (1. Shimadzu Techno-Research, Inc.)

11:00 AM - 11:30 AM

新しい動的フェムトリアクタ技術によるオンチップ分析・無細胞システムの構築

(¹東大院工・応用化学) ○野地 博行¹

Dynamic femtoliter reactor technology for on-chip bioanalysis and artificial cell reconstitution

(¹*Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Tokyo*) Hiroyuki Noji¹

We have developed various single-molecule digital bioanalytical methods based on femtolitre-sized reactor array technology. Currently, we are working on the development of multi-conditional digital bioanalysis methods to elucidate the "individuality" of biomolecules and virus particles, and the development of dynamic reactor that is able to autonomously enrich or eject substances. In this presentation, I introduce the progress of this research and discuss the perspectives of this technology.

Keywords : *Dynamic femtoreactor technology, Digital bioassay, Artificial cell reactor*

我々は、体積フェムトリットル単位の溶液リアクタが並んだアレイ技術を用いて、様々な種類の超高感度バイオ分子検出技術を開発してきた。例えば、1分子酵素アッセイ技術¹・1分子感度の抗原抗体反応検出技術(デジタル ELISA)²・1分子膜輸送体計測³・1粒子感度のインフルエンザウイルス検出⁴・1分子酵素マルチプレックスプロファイリング技術⁵などがあげられる。また、1分子酵素活性の定量計測から、分子モーターの反応効率測定⁶・分子活性個性の発生分子機構解明⁷・分子個性と進化能の相関など生体分子の分子機構・進化機構の解明にも成功してきた。

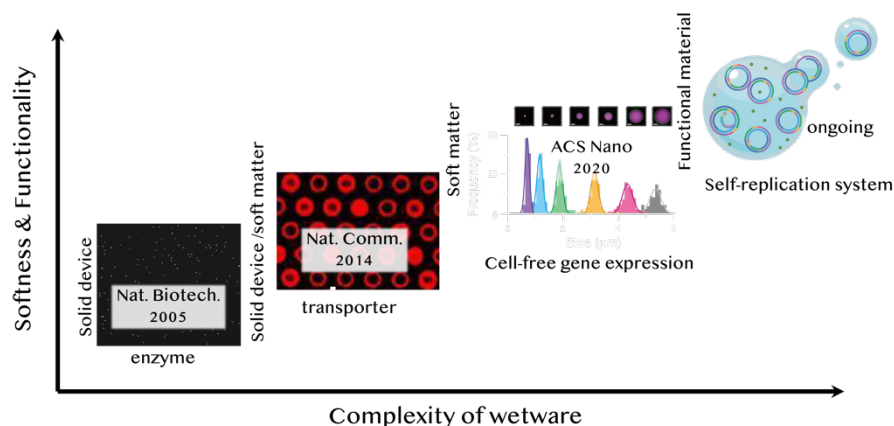
しかし、本技術をさらに発展させるためには、フェムトリアクタ技術の根本的な革新が必要である。これまでのフェムトリアクタは、試料溶液中のターゲット分子・粒子をその濃度に応じて受動的に補足するだけである。そのため、例えばデジタル ELISA においてはデバイス導入前に試料洗浄や濃縮プロセスが必須であり、全体の反応プロセスを通したシステムのマイクロ化には至っていない。また、1分子酵素解析においては、一度導入した溶液組成を変えることができないため、特定の反応条件のみでの計測にとどまっており、多条件計測による詳細解析は不可能であった。

そこで、我々はフェムトリアクタ技術の革新のためにリアクタのシリアル溶液交換技術・リアクタに分子濃縮/排除機能など、動的性質を有するフェムトリアクタ技術の確立を目指している。これまでに、20 回以上安定に溶液交換を可能とする技術を確認しインフルエンザウイルス粒子の薬剤耐性に関する「個性」の定量計測⁸に成功した。また、積極的な生体分子の濃縮技術の確立にも成功しつつある。

さらに、我々はこの動的フェムトリアクタ技術の一つの大きな到達地点は物質合成・情報変換能に加え自己成長・分裂能を有する「自律的な人工細胞リアクタ」であると考えている。これまで、無細胞遺伝子発現システムを再構成したリアクタ技術を用いた高精度の酵素スクリーニング技術の開発⁹や、均一系リボソーム中における遺伝子発現¹⁰などに成功している。このような人工細胞

胞技術を、上述の動的フェムトリアクタ技術と効果的に統合することができれば、自律的に外部情報を処理して信号を発する全く新しい分子検出技術や超並列型の分子プロタイピングが可能になるだろう。さらに、自己増幅能を備えることが可能となれば、「自律進化する人工細胞リアクタ」技術が確立するため、革新的な生体分子技術につながるものと期待される。

本発表では、動的フェムトリアクタ技術および人工細胞リアクタ技術の進捗を紹介しながら、その先に目指す構想について議論したい。



- [1] Rondelez, Y., Tresset, G., Tabata, K. V., Arata, H., Fujita, H., Takeuchi, S., and Noji, H. (2005) Microfabricated arrays of femtoliter chambers allow single molecule enzymology, *Nat Biotechnol* 23, 361-365.
- [2] Kim, S. H., Iwai, S., Araki, S., Sakakihara, S., Iino, R., and Noji, H. (2012) Large-scale femtoliter droplet array for digital counting of single biomolecules, *Lab Chip* 12, 4986-4991.
- [3] Watanabe, R., Soga, N., Fujita, D., Tabata, K. V., Yamauchi, L., Hyeon Kim, S., Asanuma, D., Kamiya, M., Urano, Y., Suga, H., and Noji, H. (2014) Arrayed lipid bilayer chambers allow single-molecule analysis of membrane transporter activity, *Nat Commun* 5, 4519.
- [4] Tabata, K. V., Minagawa, Y., Kawaguchi, Y., Ono, M., Moriizumi, Y., Yamayoshi, S., Fujioka, Y., Ohba, Y., Kawaoka, Y., and Noji, H. (2019) Antibody-free digital influenza virus counting based on neuraminidase activity, *Sci Rep* 9, 1067.
- [5] Sakamoto, S., Komatsu, T., Watanabe, R., Zhang, Y., Inoue, T., Kawaguchi, M., Nakagawa, H., Ueno, T., Okusaka, T., Honda, K., Noji, H., and Urano, Y. (2020) Multiplexed single-molecule enzyme activity analysis for counting disease-related proteins in biological samples, *Sci Adv* 6, eaay0888.
- [6] Rondelez, Y., Tresset, G., Nakashima, T., Kato-Yamada, Y., Fujita, H., Takeuchi, S., and Noji, H. (2005) Highly coupled ATP synthesis by F1-ATPase single molecules, *Nature* 433, 773-777.
- [7] Ueno, H., Kato, M., Minagawa, Y., Hirose, Y., and Noji, H. (2021) Elucidation and control of low and high active populations of alkaline phosphatase molecules for quantitative digital bioassay, *Protein Sci* 30, 1628-1639.
- [8] Honda, S., Minagawa, Y., Noji, H., and Tabata, K. V. (2021) Multidimensional Digital Bioassay Platform Based on an Air-Sealed Femtoliter Reactor Array Device, *Anal Chem* 93, 5494-5502.
- [9] Zhang, Y., Minagawa, Y., Kizoe, H., Miyazaki, K., Iino, R., Ueno, H., Tabata, K. V., Shimane, Y., and Noji, H. (2019) Accurate high-throughput screening based on digital protein synthesis in a massively parallel femtoliter droplet array, *Sci Adv* 5, eaav8185.
- [10] Soga, N., Ota, A., Nakajima, K., Watanabe, R., Ueno, H., and Noji, H. (2020) Monodisperse Liposomes with Femtoliter Volume Enable Quantitative Digital Bioassays of Membrane Transporters and Cell-Free Gene Expression, *ACS Nano* 14, 11700-11711.

「京都モデル」による個別施設での新型コロナウイルス感染者の早期検知

(島津テクノリサーチ¹⁾ ○八十島 誠¹

Early detection of COVID-19 infected persons at individual facilities using the "Kyoto model"
(¹Shimadzu Techno-Research, Inc.) ○Makoto Yasojima,¹

It has been reported that SARS-CoV-2 is excreted in stool before the onset of COVID-19. Therefore, by investigating sewage including toilet-flushing-water, it is possible to detect COVID-19 infected persons before positive confirmation. We have developed a system "The Kyoto model" that prevents the formation of clusters by conducting clinical tests when a positive reaction is obtained from sewage in an individual facility. In this lecture, I would like to introduce the features of "The Kyoto model".

Keywords : SARS-CoV-2, COVID-19, Wastewater Based Epidemiology, The Kyoto model

SARS-CoV-2 は COVID-19 の発症日より前に糞便に排泄される事が報告されてきている。従って、高齢者施設や精神病院、大学寮などの個別施設においてトイレ排水を含む下水を調査すると、陽性確定前に COVID-19 の感染者を早期検知する事が可能になる。個別施設での調査においては、断続的に流れるトイレ排水中の糞便をどのように捕捉するかが問題となるが、我々は独自のパッシブサンプラーを開発し、個別施設での調査に応用出来る事を検証してきた。さらに個別施設において下水を調査し、陽性反応が得られた場合は臨床検査を行う事で、クラスターの発生を防止するシステム「京都モデル」¹⁾を開発した。個別施設の調査では、施設敷地内の汚水升を開封し採水する事になるが、開封すべきマンホールやその内部は施設やマンホールごとにその様相が異なる。また、施設に大浴場等を持つ場合、その排水は捕捉した SARS-CoV-2 を脱着させる可能性があり、浴場排水等の時間の採水を避ける必要がある。これらのことから、施設ごとに調査をデザインする必要がある、適切な調査計画の立案には多くの経験と知識を要する事がわかってきている。

京都モデルは、実証試験に協力いただいた京都市において、既に大規模に社会実装されており、さらに内閣官房の下水サーベイランスでも京都モデルと同様のスキームで個別施設の調査が行われようとしている。本講では、新型コロナウイルスの感染拡大防止に向けた京都モデルの取り組みについて紹介する。

1) 個別施設での SARS-CoV-2 感染者の早期発見に適したパッシブサンプラー開発と有効性の検証. 八十島誠, 友野卓哉, 醍醐ふみ, 嶽盛公昭, 井原賢, 本多了, 端昭彦, 田中宏明, 土木学会論文集 G (環境) 2021, 77, 7, III_179-III_190.

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

[B303-2pm] Emerging healthcare technology for diagnosis and prevention of infectious diseases

Chair, Symposium organizer: Takeaki Ozawa, Jun-ichi Sugiyama, Kaori Sakurai

Thu. Mar 24, 2022 2:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-2pm-01] Development of compact high-speed real-time PCR systems for point-of-care-testing of respiratory infections

○Hidenori Nagai¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

2:00 PM - 2:30 PM

[B303-2pm-02] Visualization of infection risk by human behavior analysis and development of virus control technology

○Takeshi Takizawa¹ (1. LION CORPORATION)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-2pm-03] Development of high-throughput testing method with optical condensation for prevention of infectious diseases

○Takuya Iida^{1,2}, Shiho Tokonami^{3,2}, Ikuhiko Nakase^{1,2} (1. Grad. Sch. Sci., Osaka Pref. Univ., 2. RILACS, Osaka Pref. Univ., 3. Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ.)

3:10 PM - 3:40 PM

呼吸器感染症の検査を自宅で可能とする小型高速リアルタイム PCR 技術の開発

(産総研 PhotoBio-OIL) ○永井 秀典

Development of compact high-speed real-time PCR systems for point-of-care-testing of respiratory infections (*Advanced Photonics and Biosensing Open Innovation Laboratory, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Hidenori Nagai

We have developed high-speed quantitative reverse transcription PCR (RT-qPCR) devices based on the oscillatory-flow in a microchannel. As the target for the high-speed microfluidic RT-qPCR, E gene, N gene, and S gene of SARS-CoV-2 was examined. Reverse transcription and qPCR were carried out countinuously in the same microchannel as a one-step RT-qPCR. In the optimum condition for high-speed RT-qPCR, the amplification of target genes was obserbed from the above 5 pfu/run of SARS-CoV-2 within only 15 minutes. Thus, we expected that the developed high-speed microfluidic RT-qPCR system would rapidly detect various pathogenic virus at sites such as quarantine and event venues.

Keywords : Polymerase Chain Reaction; Infection Diseases; Telemedicine; Point of Care Testing

新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の世界的な蔓延により、核酸同定検査法である Polymerase Chain Reaction (PCR) 検査が広く知られる様になった。PCR 法は、試料 DNA (鋳型 DNA) の中の標的配列を認識して挟む様に結合する 2 種類の 20 塩基程度の短い 1 本鎖オリゴ DNA (プライマー) と、DNA の材料となる核酸モノマー (dNTP) を混合し、それらを重合するための触媒として耐熱性 DNA ポリメラーゼ酵素を用いて、標的遺伝子のコピーを生成する原理に基づいている。特に、試料から抽出した DNA とこれらを混合した PCR 溶液を専用のサーマルサイクラーにセットし、二本鎖 DNA を一本鎖に解離させる変性温度 (約 95°C) と、プライマーを結合 (アニーリング) させ一本鎖の鋳型 DNA から 2 種類のプライマー配列に挟まれた領域を二本鎖 DNA に複製する伸長温度 (50~70°C 程度) の間を繰り返し温度変化 (サーマルサイクル) させることで、標的配列の DNA を指数関数的に増幅することが可能である。さらに、RNA から逆転写反応 (Reverse Transcription : RT) により塩基配列が相補的な DNA を合成後、PCR 法に供する手法を RT-PCR 法と呼び、特に、逆転写酵素をあらかじめ反応系に混合することで、RT と PCR を同一反応液中で行う RT-PCR 法を One-step RT-PCR 法と呼ぶ。また、標的配列の合成と同時に蛍光を発するプローブを用いて、PCR による DNA 増幅と定量を同時に実施するリアルタイム PCR (qPCR) 法と呼び、特に、RT を組み合わせた RT-qPCR 法や One-step RT-qPCR 法が RNA をゲノムとする多くのウイルスの検査に広く利用されている。

我々は、あらかじめ PCR 法に必要な変性温度と伸長温度のヒーターを複数用意しておき、それらに接する様に数十～数百 μm 幅のマイクロ流路を配置し、その中で PCR 溶液が往復送液することで、繰り返し変性温度と伸長温度に交互に触れるサーマルサイクラーを考案した^{1,2)}。実際に、変性反応と伸長反応の時間を変化させ、PCR を実行可能なサーマルサイクル条件として確かめられた温度変化の平均速度は約 18°C/s であり、汎用のサーマルサイクラーの数 $^\circ\text{C/s}$ に比べ桁ほど高速であることが確認された。また、マイクロ流路内の往復送液には、ピエゾ素子を用いた超小型なマイクロブローアを使用した。一般的に使用されるシリンジポンプ等の加圧や減圧により駆動する送液機構と異なり、送風の静圧により駆動することで、マイクロブローアの停止と同時に速やかにマイクロ流路内の圧力を解放させ瞬時に停止させることができる。そのため、圧力解放用のバルブ機構が不要な小型なシステムを構築可能である。

このように開発した高速リアルタイム PCR 装置を用いて、SARS-CoV-2 の E, N, S の各遺伝子を標的とした One-step RT-qPCR 法を検討したところ、60 s の RT を含め 15 分で $5\text{ pfu}/\mu\text{l}$ のウイルスを検出できることを確認した。これは、Point-of-care-testing (POCT) 用途に利用されているイムノクロマトグラフィー法と比較して、分析時間として同等である。

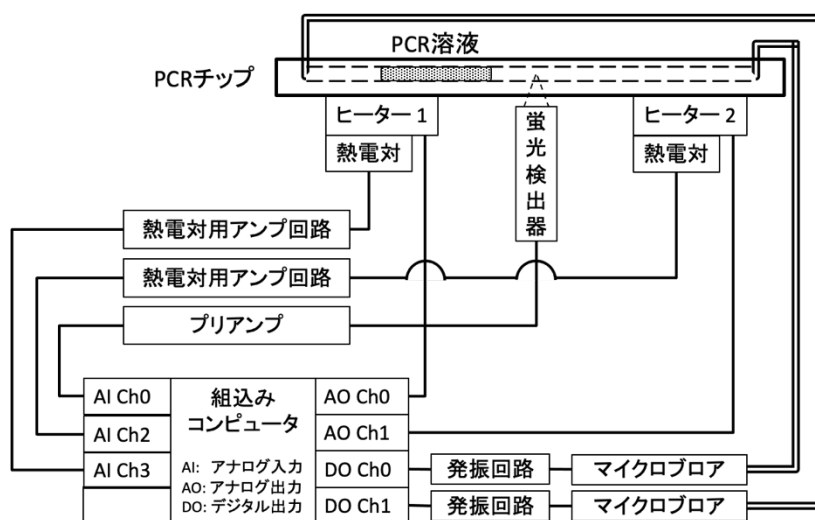


図1 高速リアルタイム PCR システムの構成

- 1) Development of an on-site rapid real-time polymerase chain reaction system and the characterization of suitable DNA polymerases for TaqMan probe technology. S. Furutani, N. Naruishi, Y. Hagihara and H. Nagai, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 408, 5641.
- 2) On-site identification of meat species in processed foods by a rapid real-time polymerase chain reaction system. S. Furutani, Y. Hagihara and H. Nagai, *Meat Sci.* **2017**, 131, 56.

生活者行動解析による感染リスク可視化とウイルス制御技術の開発

(ライオン株式会社¹⁾) ○瀧沢 岳¹

Visualization of infection risk by human behavior analysis and development of virus control technology

○Takeshi Takizawa¹ (¹ LION Corporation)

To reduce consumers' anxiety against invisible viruses and bacteria, we focus on the contact transmission that its risk is unclear, and are examining the hygiene behavior that can reduce such risks effectively. In the risk analysis, it is technically difficult to detect the virus from the daily home site. So, we attempted to visualize the spread of viruses in the home through the fingers, by combining the analysis of the virus adhesion between the surface of household goods and the fingers in experiment models and the human behavior analysis in the daily home¹⁾.

First, the model skin and the test pieces coated with the test virus solution (Influenza virus) were contacted with the target surface, the virus transferred or stayed on each surface was measured (Fig. 1a). And the adhesion distribution ratio of virus was calculated under the condition of virus (wet and dry), and the surface of various materials (Figs. 1b, c). From the questionnaire survey about the consumer's behavior after getting home, the movement line and the contacted things before hand washing in the home were grasped (Fig. 2a). And by inputting the adhesion distribution ratio of virus and the effect of hand washing and sanitizing into these behavior patterns, the virus spread in the home by contact behavior were quantified and mapped (Fig. 2b). These analyses were useful to visualize the effects of hygiene behavior such as hand washing and sanitizing, and the study about more effective behavior on the risk of bringing, spreading and contacting viruses in the home.

In this presentation, we will introduce the visualization of the contact transmission risks and the effect of hygiene behaviors based on the consumers analysis, and the analyses about the denaturation of viral structure proteins with some surfactants^{2, 3)}, as one of the virus inactivation technologies.

Keywords: Contact transmission, Virus, Human behavior, Antivirus, Infection control

我々は、目に見えないウイルスや菌への生活者の不安を払拭するため、そのリスクが未解明な接触感染に着目し、そのリスクを効果的に低減するケア方法の検討を行っている。しかし、そのリスク推定のために、日常の家庭現場から、ウイルスを直接検出しその実態を明らかにすることは、技術的に困難である。そこで、モデル実験による各種材質表面と手指間のウイルスの付着分配の解析と、生活者の家庭内の行動解析情報を組み合わせることで、手指を介したウイルスの家庭内での拡散の可視化を試みた¹⁾。

まず、評価ウイルス液(インフルエンザウイルス)を塗布したモデル皮膚と基板を対象表面に接触させ、移行するウイルス量を測定し(図 1a)、想定されるウイルスの状態(飛沫滴や乾燥した飛沫)や家財表面の材質ごとの付着分配率を算出した(図 1b,c)。次に、家庭内での行動アンケート調査を行い、帰宅後の手洗いまでに接触するモノや室内の行動動線情報を取得した(図 2a)。これら接触行動情報にウイルス付着分配率と手洗いや消毒の効果

を入力し、家庭内に拡散するウイルスを定量、マッピングした(図 2b)。これらの解析は、家庭内へのウイルス持ち込みや拡散、再接触リスクに対する手洗いや消毒等の衛生行動の効果の可視化と共に、より良い衛生行動の検討に有用であることが分かった。

本報告では、生活者の行動実態を基に接触感染リスクと衛生行動の効果を可視化する研究に加え、衛生行動の要素であるウイルス不活化技術について、ウイルス構成タンパク質の変性に着目した界面活性剤の効果解析事例^{2,3)}を紹介する。

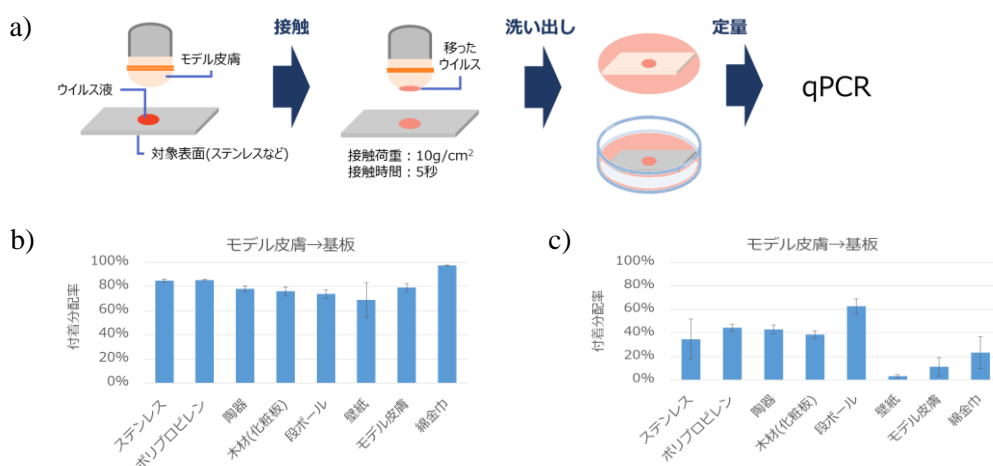


Fig.1 Adhesion distribution of virus transmitted from model skin to test pieces

a) Experiment procedure, Adhesion distribution ratio of virus as b) wet and c) dry condition

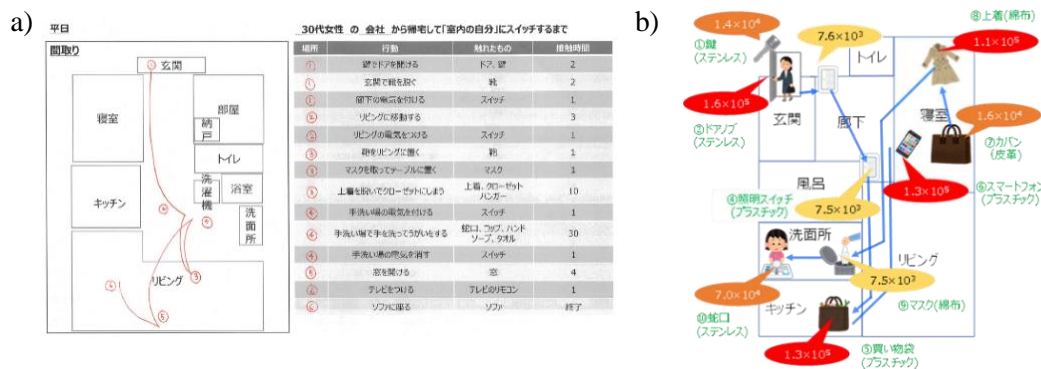


Fig.2 Estimation of the virus spread under contact behavior in the home

a) Questionnaire survey about the consumer's behavior, b) Map of virus spread in the home

- 1) 大竹(2021) 第 53 回洗浄に関するシンポジウム
- 2) 斎藤(2021) 日本油化学会第 60 回年会
- 3) 関根(2021) 第 80 回日本公衆衛生学会総会

ハイスループット光濃縮検査法の開発による感染症予防への展開

(大阪府大院理¹・大阪府大 LAC-SYS 研²・大阪府大院工³)

○飯田 琢也^{1,2}・床波 志保^{2,3}・中瀬生彦^{1,2}

Development of high-throughput testing method with optical condensation for prevention of infectious diseases

(¹Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, ²Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Prefecture University, ³Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

○Takuya Iida,^{1,2} Shiho Tokonami,^{2,3} Ikuhiko Nakase,^{1,2}

We are promoting the research and development on a “Light-induced acceleration system (LAC-SYS)” that enables us to accelerate the biochemical reactions by condensation of biological samples with the synergistic effects of light-induced force and light-induced convection under laser irradiation¹⁾⁻⁸⁾. This technology can shorten the detection process of trace amounts of samples within several minutes, and enables highly sensitive measurements exceeding conventional methods taking several hours.

In this talk, we will discuss the prospects for high-throughput testing method of microbes such as bacteria and viruses using LAC-SYS and for the prevention of infectious diseases.

Keywords : *Optical condensation, Light-induced acceleration system (LAC-SYS), Biochemical reaction, Microbe*

我々はレーザー照射下での光誘起力と光誘起対流の相乗効果により、生体サンプルを光濃縮して反応加速する「光誘導加速システム(LAC-SYS)」の研究開発を推進している¹⁾⁻⁸⁾。この技術は数時間を要していた微量検出プロセスを数分レベルにまで短縮でき、従来法を凌駕する高感度計測を可能とする。

本講演では LAC-SYS を用いた細菌やウイルスなどの微生物検査法のハイスループット化と感染症予防への展開について議論する。

1) T. Iida, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 332.

2) T. Iida, S. Tokonami, et al., *Sci. Rep.* **2016**, 6, 37768.

3) Y. Nishimura, T. Iida, S. Tokonami, et al., *J. Phys. Chem. C* **2014** 118, 18799.

4) M. Ueda, T. Iida, S. Tokonami, et al., *APL Photon.* **2019**, 4, 010802.

5) S. Tokonami, T. Iida, et al., *Sci. Adv.* **2020**, 6, eaaz5757.

6) K. Hayashi, S. Tokonami, T. Iida, *Commun. Biol.* **2021**, 4, 385.

7) T. Iida, S. Tokonami, I. Nakase, PCT/JP2020/032758 (2020).

8) T. Iida, S. Tokonami, et al., Submitted (2021).

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Bio-ventures to fight intractable diseases in a new era of modalities

[B303-4am] Bio-ventures to fight intractable diseases in a new era of modalities

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi Yunomura

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-4am-01] Development of acute ischemic therapeutics TMS-007

○Takuro Wakabayashi¹ (1. TMS Co., Ltd.)

9:00 AM - 9:40 AM

[B303-4am-02] Introducing Co-creation Innovation promoted by the Axcelead Group

○TOMOYUKI FUJISAWA¹ (1. Axcelead, Inc.)

9:40 AM - 10:20 AM

[B303-4am-03] Novel cell culture technologies by the utilization of Laminin-E8 fragment protein

○Takuji Yamamoto¹ (1. MATRIXOME, Inc.)

10:20 AM - 11:00 AM

[B303-4am-04] Curative treatment for genetic diseases utilizing a genome editing technology

○Akimitsu Hirai¹ (1. C4U Corporation)

11:00 AM - 11:40 AM

急性期脳梗塞治療薬 TMS-007 の開発

(株式会社ティムス) 若林 拓朗

Development of acute ischemic therapeutics TMS-007 (TMS Co., Ltd.) Takuro Wakabayashi

TMS-007, identified at Tokyo University of Agriculture and Technology, belongs to SMTP compound family produced by *Stachybotrys Microspora*, with thrombolytic and anti-inflammatory activities. The compound is being developed for acute ischemic stroke therapeutics and demonstrated excellent safety and efficacy profile in its Phase I and Phase IIa clinical studies. TMS Co., Ltd. entered into an Option Agreement with Biogen in 2018 and then Biogen executed its option right based on the Phase IIa clinical study outcomes. Thus, further development of TMS-007 was succeeded by Biogen.

Keywords : TMS-007; SMTP; Stroke

東京農工大学発酵学研究室で同定された TMS-007 は、スタキボトリス・ミクロスポラが産生する化合物ファミリーSMTP の一つであり、血栓溶解と抗炎症の 2 つの作用機序を有する。急性期脳梗塞患者治療薬として開発中であり、第 I 相及び前期第 II 相臨床試験を終了し、安全性及び有効性において優れた結果が得られている。また、2018 年に米国 Biogen 社とオプション契約を締結し、2021 年には前期第 II 相臨床試験中の結果に基づき Biogen 社がオプション権を行使した。これにより、今後の開発は Biogen 社に引き継がれることとなった。

アクセリード・グループで推進する Co-creation Innovation についての紹介

(アクセリード株式会社) ○藤澤朋行

Introduction of Co-creation Innovation promoted by Axcelead Group.
(Axcelead, Inc.) ○Tomoyuki Fujisawa

Axcelead Group¹⁾ consists of 3 subsidiaries: "Axcelead Drug Discovery Partners²⁾", a spun-off company from Takeda Pharmaceutical Company, providing the world's highest level one-stop drug discovery services; "ARCALIS" which will be the first one-stop mRNA vaccine/therapeutics CDMO in Japan; and "PassPort Technologies" a drug-device combination product development company based on its unique next-generation transdermal drug delivery technology. In this talk, we will introduce the Co-creation Innovation initiatives that Axcelead is currently working on. In particular, we will dig deeper into details of following topics: the "A-Digital" project, which aims to realize the industrialization of the drug discovery process, and the collaboration scheme with "IP Generator", where promising drug seeds, obtained from academia and pharmaceutical companies, will be grown up until determining compounds as clinical development candidates and be out-licensed them to pharmaceutical companies at the non-clinical stage.

Keywords : Axcelead Drug Discovery Partners; ARCALIS; PassPort Technologies; A-Digital; IP Generator

アクセリード¹⁾は、武田薬品工業株式会社の創薬プラットフォーム事業をスピンアウトして設立し世界最高水準の非臨床創薬サービスを提供する「Axcelead Drug Discovery Partners²⁾」、日本で唯一となるワンストップ型 mRNA 医薬品 CDMO 事業の展開を計画する「ARCALIS」、独自の次世代経皮医薬品投与技術を基盤とする創薬ベンチャー「PassPort Technologies」を傘下にします。本講演では、現在アクセリードで手掛けている Co-creation Innovation の取組について紹介します。なかでも、創薬プロセス工業化の実現を目標とした A-Digital プロジェクト、アカデミアや製薬会社から有望な創薬シーズを取り込み臨床候補化合物決定まで自社で実施し非臨床ステージで製薬会社への導出を主たる事業とする IP ジェネレーターとの業務提携の内容について深堀する予定です。

Promotion videos of 1) Axcelead Group and 2) Axcelead Drug Discovery Partners ("Axcelead DDP") are available below.

1) Axcelead Group および 2) Axcelead Drug Discovery Partners のプロモーションビデオを以下からご覧いただけます。

<Axcelead Group>



<Axcelead DDP>



ラミニン E8 断片タンパク質を活用した新たな細胞培養技術

(株式会社マトリクソーム) 山本 卓司

Novel cell culture technologies by the utilization of Laminin-E8 fragment protein (*Matrixome, Inc.*) ○Takuji Yamamoto

Matrixome, Inc. was established based on the research about Laminin-E8 fragment protein by Prof. Sekiguchi in the Institute for Protein Research in Osaka University in 2015. Matrixome, Inc. is an academic start-up venture company invested by Osaka Univ. and Nippi Inc. Our core technology of Laminin-E8 fragment protein is 1/5 of full-length laminin protein including C-terminal integrin binding region. Laminin-E8 fragment protein has better binding activity than the full-length Laminin protein against integrin on the cell surface, therefore it's not necessary to pre-coat on the cell culture plate. We also have the information about the binding combination between laminin isoform and integrin isoform by Matrixome research. This information provides the researchers and industry the right cell culture substrate as best niche for culture cell. We are trying to perform our business to develop both of the academic research and company's activities.

Keywords : *Laminin-E8 Fragment; Cell Culture Substrate; Extracellular Matrix; Regenerative Medicine; Pluripotent Stem Cell*

株式会社マトリクソームは、関口ら（大阪大学蛋白質研究所）が行ったラミニン E8 断片タンパク質の研究成果をもとに、2015 年に設立された大学発スタートアップバイオベンチャー会社です。我々の中核技術であるラミニン E8 断片タンパク質は、全長のラミニンタンパク質の C 末端側を含む約 5 分の 1 の大きさのタンパク質です。この E8 断片タンパク質は、細胞表面タンパク質であるインテグリンと結合する部位を含むタンパク質です。このラミニン E8 断片タンパク質は、全長のラミニンタンパク質よりも、インテグリンに対して強い結合活性を示します。この高い結合活性を利用することによって、従来の細胞培養では必須であった、細胞培養基材を細胞培養基質で事前にコーティングする工程を省略することが可能になりました。また、我々は、細胞外マトリックスタンパク質の局在を詳細に検証することによって、細胞毎のインテグリンアイソフォームと、どのラミニンアイソフォームが結合するかを特定しました¹⁾。この基質情報は、細胞培養を行う際の最適な培養基質をするための非常に有効な情報源となっており、細胞を用いた研究のみならず産業化においても重要な情報であると考えられます。我々は、これらの研究成果を産業化することで、アカデミックな研究と産業を橋渡しし、両者の発展に寄与したいと考えております。

1) Molecular profiling of the basement membrane of pluripotent epiblast cells in post-implantation stage mouse embryos S. Futaki, I Nakano, M Kawasaki, N Sanzen, K Sekiguchi, *Regen. Ther.* **2019**, *12*, 55.

ゲノム編集技術を用いた遺伝子疾患の根治治療

(C4U 株式会社) ○平井 昭光

Curative treatment for genetic diseases utilizing a genome editing technology (C4U Corporation) ○Akimitsu Hirai

Currently, CRISPR technology is widely used as a genome editing technology following the long experience of ZFN and TALEN technologies. Especially, Nobel prize winner CRISPR-Cas9 is well-known and has been utilized in research and development in academia as well as industries. In Japan, CRISPR-Cas3 technology was invented by Prof. Tomoji Mashimo of the University of Tokyo, et al. and have been utilized in the fields of medical care, agriculture and fishery, and industry. Due to longer guide RNA (crRNA), CRISPR-Cas3 has no off-target editing that might cause a side effect. In addition, CRISPR-Cas3 could make a large deletion comparing to Cas9 and it would be suitable to knock out a specific exon of a gene.

Therefore, by using CRISPR-Cas3, it is possible to cure genetic diseases, for instance, pediatric genetic diseases to which there is no curative treatment. To save a life of a child and/or make QOL of such child better has a great value. I would like to explain how CRISPR-Cas3 works in the medical field and the activities of a venture company that works on a gene treatment and/or a cell treatment to genetic diseases.

Once we could obtain proof of concept by treatment of such pediatric genetic diseases, we will expand this technology to cure other diseases of which the number of patients is huge, such as ophthalmic disease, myogenic disease, rheumatoid arthritis, infectious disease and so on. Gene therapy and cell therapy together with CRISPR-Cas3 will dramatically change the health care field of the world and certainly provide us with promising future.

Keywords : Gene editing; CRISPR-Cas3; Gene therapy; Cell therapy; Genetic diseases;

ZFN 及び TALEN 技術からの更なる研究成果をベースに、現在、ゲノム編集技術として CRISPR 技術が広く用いられている。特にノーベル賞を受賞した CRISPR-Cas9 は有名で、アカデミアではもとより産業界でも研究及び開発に使われている。日本でも真下知士東大教授らにより CRISPR-Cas3 技術が発明され、医療、農業・漁業、産業応用等の分野で使われている。より長いガイド RNA (crRNA) を有するため、CRISPR-Cas3 はターゲット DNA 上の対象でない部位を切断するというオフターゲットがなく、副作用のないより安全なものとなっている。また、CRISPR-Cas3 は Cas9 よりも広くターゲット DNA を切断することが可能で、これにより遺伝子の特定のエクソンをノックアウトすることに優れている。

この CRISPR-Cas3 を用いれば、これまで根治治療が存在しなかった遺伝子疾患、例えば小児の遺伝子疾患を治療することができ、命を救い、QOL を高めるという意味で大きな意義を有している。本講演では、CRISPR-Cas3 技術が医療の世界でどのように活用されているかを説明し、ベンチャー企業による遺伝子疾患に対する遺伝子治療及び細胞治療への取り組みを紹介する。

このように、まず、小児の遺伝子疾患の治療において proof of concept を確立するこ

とができれば、その後、この技術を患者数の多い他の疾患へと応用を拡げることができる。例えば、眼科疾患、筋原性疾患、関節リウマチ、感染症等である。そして、このような CRISPR-Cas3 を用いた遺伝子治療及び細胞治療は、世界のヘルスケアの状況を劇的に転換し、より素晴らしい未来を提供することとなると、私達は強く信じている。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3am] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-3am-01] Contribution of glass to society

○Naoki Sugimoto¹ (1. AGC Inc.)

9:10 AM - 10:00 AM

[B303-3am-02] Innovative Potential of Glass: Ultra-thin Glass

○Hiroki Mori¹, Yoshinori Hasegawa¹ (1. Nippon Electric Glass Co., Ltd.)

10:00 AM - 10:30 AM

[B303-3am-03] Synthesis and properties of glassy state of metal-organic frameworks (MOFs)

○Satoshi Horike¹ (1. Kyoto University)

10:40 AM - 11:10 AM

[B303-3am-04] Fluorescence of glass containing rare earth ions

○NARUHITO SAWANOBORI¹ (1. Sumita Optical Glass, Inc.)

11:10 AM - 11:40 AM

社会に貢献するガラス

(AGC 株式会社) 杉本直樹

Contribution of Glass to Society (AGC Inc.) Naoki Sugimoto

An adjectival word 'glass' is frequently appeared in well-known fables, general conversation, news or song lyrics, such as 'glass slipper', 'glass heart' and 'glass ceiling'. If we would like to express our emotion like 'shining, transparent, delicate, fragile', we tend to select the word 'glass'. This means 'glass' has become part of our human life. It is said that glass has been made as an oldest artificial material in B.C.3000. Since then glass has been being used as tools, tableware, accessory, art, and materials which support leading industries such as medical, electronics, building, automobile and IT. Although glass itself might not be conspicuous thing around us, we would say it definitely contributes human life and global environment. The glass continues to take a crucial role for sustainable and affluent society.

Keywords : Glass; Social Contribution; CO2 Reduction; Sustainability; Leading Industry

古くからある寓話・童話の中、日常生活の中で語られる話の中、耳にする曲の歌詞の中にも、「ガラスの」で形容される言葉が数多く出てくる。これは、輝き、透明性、繊細さ、もろさ等の情緒的なことを表す時に「ガラス」という言葉がぴったりだからだと考えられる。それぐらいガラスは人の生活の一部になっているとも言える。諸説あるが、ガラスは紀元前 3000 年に作られた最古の「材料」と言われている。それ以来 5000 年にわたりガラスは、道具として、食器として、装飾品として、そして生活や産業を支える材料として人類とともに時を刻んできた。

ガラスを起点としたエポックメイキングな出来事を紹介したい。人々の視力を助けるガラス眼鏡は、13 世紀にイタリアで誕生したと言われている。ガラスレンズが、その後 16~17 世紀の望遠鏡や顕微鏡の発明につながり、それが天文学や医学の発展に寄与したのは言うまでもない。1851 年にロンドンで第 1 回万国博覧会が開催され、クリスタルパレスというガラスファサードの建屋が出現した。そこで使われたガラスは、第一次産業革命により初めて工業的に量産されたものであり、これ以降ビルやクルマにガラス窓が広く使われるようになった。その後、光や熱を制御できるようになり建物の省エネルギーに大きく貢献している。1879 年にエジソンが白熱電球を発明したことは有名だが、これにはガラス球が使われている。ろうそくを電気の灯りに変えることで、人々の暮らしが安全になった。また、このガラス球が真空管、ブラウン管につながり、現代のエレクトロニクス産業の基礎となった。1960 年代に発明されたガラス光ファイバーが、今は世界中に張りめぐられインターネットを支えている。

以上、数例を挙げたが、ガラスそれ自身は決して目立つ存在では無いのかもしれないが、実は、我々の生活の安全・安心、豊かさ、便利さ、そして地球環境に貢献してきている。これからもサステナブルで豊かな社会の実現にむけてガラスは大切な役割を果たしていくだろう。

ガラスの新しい可能性 ～超薄板ガラス～

(日本電気硝子株式会社) ○森 弘樹・長谷川 義徳

Innovative Potential of Glass: Ultra-thin Glass

(Nippon Electric Glass Co., Ltd) ○Hiroki Mori, Yoshinori Hasegawa

In many fields of electronics devices such as wearable device and touch sensor, needs of thin, flexibility and light weight are increasing in late years. Resin films with some coatings have been used for them as a substrate, but it cannot give enough performances for the devices.

We have developed ultra-thin glass G-Leaf® where the thickness is under 200μm successfully. The ultra-thin glass has excellent properties compared with resin films: surface smoothness, gas barrier properties, thermal stability, chemical stability, and high optical transmittance. [1] As the ultra-thin glass has a huge potential to make new applications, developments of each process for making new devices using our glass, *e.g.* washing, coating, printing and cutting, are conducting actively. Ultra-thin glass can be adopted to roll to roll process as same as resin film.

The properties, processes, applications and prospects of ultra-thin glass are reported.

Keywords : Inorganic; Glass; Film; Ultra thin; Flexible

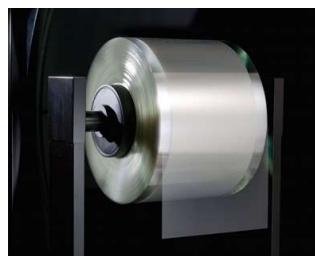
近年、ウェアラブルデバイスやタッチセンサーなどの電子デバイス分野において、薄さ、フレキシブル性、軽量性等の要求が高まっている。樹脂フィルムがこれらの基板材料として使用されているが、デバイスに求められる性能を満たせないという課題がある。

厚み 200μm 以下の超薄板ガラスが開発され、実用されつつある。超薄板ガラスは、表面平滑性、ガスバリア性、耐熱性、化学的耐久性、透明性等において、樹脂フィルムに比べて優れた特性を有しており、[1]これらの特性を生かして、新しいデバイスを実現するための製品開発およびプロセス開発が活発に進められている。また、超薄板ガラスは、そのフレキシブル性から、樹脂フィルムと同様にロール・ツー・ロールプロセスへの適用が可能である。

本講演では、超薄板ガラスの優れた特性と、そのプロセスおよび用途、今後の展望について説明する。



Bended ultra-thin glass



Rolled ultra-thin glass (1km long)

[1]T. Murata et al., “Ultra thin glass roll for flexible AMOLED display”, FMC8-1, IDW2011.

金属－有機構造体：MOF のガラス相の構造、特性、機能

(京大) ○堀毛 悟史

Glassy state of metal-organic frameworks, MOF: Structures, properties, and functions
(Kyoto University) ○Satoshi Horike

Metal-organic frameworks (MOFs), which are composed of metal ions and bridging ligands, have been explored for their functions based on their various crystal structures. Recently, it has been found that some of them show a transition to the glass phase. The structure of MOF glass retains the network of coordination bonds. It can be considered as an amorphous material with high compositional freedom, high structural freedom (= mobility), softness, and transparency, which are unique to glass.

In this presentation, I will introduce the design and synthesis of MOF glasses, their properties including comparison with other glasses, and their proton conductivity, porosity and optical properties.

Keywords : Metal-organic frameworks; Glass; Phase transition; Conductivity; Porosity

金属イオンと架橋性配位子から組み上がる金属－有機構造体 (MOF、あるいは配位高分子：CP) は様々な結晶構造をもとにした機能開拓がなされてきた。近年、その一部がガラス相への転移を示すことが確認され^{1,2)}、非晶質材料としても興味が持たれる。MOF ガラスの構造は配位結合によるネットワークを保持している^{3,4)}。そのため結晶相で示す多孔性や伝導性などの機能とともに、ガラス特有の「高い組成自由度」「高い内部自由度 (=運動性)」「柔らかさ」「透明性」などを備えた材料として検討できる。本発表では MOF ガラスの設計や合成法、他のガラスと比較を含めた特性、そしてプロトン伝導性や多孔性・光学特性などを紹介する。

1) Metal-organic network-forming glasses, *Chem. Rev.* **2022**, in press.

2) Mechanics, ionics, and optics of metal-organic framework and coordination polymer glasses, *Nano Lett.* **2021**, *21*, 6382.

3) A new dimension for coordination polymers and metal-organic frameworks: towards functional glasses and liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6652.

4) Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal-organic frameworks, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 431.

・ 希土類イオン含有ガラスの蛍光

(株式会社住田光学ガラス) ○沢登 成人

Fluorescence of glass containing rare earth ions
(Sumita Optical Glass,. Inc) ○NARUHITO SAWANOBORI

Glasses containing rare earth ions, which are visible fluorescent active substances, show fluorescence in a wide range of UV excitation. Glasses containing Eu^{3+} (trivalent europium) for red (R), Tb^{3+} (trivalent terbium) for green (G), and Eu^{2+} (divalent europium) for blue (B) are known to exhibit red-green-blue fluorescence. The excitation and fluorescence properties are different depending on the type of rare-earth ion and the ion valence. Figure 1 shows the fluorescence spectra of the three types of rare earth ions when excited by ultraviolet light at a wavelength of 365 nm. Trivalent rare earth ions, Tb^{3+} and Eu^{3+} , fluoresce due to electronic transitions called f-f transitions, and have sharp peaks with small half-widths as shown in Figure 1. The divalent rare-earth ion Eu^{2+} does not emit fluorescence due to f-f electron transitions, which is characteristic of rare-earth ions; Eu^{2+} emits fluorescence due to f-d transitions with mixed d electron orbitals, resulting in a fluorescence spectrum with a wide emission peak width, as shown in Figure 1. The decay time of Tb^{3+} is on the order of 10^{-3} seconds from the time the excitation is stopped, and the decay time of Eu^{3+} is almost the same. The decay time of Eu^{2+} , however, is much shorter, on the order of 10^{-6} seconds. This phenomenon also reflects the difference in the electronic transitions between trivalent and divalent rare earth ions in the emission mechanism.¹⁾

Optical glasses, which are used as materials for optical elements, contain a large amount of rare-earth oxides, such as $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln: rare earth elements). The fluorescent glasses containing Eu^{3+} and Tb^{3+} are based on such optical glasses, but the glasses containing Eu^{2+} , a divalent rare earth ion, are produced by a redox reaction during melting. However, the glasses containing divalent rare earth ions, Eu^{2+} , use fluoride-based fluorophosphate glass as the matrix glass, considering the effect of the matrix component on the luminous efficiency and the promotion of divalent ion formation by controlling the redox reaction during melting. As an example of the application of glasses using the fluorescence of rare-earth ions, the glass is used as a key component of a sensor system for controlling the illuminance of ultraviolet light sources. When UV light is irradiated on fluorescent glass containing rare earth ions under certain conditions and the intensity of the UV light is changed, the fluorescence intensity (lx) and the excitation light intensity (mW) are measured with an illuminance meter, and a linear relationship is shown between the fluorescence intensity (lx) and the excitation light intensity (mW). Therefore, it is possible to convert UV light into visible light by using rare earth ions, and then measure the light with a photodiode through an optical fiber to convert it into UV light intensity for measurement comparison.

Keywords : Rare earth ions; Glass; Fluorescence

可視蛍光活性物質である希土類イオンを含有するガラスは、広い範囲の紫外線励起により蛍光を示す。赤緑青の蛍光を示すガラスとして、赤色(R)は Eu^{3+} (3価ユウロピウム), 緑色(G)は Tb^{3+} (3価テルビウム), 青色(B)は Eu^{2+} (2価ユウロピウム)をそれぞれ含有するガラスが知られている。希土類イオンの種類とイオン価数の違いによって励起・蛍光特性が異なっている。図1は波長365nmの紫外線で励起した時のそれら

3 種類の希土類イオンの蛍光スペクトルである。Tb³⁺と Eu³⁺の 3 価希土類イオンは f-f 遷移と呼ばれる電子遷移による蛍光で、図 1 に示すような半値幅の小さい、鋭いピークを示すことがひとつの特徴である。2 価希土類イオンである Eu²⁺は、このような希土類イオンに特有の f-f 電子遷移による発光とはならない。Eu²⁺は d 電子軌道の混在した f-d 遷移による蛍光となり、図 1 に示すように発光ピーク幅の広い蛍光スペクトルとなる。また、蛍光・励起スペクトルとともに重要な蛍光特性に、蛍光寿命と呼ばれる蛍光の減衰時間が挙げられる。Tb³⁺の蛍光の減衰時間は励起を止めた時点から 10⁻³ 秒のオーダーで蛍光強度が減衰する。Eu³⁺もほぼ同様の時間で蛍光強度が減衰するが、Eu²⁺の減衰時間は、10⁻⁶ 秒と桁違いに短い。この現象も 3 価希土類イオンと 2 価希土類イオンの電子遷移の違いが、発光メカニズムに反映しているものである。¹⁾

ところで、光学素子材料である光学ガラスには希土類酸化物を多く含有するガラス組成系が存在する。B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln:希土類元素) を基本的な成分とした一連の光学ガラス群である。蛍光特性の良い希土類元素を光学ガラスの成分となっている希土類酸化物の一部と置換しても十分なガラスが得られる。Eu³⁺、Tb³⁺を含有する蛍光ガラスはこのような光学ガラスを基本とする酸化物ガラスを母体ガラスとしているが、2 価希土類イオンの Eu²⁺を含有するガラスは熔融中に酸化還元反応を制御することによって 2 価イオンの生成を促進することや母体成分が発光効率へ与える影響を考慮し、母体ガラスとしてフッ化物を主成分とするフツリン酸塩ガラスを使用している。また、希土類イオンの蛍光を利用したガラスの応用例では紫外線光源の照度管理を目的としたセンサシステムの基幹部品として使われていることが挙げられる。一定条件下で希土類イオン含有蛍光ガラスに紫外線を照射し、その強度を変えながら、蛍光強度を照度計で測定すると、蛍光強度(Ix)と励起光強度(mW)は直線的な関係を示す。このようなことから、UV 光を希土類イオンで可視光に変換し、その光を光ファイバを介してフォトダイオードで計測して UV 光強度に換算するというを測定比較することができる。

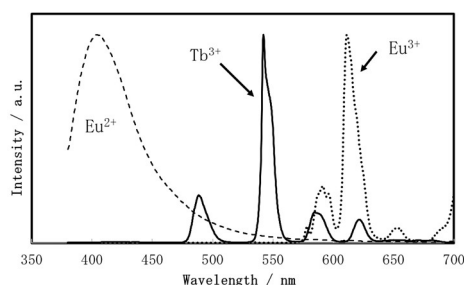


図1 希土類イオン含有ガラスの蛍光スペクトル

- 1) Fluorescent Glass Containing Rare Earth Elements. N. Sawanobori, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 363-367 (2017).

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3pm] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3pm-01] International Year of Glass: Glass moving forward with development -New functionalities and application prospects-

○Tetsuji Yano¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:50 PM

[B303-3pm-02] Anti-bacterial and Anti-viral coating for glass by Sol-gel method

○Mizuho Matsuda¹ (1. NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B303-3pm-03] Review of optically transparent RIS technology for coverage improvement of millimeter and terahertz waves toward 5G evolution & 6G

○Daisuke Kitayama¹ (1. NTT Corp.)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-3pm-04] Development of glass appearance simulation system

○Ken Uemura¹ (1. AGC Inc.)

3:00 PM - 3:30 PM

進化し続けるガラス ―新たな特性とアプリケーションの進展―

(東工大) 矢野 哲司

International Year of Glass: Glass moving forward with development - New functionalities and application prospects - (*Tokyo Institute of Technology*) Tetsuji Yano

Glass has been used and support the living of citizen, and activity of society from the early period of civilization of human being. Frequent innovative developments of glass played important roles and contributed to the evolution of human society, science and technology. Characteristics of glass have been changed to be sharper because new scientific knowledge and sophisticated technologies have been applied to glass. At the present, glass is one of the indispensable materials of infrastructure to connect world, build an advanced information society, and also preserve global environment. This presentation talks about the present status glass from the point of view of science and technology, and its role for sustainable future in celebration of International Year of Glass.

Keywords : International Year of Glass, Glass, Functionality, Application

ガラスは、人類史の創生期より、長い期間にわたり、利用し続けられてきた材料ですが、その時々革新的な発展により、生活や科学技術の飛躍的進化に貢献してきました。ガラス材料の特徴は、その科学的理解とプロセス技術の発展が相まってより精緻で高度なものへと変わり続けており、高度情報化社会を支え、環境を保護するインフラ材料として必要不可欠な材料に位置付けられています。この講演では、国際ガラス年を契機として、ガラスのいまを見渡ししながら、進化し続けるガラスが果たすであろう未来の役割、アプリケーションの進展について考えてみます。

ゾル-ゲル法によるガラス用抗菌・抗ウイルスコーティングの開発

(日本板硝子株式会社) ○松田 瑞穂

Anti-bacterial and Anti-viral coating for glass by Sol-gel method (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) ○Mizuho Matsuda

The use of glass products for the interactive displays such as touch panels and digital signage has increased. On the other hand, due to the pandemic of COVID-19, the needs for anti-bacterial and anti-viral functions for the products that are touched by hands has also been increased as an infection prevention measure. For the purpose, we have developed a coating technology that provides anti-bacterial and anti-viral functions to a glass substrate by sol-gel method. The coating consists SiO_2 matrix derived from sol-gel process including Copper as an anti-microbial component. The coating showed not only high anti-bacterial and anti-viral performance but durability applicable for the practical use.

Keywords : Anti-bacterial and anti-viral, Sol-gel method, Coating, Glass,

近年ガラス製品は、タッチパネルやデジタルサイネージのようなインタラクティブな情報のやり取りを担う部材としての活用が飛躍的に増加している。つまり、人の手がガラスに触れる機会が増えるということであるが、一方で新型コロナウイルス感染症の世界的流行により、感染予防対策の一つとしてそのような部材への抗菌・抗ウイルス機能のニーズが高まっている。このような状況を踏まえ、今回我々はガラス基材に抗菌・抗ウイルス機能を付与するコーティング技術を開発した。

今回新たに開発したコーティングは、ゾル-ゲル法によるガラス質のマトリックス中に活性成分として銅を含有したものをガラス基板上に薄膜として形成したものであり(図1)、銅が空気中の水分や酸素と反応して発生する活性酸素類が、菌やウイルスを構成する有機物質を分解する作用によりこれらを不活性化すると考えられる。

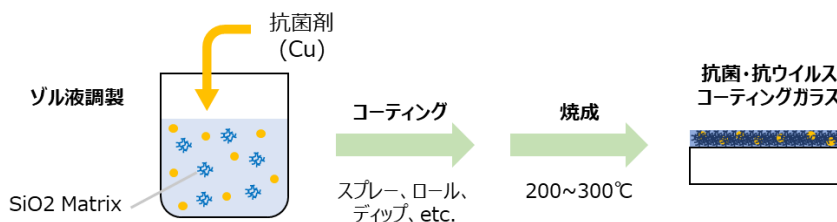


図1 ゾル-ゲル法による抗菌・抗ウイルスコーティングの作製プロセス

本コーティングによる抗菌・抗ウイルス性能は公的機関における国際規格に基づいた試験により評価され、今回試験した種類の菌・ウイルスの両方に対して、24時間の作用で99.99%以上を減少あるいは不活性化させる効果が確認された(表1)。

表 1 開発品の抗菌・抗ウイルス性能試験結果

	抗菌/抗ウイルス活性値	減少率(%)
大腸菌	6.1	99.99
黄色ブドウ球菌	4.1	99.99
インフルエンザAウイルス	4.2	99.99
ネコカリシウイルス	3.9	99.99

試料：抗菌抗ウイルスコーティングを施したフロートガラス
試験方法（抗菌性）：JIS Z 2801:2012, ISO22916（フィルム密着法）
試験方法（抗ウイルス性）：ISO21702
試験時間：24時間

また、本コーティングを施したガラス基板について、光学特性や耐久性などの特性を評価した（表 2）。溶液プロセスであるゾル-ゲル法の特性を生かし、銅を高い分散度で SiO₂ マトリックス中に内包したことで、コート後でもガラス基材の特長である高い透明性を維持している。また、基材に対する高い密着性や機械的強度、耐薬品性が得られ、さらに各種耐久性試験後も抗菌・抗ウイルス性能を維持していることが確認された。したがって、本コーティングはタッチパネル等の人の手による頻繁な接触操作が行われる用途にも使用することができ、アルコール等消毒液を含んだクロス等での清掃を受けても抗菌・抗ウイルス機能を維持可能であることが示唆される。

さらに、タッチパネル部材として視認性を確保することを目的とした耐指紋性コーティングとの併用も可能であり、実際に指紋付着防止機能と抗菌・抗ウイルス機能の両立が可能であることも確認されているので、その詳細についても報告する。

表 2 開発品の光学特性および耐久性評価結果

項目		評価条件	測定値
光学特性	全光線透過率(%)	JIS K 7361	92.70%
	ヘーズ率(%)	JIS K 7136	0.10%
	可視光透過率	380-780nm	91.50%
耐久性	鉛筆硬度	JIS K 5600, 750g	9H
	耐摩耗性	スチールウール(#0000) 350g, 1000 cycles	変化なし
	耐湿性	40℃-95%RH, 8時間	変化なし
	耐アルカリ性	2.5%KOH, 50℃, 5分間浸漬	変化なし
	耐熱性	160℃, 30分間	変化なし
	耐エタノール性	濃度70-75%, 8時間浸漬	変化なし

試料：抗菌抗ウイルスコーティングを施したフロートガラス（厚み1.1mm, 全光線透過率=92.3%, 可視光透過率=91.2%）

5G evolution & 6G おけるミリ波/テラヘルツ波のカバレッジ改善に向けた透明伝搬制御デバイスの技術動向

(日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所) ○来山 大祐

Review of optically transparent RIS technology for coverage improvement of millimeter and terahertz waves toward 5G evolution & 6G

(NTT Device Technology Laboratories, NTT Corp.) ○Daisuke Kitayama

Recently, research toward the further development of 5G (5G evolution) and the 6th generation mobile communication system (6G) is being actively pursued [1]. The millimeter-wave band, which is used in 5G, is capable of wideband transmission; however, the wave propagation is easily blocked by obstacles due to its short wavelength. Reconfigurable intelligent surface (RIS) that enables us to dynamically control the propagation channel, has been attracting much attention to address the issue of a non-line-of-sight coverage, e.g. optically transparent RIS based on glass substrate reported in [2]. In this presentation, the recent RIS technology trends and their underlying metasurface technology toward coverage formation for 5G evolution & 6G are reviewed.

Keywords : 5G evolution & 6G; Metamaterial; Metasurface; RIS

2020 年に第 5 世代移動通信システム (5G) の商用サービスが開始され、現在は 5G のさらなる発展 (5G evolution) と第 6 世代移動通信システム (6G) に向けた研究開発が盛んに行われている[1]。5G から用いられるミリ波帯は、広帯域伝送が可能である反面、その直進性の強さから電波が障害物により遮蔽されやすいという課題があり、この傾向は 6G にて議論されているテラヘルツ波帯ではより顕著となる。そこで見通し外カバレッジの課題に対して、伝搬環境を適応的・動的に制御しようと試みる Reconfigurable intelligent surface (RIS) という技術が注目されている。RIS は電磁波を散乱する多数の素子で構成され、面的な散乱特性の分布を設計/制御可能な“メタマテリアル・メタサーフェス技術”に基づいている。RIS のような面上の伝搬制御デバイスの社会実装を考える上では、街中の景観に溶け込むような意匠であることも求められ、例えば AGC 株式会社と NTT ドコモはガラス基板をベース材料として反射・透過の動的制御や電波レンズ機能を有する透明 RIS を実現している[2]。

本講演では、5G evolution & 6G に向けた重要課題の 1 つであるミリ波/テラヘルツ波帯のカバレッジ形成について、有望なアプローチとして注目されている RIS とその基盤技術となるメタサーフェス技術について最近の技術動向を概説する。

[1] NTT DOCOMO INC., "White paper: 5G Evolution and 6G,"

https://www.nttdocomo.co.jp/english/binary/pdf/corporate/technology/whitepaper_6g/DOCOMO_6G_White_PaperEN_v3.0.pdf.

[2] D. Kitayama, Y. Hama, K. Goto, K. Miyachi, T. Motegi, and O. Kagaya, "Transparent dynamic metasurface for visually unaffected reconfigurable intelligent surface," Opt. Express 29(18), 29292 (2021).

ガラス外観シミュレーションシステムの開発

(AGC 株式会社) 植村 健

Development of glass appearance simulation system

Ken Uemura(AGC Inc.)

This presentation is about our glass appearance simulation system which we developed. Glass is often considered to be quite difficult to accurately render by computer graphics, since it has optical characteristics of both transmission and reflection as well as even more complicated optics, while it is often used in great variety of purpose and environment. Since we have been going through tremendous amount of such research and development in many years, we have built rich database of optical properties of our materials and products. Combining this with our in-house raytracing technology which is capable of simulating the ultimate level of accurate physical optical phenomena, we developed our glass visualization system.

Here, we are mainly focusing on visualization of building glass, which is one of our main contribution to society, and introducing examples of accurately visualized building glass for purpose of checking color and aesthetics under variety of conditions including weather and environment. (Fig.)

弊社が開発したガラス外観シミュレーションシステムについて報告する。弊社が提供する素材のひとつであるガラスは、光の透過と反射をはじめとする複雑な光学物性を持ち、さまざまな環境や用途で使用されることが多いため、CGによる正確な外観の再現が難しい場合も多い。私たちは、これまで長年にわたるガラス等の素材研究や商品開発により培われてきた材料や部材の光学物性データベースと、物理法則を極限まで追求する自社開発の光線追跡シミュレーション技術を組み合わせることによって、ガラス商品の外観を正確に可視化できるCG映像生成システムを実現した。

本報告では、弊社の主要商品である建築用ガラスに焦点を当て、ビルのガラス外観色や衣装性を、さまざまな天候や環境下で正確に予測した例を紹介する。

(Fig.)



(a) 4 different glass types



(b) 4 different weather conditions



(c) realistic building CG

Fig. CG examples

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3vn] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi

Fri. Mar 25, 2022 4:10 PM - 6:30 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3vn-01] Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening

○Jun Matsuoka¹ (1. The University of Shiga Prefecture)

4:10 PM - 4:40 PM

[B303-3vn-02] Microscopic and thermodynamic understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient

○Masahiro Shimizu¹ (1. Kyoto Univ.)

4:40 PM - 5:10 PM

[B303-3vn-03] Development of functional transparent silica glass with various shape using 3D laser fabrication method

○Shigeru Fujino¹ (1. Kyushu University)

5:20 PM - 5:50 PM

[B303-3vn-04] Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

5:50 PM - 6:20 PM

ガラスはなぜ割れるのか： 原子レベルのメカニズムと強化方法

(滋賀県大工¹) ○松岡 純¹

Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening (¹*School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*) ○Jun Matsuoka¹

The spreads of mobile devices and solar panels increases the necessity of thin and strong glass against fracture.

Fracture is a chemical reaction in which all chemical bonds across a plane in a solid body. It is caused by stress, stress-induced crack formation, and crack propagation. Origin of the stress is not only the external force but also internal stress caused by thermal history, chemical processing, or unexpected chemical reactions.

One of the thermal history, inhomogeneity of cooling rate from the melt in a solid body, causes the internal stress. Faster cooling rate gives lower density in many glasses. This trend is considerable for glass with high thermal expansion coefficient. Glass having higher amount of atomistic voids (free volume) in three-dimensional network tends to have larger cooling rate dependence of density. By the way, when an indent is formed at the glass surface by contact with other hard solid, residual stress around the indent arise by densification and/or plastic deformation. Internal stress is also induced by chemical exchange of ions. Induced compressive stress gives the glass stronger, and tensile stress gives it weaker.

Crack is formed by the weakening of chemical bond caused by stress. Glass having higher amount of free volume gives lower tendency of contact-induced crack formation. This should be due to the stress reduction by densification.

Glass shows the slow crack growth phenomena, mainly caused by the breakage of covalent bond in glass network with the environmental water. Therefore, crack propagation is enhanced in humid atmosphere. Some glass compositions show plastic deformation, and it gives the tough glass.

Clarification of the fracture mechanism will contribute the development of strong glass.

Keywords : Glass; Three-Dimensional Network Structure; Crack Formation; Crack Growth; Strengthening

モバイル機器やソーラーパネルの普及は薄くて強いガラスの必要性を高めている。そこで本講演ではガラスが割れる原子レベルのメカニズムについて、ガラスの3次元網目構造の自由体積や結合交換という観点から説明する。また、ガラスの低速亀裂伸展の組成依存性と環境依存性を、化学反応の観点から説明する。更に、これらに基づいて割れにくいガラスを作る方法を紹介する。

破壊とは固体内のある面を横切る化学結合がすべて応力によって切断される化学反応である。破壊は応力の発生、応力によるクラック（鋭いキズ）の発生、それに続くクラックの伸長により生じる。このうち応力の発生は外力が印加された場合だけでなく、ガラスの熱履歴や化学処理、意図しない化学変化による内部応力によっても生じる。内部応力の発生やクラックの発生、クラックの成長は、すべて化学反応である。実用面では強度に対するガラス製品の寸法効果も重要だが、こちらは化学でなく破壊

力学に関する内容である。

内部応力のうち熱履歴の影響として重要なのは、融液からの冷却速度の不均質性である。大部分のガラスは冷却速度が速いほど低密度になる。そのため、一つの部材中に冷却速度の不均質性があると残留応力を生じる。熱膨張率が大きいガラスではこの効果が大きく、また、ガラスの3次元網目構造に隙間（自由体積）の多いガラス組成ほど、室温での密度への冷却速度依存性は大きい。他方で、ガラスが石などの剛体と衝突して表面に圧痕を生じると、その付近ではガラスの高密度化や塑性変形により残留応力が生じる^{1,2)}。また、ガラス中の小さなイオンを化学処理により大きなイオンに交換するとガラス表面に圧縮応力が生じて高強度になるが、逆に予期せぬ化学反応で大きなイオンがプロトンなどの小さなイオンに交換されるとガラス表面に引張応力が生じ低強度になる。

クラック生成は応力により化学結合が弱まることで生じる。ガラス表面に窪みがあると応力集中によって低い応力でも鋭いクラックが簡単に生じる。これに対し平滑な表面だと応力集中は生じないため、表面の平滑なガラス繊維はプラスチックの強化に使われている。剛体との接触によるクラック生成はガラス構造中に自由体積が多いほど生じにくくなり、これは高密度化で応力を吸収できるためと考えられる³⁾。

クラックの成長には瞬間的な破壊だけでなく小さな応力でのゆっくりとしたクラック伸展も存在し、それは主にガラス中の共有結合が環境中の水と化学反応することで生じる。そのため湿潤雰囲気では乾燥雰囲気よりもクラックは成長しやすい⁴⁾。また、幾つかのガラスは金属や有機高分子ほどではないが塑性変形（化学結合の交換）を生じ⁵⁻⁷⁾、塑性変形しやすいガラスはクラック成長への靱性が高くなる。

以上のようにガラスの破壊は複雑な現象であるが、その解明はガラスの高強度化へ向けた最良の手段であろう。

- 1) "Indentation Induced Densification of Sodium Borate Glasses", S. Yoshida, Y. Hayashi, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, *Phys. Chem. Glasses: Europe. J. Glass Sci. Tech. Part B*, **2009**, 50, 63.
- 2) "Micro-Photoelastic Evaluation of Indentation-Induced Stress in Glass", K. Asai, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian, *Materials Transactions*, **2019**, 60, 1423.
- 3) "Effect of Densification on Crack Initiation under Vickers Indentation Test", Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**, 356, 1768.
- 4) "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass", S.M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 407.
- 5) "Inelastic Deformation and Structure of Borate Glasses", K. Hirao, J. Matsuoka, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, 112, 336.
- 6) "Evidence of Plastic Deformation on Slow Crack Growth of Borate Glasses", J. Matsuoka, K. Hirao, N. Soga, *Fracture Mechanics of Ceramics*, **1992**, 10, 261.
- 7) "Transition in Deformation Mechanism of Aluminosilicate Glass at High Pressure and Room Temperature", K. Osada, A. Yamada, T. Ohuchi, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2020**, 103, 6755.

酸化物ガラス融液における温度勾配下の物質拡散の微視的・熱力学的解釈

(京大院工¹⁾) ○清水雅弘¹

Microscopic and thermodynamic understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Masahiro Shimizu¹

The temperature gradient is a general external field in high temperature processes of glass forming oxide melts. However, in the glass forming oxide melts, the atomic diffusion driven by the temperature gradient has not been investigated sufficiently. Here, we propose a thermodynamic model of the temperature-gradient driven atomic diffusion of oxide melts and interprets the diffusion direction (to hot side or cold side) of a component in the view of molecular structure. The model, called modified Kempers model, can predict the Soret coefficient, which is the quantitative factor to express the separation degree and diffusion direction at steady state under a temperature gradient, of experimental results better than order of magnitude accuracy.

Keywords: diffusion; temperature gradient; oxide glass melts; molecular dynamics; Soret effect

ガラス形成酸化物融液の高温プロセスにおいて温度勾配はありふれた外場であり、温度勾配下に置かれた多成分融液において、どの成分がどれだけ高温側もしくは低温側で高濃度となるかを定量的に把握することは工学的に重要である。一般に、温度勾配を駆動力とした拡散現象を「ソレー効果」と呼び、液体・固体の系においては拡散種間の強くかつ複雑な相互作用により、その機構は明らかになっていない。我々の研究グループでは、2018年に、ガラス融液のソレー効果の理論モデルである修正 Kempers モデルを提案した^{1,2)}。このモデルは、Kempers らによって提案されたソレー効果の熱力学モデル³⁾において、熱力学パラメータの基準状態を純物質の液体状態としたモデルであり、二成分系融液における成分1のソレー係数は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{Soret},1}^{\text{modified Kempers}} = \frac{v_1 v_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \frac{\frac{h_2 - h_2^{\text{PL}}}{v_2} - \frac{h_1 - h_1^{\text{PL}}}{v_1}}{T x_1 \frac{\partial(\mu_1 - \mu_1^{\text{PL}})}{\partial x_1}}$$

ここで下付き文字 1, 2 は二成分系融液の各成分に対応し、上付き文字 PL は純物質の液体状態(Pure Liquid)を示す。 v, h, T, μ, x はそれぞれ部分モル体積、部分モルエンタルピー、絶対温度、化学ポテンシャル、モル分率を表す。本講演では、ソレー係数の実験値および非平衡分子動力学による計算値を、修正 Kempers モデルによる理論値と比較し、当該モデルが実験値・計算値をオーダー以上の精度で予測できることを示すとともに、微視的な融液の構造とソレー効果の関係を考察する。

1) M. Shimizu, et al., *Sci. Rep.* **2018**, 8, 15489.

2) M. Shimizu, et al., *J. Chem. Phys.* **2021**, 154, 074501.

3) L. J. T. M. Kempers, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6330–6341.

3D 光造形技術による多様な形状を有する機能性透明シリカガラスの開発

(九大 GIC) ○藤野茂

Development of functional transparent silica glass with various shape using 3D laser fabrication method (Global Innovation Center, Kyushu University)○Shigeru Fujino

Silica glass attracts considerable interest because of its excellent properties of low thermal expansion, chemical durability and mechanical strength, and high transmittance in the vacuum-ultraviolet to near-infrared region. As a result, silica glass is used for optical component, electric device etc. However, it has been extremely difficult to process glass with ultra-precision and complex shapes. In this study, we have developed glass with complex shapes using 3D laser fabrication method.

Keywords : silica glass, additive manufacturing, powder sintering, laser fabrication method

高純度 SiO_2 のみからなるシリカガラスは、機械的強度、化学的耐久性、熱的安定性、真空紫外域から近赤外域における高い光透過特性を有することから、半導体製造用シリカガラス、ファイバーや光導波路等のみならず、次世代の産業分野を担う基盤材料として期待されている。しかしながら、図1に示すようにシリカガラスの液相線温度は 1730°C であるにも関わらず、 $10^{6.5}\text{Pa}\cdot\text{s}$ と我々が融体として容易にハンドリングできる $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ には程遠い。この理由から 2600°C での溶融が必要となり、更に、所望の形状に成形加工するには、多量の熱エネルギーと複雑な切削加工技術が必要であることが理解できる。従って、製造プロセスを簡略化した省エネルギー型透明シリカガラスの開発が望まれている。当日は切削加工不要を目指した 3D 複雑形状を有するシリカガラスの光造形技術について紹介させて頂く。

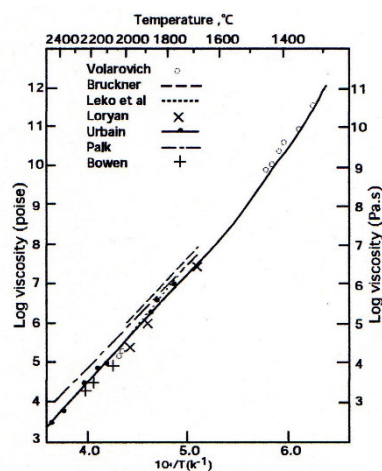


Fig. 1 Viscosity of SiO_2 melt¹⁻²⁾

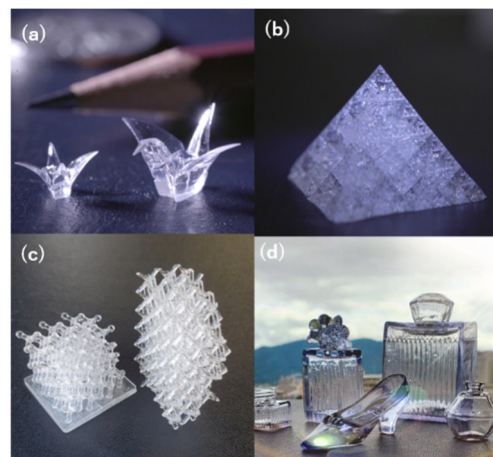


Fig.2 Laser fabrication 3D complex silica glass³⁾

- 1) Mysen B.O: Earth Science Rev. 27,(1990) 365.
- 2) Urbain G and M. Boiret: Ironmaking Steelmaking, 17, (1990) 255- 260.
- 3) 九州大学プレスリリース,2019,10.15. <https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/385>

全固体電池にむけたガラス電解質の進展

(阪府大院工) ○林 晃敏・作田 敦・辰巳砂 昌弘

Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Akitoshi Hayashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago

Sulfide glass electrolytes of Li_3PS_4 and Na_3PS_4 with high ionic conductivity and good deformability are an appropriate material for all-solid-state batteries with high safety and high energy density. Crystallization of these glasses increases their conductivity by precipitating meta-stable crystalline phases, and the obtained glass-ceramic electrolytes are also useful for solid-state batteries. $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ oxide and Li_3BN_2 nitride glasses prepared via mechanochemistry have the ionic conductivity of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ and a deformability similar to that of sulfide electrolytes. Amorphous positive electrode materials in the system $\text{NMC-Li}_2\text{SO}_4$ with good deformability have a large rechargeable capacity in all-solid-state batteries.

Keywords : Glass; Solid Electrolyte, All-solid-state Battery; Sulfide; Oxide

無機材料から構成される全固体電池は、安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた次世代蓄電池として、その実用化に向けた研究開発が活発化している。ガラス材料は高いイオン伝導性と優れた界面接合性を併せ持つため、全固体電池に適した固体電解質として期待されている。本講演では、ガラスをベースとする固体電解質の特徴と開発経緯を述べ、それらを用いた全固体電池の作製と研究の進展について発表する。

固相法の一つであるメカノケミカル法により、熔融急冷法では合成が困難なアルカリ金属含有量の高い組成の硫化物ガラス電解質が作製可能である¹⁾。本手法で合成したオルト組成の Li_3PS_4 や Na_3PS_4 ガラスは、室温におけるプレス成形のみで緻密化する優れた成形性をもち、電極活物質粒子と密着した固体界面を形成できる²⁾。また硫化物ガラスの結晶化によって、高温相を含む準安定相を室温安定化することによって、イオン伝導性に優れる様々なガラスセラミックスが得られる^{3,4)}。

メカノケミカル法により作製した $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 系酸化物ガラス⁵⁾や $\text{Li}_2\text{O-LiI}$ 系オキシハライドガラス⁶⁾、 Li_3BN_2 窒化物ガラス⁷⁾は、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導度を示し、硫化物に類似した優れた成形性をもつことから電極活物質との固体界面の形成が容易である。 NMC 正極活物質と Li_2SO_4 をメカノケミカル処理することによって、優れた成形性と混合伝導性をもつアモルファス正極活物質が得られる。これを上述のアモルファス酸化物電解質と組み合わせた酸化物型全固体電池は二次電池として機能する⁸⁾。

1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016); 2) A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013); 3) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012); 4) Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014); 5) M. Tatsumisago *et al.*, *J. Power Sources*, **270**, 603 (2014); 6) Y. Fujita *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 334 (2021); 7) M. Shigeno *et al.*, *Solid State Ionics*, **339**, 114985 (2019); 8) M. Nagao *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1802016 (2019).

Symposium | Medium and Long-Term Program | Frontier of Spin Qubits Created from Molecules

[B204-2pm] Frontier of Spin Qubits Created from Molecules

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Miyasaka, Shinya Hayami

Thu. Mar 24, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-2pm-01] Perspective in Molecular Spin Qubits in Coordination Compounds-Based Magnets

○Masahiro Yamashita¹ (1. Tohoku University)

1:05 PM - 1:35 PM

[B204-2pm-02] Quantum Spin Technology for Molecular Spin Qubits by Pulsed ESR

○Kazunobu Sato¹ (1. Osaka City University)

1:35 PM - 2:05 PM

[B204-2pm-03] Development of Molecule-Qubit Combining Single-Molecule-Magnet and Superconductor Electrode

○Tadahiro Komeda¹ (1. Tohoku University)

2:05 PM - 2:35 PM

[B204-2pm-04] Precision Synthesis of Graphene Nanoribbons with Localized Spins

○Akimitsu Narita^{1,2} (1. Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University, 2. Max Planck Institute for Polymer Research)

2:35 PM - 3:05 PM

[B204-2pm-05] Control of Quantum state of NV centers in diamond

○Norikazu Mizuochi¹ (1. Kyoto University)

3:05 PM - 3:35 PM

金属錯体磁性体を用いた分子スピנקュービットの新展開

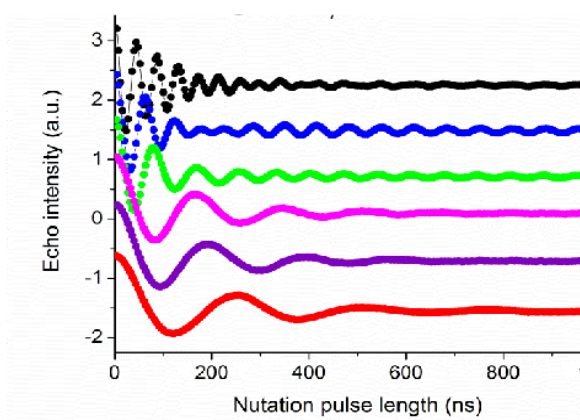
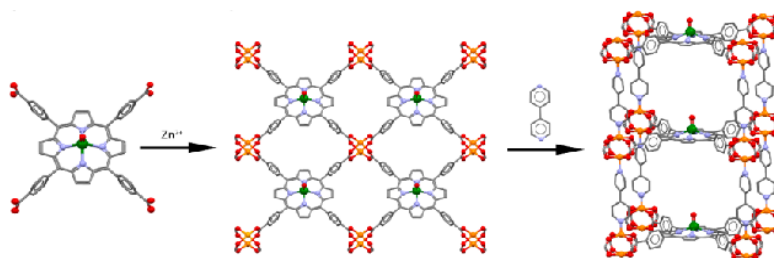
(東北大院理) ○山下 正廣

Perspective in Molecular Spin Qubits in Coordination Compounds-Based Magnets (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Masahiro Yamashita

Classical bits are composed of 0 and 1, while quantum bits (qubits) are composed of the superposition of 0 and 1. Quantum computer with qubits is very superior to supercomputer with the classical bits. Nowadays the qubits are realized in superconducting loops, photons, quantum dots, trapped atoms, and nitrogen vacancy. More recently, molecular spin qubits have attracting much attention due to the merits such as (1) spin phase control by pulse EPR, (2) high spin-polarization of the electron spin, and (3) high molecular designability. In order to realize the qubits, the longer spin-spin relaxation time (T_2) and spin-lattice relaxation time (T_1) are needed. In my lecture, I will focus on the molecular spin qubits in coordination compounds-based magnets by using the following four strategies; (1) crystal engineering method, (2) orbital engineering method, (3) g-tensor engineering method, and (4) molecular design method.

Keywords : *Molecular Spin Qubits; Quantum Computer; Coordination Compounds*

古典的なビットは0と1から構成されている。一方、キュービットは0と1の重ね合わせから構成されている。キュービットを用いた量子コンピューターは古典的なビットを使ったスーパーコンピューターに比べて計算速度が飛躍的に速いために、世界的に量子コンピューターの開発研究が盛んに行われている。これまでに、キュービットとして超伝導ループや量子ドットやダイヤモンド欠陥などで研究が行われてきた。一方、最近では分子スピנקュービットが高い分子設計性やパルス EPR を用いることができるために、盛んに研究されるようになってきた。しかし、問題点は、スピンスピン



緩和時間(T_2)およびスピン-格子緩和時間(T_1)が短いことである。これを克服するために、我々のグループでは、4 種の方法を用いて研究を進めている。本講演では、この 4 種の方法に関して紹介する。

1. 結晶工学的手法 (Crystal Engineering Method)

VO(TPP)錯体はかなり優れたキュービット候補として盛んに研究が行われていたが、まだ不十分であった。我々は VO(TPP)を基本素子として、3 次元金属-有機構造体(MOF)に組み込むことにした。前ページの上図で示したように逐次合成法で、VO(TPP) (0-D)に Zn^{2+} イオンを加えて 2 次元錯体を合成し、次にビピリジンを加えて目的とする 3 次元 MOF 錯体の合成に成功した。前ページの下図で示したように室温で Rabi 振動を観測することに成功した。テラヘルツ分光を行ったところ、出発分子の VO(TPP) (0-D)では分子の振動によるピークが約 60m^{-1} に観測されたが、3-D MOF 錯体では観測されなかった。つまり、MOF にすることにより格子振動を抑制して、室温でもコヒーレンスが観測できるようになったわけである¹⁾。次にハロゲン架橋 Pt(II)-Pt(IV)錯体 $[Pt(chxn)_2][PtX_2(chxn)_2]Y_4$ ($X=Cl, Br, I$; $Y=X, ClO_4$)に $[Cu(chxn)_2]Y_2$ を 5% ドーピングした $[Pt_{0.95}Cu_{0.05}(chxn)_2][PtX_2(chxn)_2]Y_4$ を合成して、交流磁化率によりドーピングされた Cu^{2+} イオン($S=1/2$)の磁化緩和時間を測定した。結果は、次元性に関しては 1 次元<2 次元であり、架橋ハロゲンに関しては $Cl<Br<I$ であった。これは、いずれも格子振動の大きさからうまく説明できる。

2. 軌道工学的手法(Orbital Engineering Method)

一般に Ni^{3+} 錯体($S=1/2$)は不安定であるが、 $[Ni(cyclam)X_2]Y$ 及び $R[Ni(mnt)_2]$ 錯体は比較的安定である。前者は八面体型六配位構造を持っており、不対電子は d_z^2 軌道にあるが、後者は平面型四配位構造であり、不対電子は d_{xz} 軌道にある。交流磁化率を用いた磁化緩和時間測定によると、前者の化合物の方が緩い磁化緩和を示す。これは分子振動の違いによるものであることが明らかになった。

3. g-テンソル工学的手法 (g-Tensor Engineering Method)

VO(TPP)錯体と CrN(TPP)は同型の四角錐型構造を持っている。これらの ESR を測定すると g-値の異方性は VO(TPP)の方が等方的である。そのために交流磁化測定により、磁化緩和が遅いことが分かった。

4. 分子設計手法 (Molecular Design Method)

マクロサイクル配位子としてポルフィリンからアニュレン配位子に変えた VO(Annulene)に置換基を誘導した錯体を 2 種類の錯体を合成した。ヘキシル基を導入した錯体に比べて、プロピル基を導入した錯体はこれまでの VO(TPP)よりも遅い磁化緩和を示した。この置換基効果の原因については現在、検討中である。

1) T. Yamabayashi, M. Atzori, L. Tesi, G. Cosquer, F. Santanni, M. E. Boulon, E. Morra, S. Benci, R. Torre, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli, and M. Yamashita, **J. Am. Chem. Soc.**, 140, 12090-12101(2018)

分子スピン量子ビットの状態制御とパルス ESR テクノロジー

(阪市大院理) 佐藤 和信

Quantum Spin Technology for Molecular Spin Qubits by Pulsed ESR
(Graduate School of Science, Osaka City University) Kazunobu Sato

Electron and nuclear spins are typical resources as molecular spin quantum bits (qubits) for quantum information science in molecules. Precise spin technology for the spin qubits is one of the fundamental issues in the field of molecular spin quantum science. Pulsed ESR and electron-nuclear multiple resonance (ENDOR/ELDOR) techniques are introduced as the quantum spin technology to manipulate electron spin qubits. We are going to describe observation of quantum coherence between electron and nuclear spins and verification of the spinor nature of both electron and nuclear spins (4π periodicity) by pulsed ENDOR technique and two- electron spin qubits manipulation by pulsed ELDOR technique.

The pulsed ESR techniques are integrated by applying arbitrary waveform generator (AWG), and the AWG based ESR technology overcomes technical limitation in ESR spectroscopy. We will present the advanced AWG-ESR techniques and spin-qubit control with arbitrary waveform pulses. The AWG-ESR techniques have been applied to typical spin systems for considering the spin excitation underlying quantum control. We also discuss a GRAPE (GRadient Ascent Pulse Engineering) approach based on the AWG-ESR technology as a promising method for global control of spins in molecular spin systems.

Keywords : *Quantum Spin Technology; Pulsed ESR; Molecular Spin Quantum Computer; Spin qubit; Arbitrary Waveform Pulse*

分子スピン系における電子スピンや核スピンは、代表的な量子情報リソースの一つである。分子内の電子・核スピンを量子ビットとして捉えることにより、重ね合わせや絡み合い状態などの量子状態に特有な性質を用いて、超並列化や情報検索など効率的な量子情報処理が実現できる。物質がもつスピンなどの量子性を用いて情報処理を実現するためには、量子情報を担う量子性物質を開発し、その量子状態を精密に制御することが重要であり、物質科学や制御技術におけるチャレンジングな課題である。本講演では、分子内のスピンを量子ビットとする量子情報処理を実現するスピンテクノロジーとして、パルス ESR/電子多重共鳴(ENDOR/ELDOR)技術やパルス波形制御技術と安定な分子スピン系への適用を紹介する。安定な分子スピンモデル系や弱交換相互作用系の量子状態評価と状態変換の実験を示すとともに、パルス波形最適化等の高精度なスピン制御に向けた最適化手法について議論する。

パルス ESR/ENDOR 法による分子スピン系の量子状態制御

分子スピン系を量子情報処理に資するための重要な要請は、安定性と長い位相緩和時間である。位相緩和は量子情報の保持能力に直結するため、長い位相緩和時間をもつスピン系の探索、創出が不可欠であり、分子スピン系の最適化を進める研究が重要になってくる。我々は、量子情報を長く保持できる分子システムとして、分子内・分

子間の磁氣的相互作用を抑えた分子スピン希釈単結晶系や同位体標識した安定ラジカル系に着目し、電子・核スピン系の量子状態制御の研究を行ってきた[1-4]。量子状態制御は、①量子ビットの初期化（擬純粋状態の生成）、②量子演算処理（量子絡み合い状態の生成と制御）、③量子状態の観測の3つの過程に分けることができる。これら3過程を含む量子演算回路を、パルス ENDOR 技術を用いてマイクロ波とラジオ波パルスを組み合わせたパルス系列で構築し、量子状態制御を行った。時間比例位相増加 (TPPI) 法を用いてマイクロ波とラジオ波の位相干渉を観測することにより、スピン状態間のコヒーレンスに関する知見を得ることに成功した。また、生成した量子絡み合い状態に対して、選択的なマイクロ波、或いはラジオ波パルスを照射することにより、スピン-1/2 のスピノールに由来する 4π 周期性が観測されることを示した。これは、電子-核スピン混在系における量子絡み合い状態の生成を証明するとともに、量子状態の位相変換過程を示すものであり、量子状態を実験的に操作・制御できることを示している。

任意波形マイクロ波技術による電子スピン運動の制御

電子スピンニューテーション法は、照射する矩形パルスのパルス幅依存性を観測することにより電子スピンの運動を観測し、電子スピンの遷移モーメントを定量的に評価する方法であるが、スピン系の量子ビットとしての機能評価に適用される例が増えてきている。近年のマイクロ波技術の発展により様々な任意波形パルスを用いた量子状態制御が実現可能となってきた。一般的なパルス ESR 法で用いる矩形パルスに代えて、任意波形パルスを実験に用いることができるため、波形制御によって電子スピン遷移に関わるスピンの運動を操作することが可能である。我々は、任意波形信号発生器を導入した AWG-ESR 技術を用いて、チャープパルスによる断熱的スピン制御や強度変調パルスである GRAPE パルス[4]によるスピン状態制御を行い、ESR スペクトルの操作を通して、スピン混在系における選択的な電子スピン遷移、或いは電子スピンのみを制御する GRAPE パルスによるスピン選択操作が可能であることを実験的に示してきた。ESR 遷移の励起に関わる電子スピンのニューテーション運動とスピン状態の関係を概観し、矩形パルスや任意波形パルスの下での電子スピン運動を視覚的に理解することにより、スピン状態の制御への適用を議論する。等方的な弱交換相互作用ヘテロビラジカル系[5]を対象に、2 電子スピン系における交換相互作用の影響よりスピン制御を達成するためのマイクロ波パルスの最適化について触れる予定である。

- 1) K. Sato, Y. Morita, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3739-3754.
- 2) S. Nakazawa, K. Sato, Y. Morita, T. Takui et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9860-9864.
- 3) S. Yamamoto, K. Sato, T. Takui et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 2742-2749.
- 4) T. Shibata, K. Sato, T. Takui et al., *Appl. Magn. Reson.*, **2021**, in press. (DOI: 10.1007/s00723-021-01392-5)
- 5) K. Sato, E. Bagryanskaya, T. Takui et al. *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*, 7507-7515.

Development of Molecule-Qubit Combining Single-Molecule-Magnet and Superconductor Electrode

Tadahiro Komeda

Tohoku University, IMRAM

tadahiro.komeda.a1@tohoku.ac.jp

The application of magnetic molecules to the materials of the devices for the quantum information process attracts attention. It is critical to make the sharp spin state of the molecule coupled efficiently with the electric current and substrate. The double-decker phthalocyanine complex of bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc₂) molecule showed intriguing single-molecule magnet (SMM) behavior and was examined on the substrates Au(111) and Ag(111). Here, we studied the TbPc₂ molecule adsorbed on the superconducting substrate of NbSe₂ to demonstrate the use of the mix states between the SMM spins and the superconducting state. By combining with the radio frequency microwave injection shown in Figure 1, we can manipulate the qubit system of the SMM molecule.

Experimentally, we show the scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS) studies at the sample temperature of 400 mK (Unisoku, Japan) for the system of TbPc₂ molecules. The system is equipped with 10 T magnet and the microwave injection system.

First, we observed Yu-Shiba-Rusinov (YSR) states formed by the superconductor and the magnetic molecule systems, which appear in the superconducting gap. Figure 2 shows the YSR state induced by the magnetic field of the TbPc₂ molecule, which can be manipulated with the molecule's structural configuration. Next, we examine the ESR/NMR signals detected by the RF signal injection (Figure 3). This has been achieved by monitoring the YSR signal intensity as the function of the RF frequency. The plot shows the resonance at the frequencies expected for the ESR/NMR resonances of the TbPc₂ molecule. We anticipate our results can be contributed towards the utilization of SMM as the building blocks of the future spintronics devices as well as fascinating application to the data storage or quantum computing.

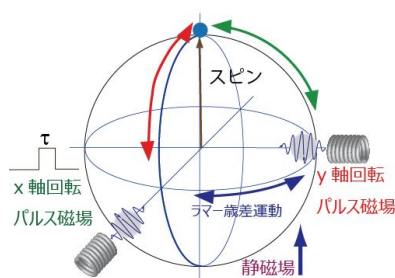


Figure 1 Illustration of the spin qubit manipulation with pulse RF.

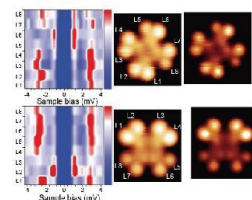


Figure 2 Topographic and spectroscopic mapping of the TbPc₂ molecule on NbSe₂

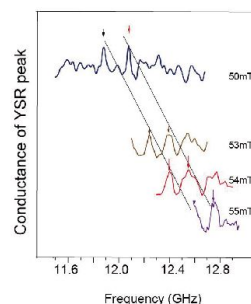


Figure 3 ESR/NMR detected by the tunneling current for TbPc₂ molecule

局在スピンを有するグラフェンナノリボンの精密合成

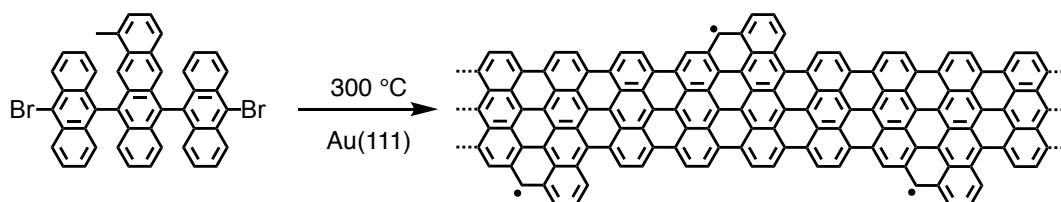
(沖縄科技大¹・マックス・プランク高分子研²) ○成田 明光^{1,2}

Precision Synthesis of Graphene Nanoribbons with Localized Spins (¹Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University, ²Max Planck Institute for Polymer Research) ○ Akimitsu Narita,^{1,2}

Graphene nanoribbons (GNRs) are quasi-one-dimensional nanostructures of graphene with unique physical properties that are dependent on their chemical structures.^{1,2} Although GNRs cannot be obtained with well-defined structures by the predominant top-down fabrication methods, including the lithographic patterning of graphene and unzipping of carbon nanotubes, the bottom-up synthesis based on the methods of organic, polymer, and surface chemistry can afford atomically precise GNRs.^{1,2} GNRs with varying electronic and optical properties can be obtained by careful structural design involving different edge structures.¹⁻⁴ In particular, zigzag edges in specific configurations can bear localized electronic spins, which can show ferromagnetic or antiferromagnetic coupling depending on their relative alignment.⁵

Keywords : Graphene nanoribbon; Bottom-up Synthesis; Nanocarbon; Spin; On-Surface Synthesis;

グラフェンの擬1次元ナノ構造であるグラフェンナノリボン (GNR) は、その化学構造に依存して様々な特異な物性を示し、次世代炭素材料として盛んに研究されている^{1,2}。グラフェンからのリソグラフィによる切り出しに代表されるトップダウン法では正確な構造や特定の物性を有する GNR を得るのが困難であるが、有機化学や高分子化学、そして表面科学の手法を用いたボトムアップ法により GNR の精密合成が可能となる。前駆体分子の構造を適切に設計することで、様々な GNR を合成可能であり、これまでに多彩な電子的、光学的物性が明らかとなってきた¹⁻³。本講演では、アームチェア端とジグザグ端を併せ持ち特異な電子状態を示す GNR、その類似構造でジグザグ端上に局在スピンを有する GNR の合成について紹介する³⁻⁵。GNR のエッジ上でのスピンの並べ方により強磁性的、または反強磁性的な相互作用を示し、GNR の磁性材料としての応用可能性も示唆される⁵。



1) Z. Chen, A. Narita, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2001893.

3) O. Gröning, S. Wang, X. Yao, C. A. Pignedoli, G. Borin Barin, C. Daniels, A. Cupo, V. Meunier, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature* **2018**, 560, 209.

4) Q. Sun, Y. Yan, X. Yao, K. Müllen, A. Narita, R. Fasel, P. Ruffieux, *JPCL* **2021**, 12, 8679.

5) Q. Sun, X. Yao, O. Gröning, K. Eimre, C. A. Pignedoli, K. Müllen, A. Narita, R. Fasel, P. Ruffieux, *Nano Lett* **2020**, 20, 6429.

ダイヤモンド NV 中心の量子状態制御

(京大化研) ○水落 憲和

Quantum control of Spin of NV centers in diamond (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Norikazu Mizuochi

An electron spin in a nitrogen-vacancy (NV) center in diamond has excellent properties such as single spin manipulation and readout at room temperature. Thus NV center has the potentials to realize quantum information processing, nano-scale magnetic- and electric-fields sensors. Recently, we investigate quantum hybrid systems and utilized n-type diamond toward higher sensitivity, longer spin coherence times and charge state stabilization. We realized in our sample that the longest inhomogeneous spin-dephasing time ($T_2^* \approx 1.5$ ms) and Hahn-echo spin-coherence time ($T_2 \approx 2.4$ ms) of single electron spin in NV centres, ever observed in room-temperature solid-state systems [1]. Furthermore, we introduce our research about a non-adaptive algorithm for increasing the dynamic range principally limitlessly for alternating current field sensing, while being able to get arbitrarily close to the best possible sensitivity [2]. In the presentation, we will introduce the principle of quantum control, the principle of quantum sensing method, and recent progress in the application using the NV center in diamond.

Keywords : Diamond; Quantum sensor; NV center; spin; coherence

近年、量子科学技術の発展に伴い量子コンピュータ、量子暗号通信、量子センサに関心が持たれ、研究が活発になされている。量子センサに関する科学と技術については、既存のセンサに対し、高感度化や高空間分解能化が期待される。いくつかの量子センサ系の中で、量子状態を効率よく生成、制御できることからスピンを用いた量子センサに関心が持たれる。特にダイヤモンド中の NV 中心の電子スピンは、固体系電子スピンの中で室温では一番長いスピンコヒーレンス時間を有し[1]、

且つ単一スピンを室温でも観測できる。我々は更に、量子センサの計測範囲を、感度を維持しつつ広げる手法開発を行った[2]。NV 中心を用いた量子センサでは、磁場のみならず、電場、温度、圧力、pH など計測でき、それらの高感度センサとして幅広い分野での応用が期待される。近年、ダイヤモンドナノ粒子の作製技術も発展し、生命科学への応用が期待されている。本講演では、ダイヤモンド中の NV 中心を用いた量子制御の基本原則、応用面における近年の進展について紹介する。本講演での研究は Q-LEAP (No. JPMXS0118067395, JPMXS0120330644)、OPERA (No. JPMJOP1841)、科研費 (No. 21H04653)、京大化研国際共同研究(No. 2021-114, -113)の支援を得た。

1) E. D. Herbschleb, H. Kato, Y. Maruyama, T. Danjo, T. Makino, S. Yamasaki, I. Ohki, K. Hayashi, H. Morishita, M. Fujiwara, N. Mizuochi, *Nature communications*, **2019**, 10, 3766. 2) E. D. Herbschleb, H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, N. Mizuochi, *Nature Communications*, **2021**, 12, 306.

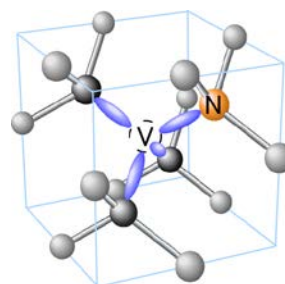


Figure 1. The structure of the NV center in diamond.

Symposium | Medium and Long-Term Program | Condensed Electronic Conjugation of Molecular Materials: Revisiting Electronic Conjugation

[B204-1pm] Condensed Electronic Conjugation of Molecular Materials: Revisiting Electronic Conjugation

Chair, Symposium organizer: Shu Seki, Hiroshi Shinokubo

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-1pm-01] Condensed Conjugation Molecular Physics and Chemistry: Revisiting Electronic Conjugation Leading to Innovative Physical Properties of Molecular Materials

○Shu Seki¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:15 PM

[B204-1pm-02] Electron transport and crystal structure prediction of layered molecular system

○Tatsuo Hasegawa¹ (1. The University of Tokyo)

1:15 PM - 1:45 PM

[B204-1pm-03] Physical properties controlled by hydrostatic pressure and uniaxial strain

○Taishi Takenobu¹ (1. Nagoya University)

1:45 PM - 2:00 PM

[B204-1pm-04] Creation of Novel Spin-polarization Materials utilizing Molecular Chirality

○Masayuki Suda^{1,2,3} (1. Kyoto Univ., 2. JST PRESTO, 3. RIKEN)

2:10 PM - 2:25 PM

[B204-1pm-05] Excellent device performance from higher-density organic films

○Toshinori Matsushima¹, Yu Esaki¹, Aoyama Tetsuya², Chihaya Adachi¹ (1. Kyushu University, 2. RIKEN)

2:25 PM - 2:55 PM

[B204-1pm-06] Charge injection and electronic phase transition in molecular solids

○Shun Watanabe¹ (1. The University of Tokyo)

2:55 PM - 3:10 PM

[B204-1pm-07] Materials and Device Structures in Organic LEDs

○Junji Kido¹ (1. Yamagata University)

3:10 PM - 3:40 PM

高密度共役の科学：電子共役概念の変革と電子物性をつなぐ

(京大院工) 関 修平

Condensed Conjugation Molecular Physics and Chemistry: Revisiting Electronic Conjugation Leading to Innovative Physical Properties of Molecular Materials (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Shu Seki

Herein, we will establish a novel concept of intermolecular electronic conjugation, referred to as “X”-conjugation, by revisiting thoroughly the longitude and latitude in the development of “conjugation” in chemistry. Starting from the precise design of organic molecules with well-confined intermolecular spaces, thermal fluctuations in the condensed phases of molecular systems will be controlled perfectly by the wide-range/spatial alignment of intermolecular interactions as well as the leading-edge energy dissipation theory. Such control will result in extraordinarily high density-of-states (DOS) in the molecular substances. A series of unique assessment techniques of opto- and magneto-electronic properties of molecular materials is presently the central complex of the current research project, pioneering the unprecedented properties of molecular systems with “X”-conjugation.

Keywords : *Condensed Conjugation; aromaticity; antiaromaticity; X-conjugation*

さまざまな物質の性質～物性について見つめてみれば，electron/電子に関係のない物性が世の中にはほとんど存在しないことに気づく．すぐに思い浮かべることができるのは，原子核反応くらいだが，原子“核”の寄与が極めて大きい質量（とそれにまつわる性質）ですら，物質の密度（とそれにまつわる熱容量などの性質）など，電子の介在になしに議論することはできない．電子共役概念は，単純に電子の（空間的な）非局在性に伴うエネルギー利得として 1899 年，Thiele によってすでに定義されている．この定義に則った電子共役は果たしてこれまで物質として具現化され，検証されてきた $\pi \cdot \sigma \cdot \delta$ 共役などの電子の原子軌道角運動量をもとに定義されたもののみののだろうか？ 体積を有する 3 次元空間中の自由粒子の状態数を量子統計力学において数え上げれば，

$$\Omega(\varepsilon) = (2m)^{3/2} (6\pi^2 \hbar^3) \cdot V \varepsilon^{3/2} \quad (1)$$

という誰もが学部で固体物理学の講義で学ぶ，極めてシンプルな量子理想気体を理解するための状態数モデルに思い至る．体積ひいては電子非局在性を直接反映する L の拡張は，高い準位密度： $d\Omega(\varepsilon)/d\varepsilon$ の達成に直結することから，なるべく多くの電子を空間に充填しつつ高い非局在性を維持するという考え方に矛盾は無い．“分子空隙の電子”非局在性は，例えば溶媒和電子のような過渡的なモデル¹⁾，あるいは分子間電子対生成のような静的なモデル²⁾によってすでに議論がなされているが，高度に組織化して充填しつつ，高い $\Omega(\varepsilon) \cdot d\Omega(\varepsilon)/d\varepsilon$ を達成することは可能であろうか？ 物質の秩序性と空間充填に対するアプローチとしてまず思い浮かぶのは Wallach 則³⁾で，分子対称性とその物性という，化学における根源的な問いの一つとして現在も興味を引き続けている⁴⁾．分子対称性と物質状態密度に関する高密度共役からのアプローチについても紹介する．

1) J. Ma, S. Seki, *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 102; 2) H. Shinokubo *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620; D. Sakamaki, S. Seki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16597; T. Kubo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665; 3) O. Wallach, *Ann. Chem.* **1887**, *238*, 78; 4) C. P. Brock, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9811.

層状分子系の電子輸送と結晶構造予測

(東大院工¹) 長谷川 達生¹

Electron Transport and Crystal Structure Prediction of Layered Molecular System (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Tatsuo Hasegawa¹

Layered molecular system composed of rod-like π -conjugated organic molecules is quite attractive and promising to realize the condensed π -electronic conjugation system. Herein, we present and discuss our recent studies to develop layered organic semiconductors, with focusing on the concept of high layered crystallinity that is obtainable with unsymmetric rod-like organic molecules composed of extended π -electron cores linked with long alkyl chains, which are found to provide high-performance printed organic thin-film transistors. We also argue the possibility of step-by-step crystal structure prediction of these materials.

Keywords : Organic semiconductors, Layered crystallinity, Thin-film transistors, Crystal structure prediction

π 共役分子の2次元配列により得られる層状結晶構造は、分子間の空隙を最小化した高密度 π 共役系を実現する舞台として有力である。実際、チエノアセン類による縮合多環系に長鎖アルキル基を連結した有機分子(図1に例)は、単純な構成でありながら、近年、優れた層状有機半導体を多数与えることが明らかになりつつある。本講演では、これら分子が共通して示す高い層状結晶性をキーワードに、分子配列構造と π 電子機能について議論したい。

長軸に沿って非対称なこれら棒状分子は横繋ぎりの分子層を形成し易く、かつ長軸の向きが互いに相対する分子層の対が、細胞膜に似た2分子膜構造を形成することで、層状性(層の独立性)を著しく増強させる^{1,2)}。実際これら分子は、分子層レベルの厚みの極薄結晶を形成し易く、また単層2分子膜構造の構築も可能である³⁾。そこでは、アルキル鎖間の層状秩序化が、 π 共役骨格による層状ヘリンボーン(layered herringbone; LHB)構造(図1a)の形成を促し、補強する役割を担う。これらの特徴は、半導体-絶縁層界面からなる薄膜トランジスタ(TFT)を構築する上では理想的であり、実際に層内に形成された2次元 π 共役系にもとづく優れたデバイス特性を得ることができる^{4,5)}。またこれら層状有機半導体は、塗布(溶液プロセス)により容易に高均質な結晶性薄膜を形成できる顕著な特長がある。そこでは、溶液の気液界面近傍で生じる液晶性の前駆膜を介して逐次的に単結晶薄膜化が進行することが、

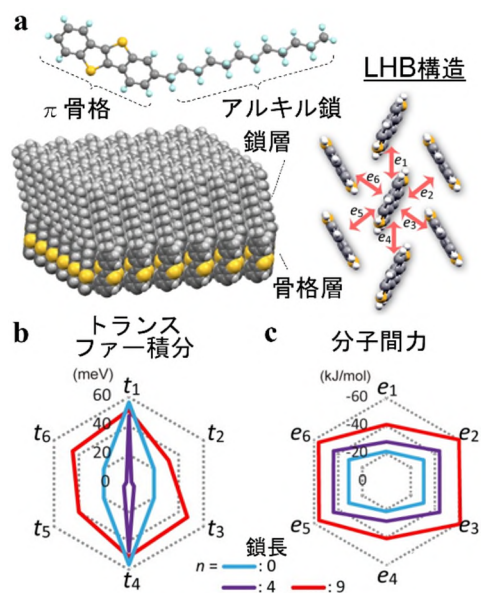


図1 (a)有機半導体 mono-C₆H-BTBT の層状ヘリンボーン構造、(b)分子間トランスファー積分、(c)分子間力。

分子動力学計算により示されている⁶⁾。これらの特長を駆使することで、撥液性のきわめて高いゲート絶縁層とのクリーンな半導体界面を塗布形成することも可能であり (図2a)、これにより理論限界に迫る超高急峻なスイッチングを示す塗布型 TFT 構築が実現している (図2b)⁷⁾。さらに、各種 π 共役骨格への適用や、これらに付与する置換基の位置や種類により多種多彩な積層様式が発現し競合することが明らかになりつつある⁸⁻¹³⁾。

これら層状有機半導体の基本的な電子構造・ π 電子機能は、分子配列構造 (結晶構造) がいったん分かれば、最高占有分子軌道間の重なりなどをもとに、ある程度の見通しを立てることができる (図1b)。一方、分子間に働く分子間力についても、近年、高精度量子化学計算を用いた詳細な解析が可能になってきており¹⁴⁾、アルキル基の役割を含めた層状結晶構造の起源に関する理解が大幅に進んできている (図1c)。ただここで問題となるのが、結晶内での詳しい分子配列構造を、分子の設計段階では知り得ないことである。結晶構造予測は計算科学上の難問であることが古くから指摘されており、結晶内の多数の分子の配置や方位を正しく予測することは未だ困難である¹⁵⁾。このため、高性能な半導体が得られるかどうかは、実際に分子を合成し、デバイスを作ってみるまでは分からないというギャンブル的要素が色濃く残っている。これこそが実験家にとっての醍醐味ではあるものの、材料開発の足枷となっていることも事実である。単なる結果の解析から予測への進化が今後の材料開発において強く希求されるなか、本稿で紹介した層状性有機半導体は、比較的単純な分子構造、稠密なパッキング構造、支配的な分子間相互作用が明瞭なことを活かして、段階的な構造最適化による結晶構造予測が可能になりつつある。これらを含めた研究の現状について紹介したい。

本研究は井上悟・都築誠二・荒井俊人・松岡悟志・浜井貴将・北原暁・東野寿樹・堀内佐智雄・熊井玲児・峯廻洋美・米谷慎の各氏を含む方々との共同研究によります。また本研究は CREST 革新材料開発 (JPMJCR18J2) による支援を受け行われました。

1) S. Inoue et al., *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3809. 2) H. Minemawari et al., *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1245. 3) S. Arai et al., *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1707256. 4) T. Hamai et al., *Phys. Rev. Appl.*, **2017**, 8, 054011. 5) T. Hamai et al., *Phys. Rev. Mater.* **2020**, 4, 074601. 6) M. Yoneya et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 8796. 7) G. Kitahara et al., *Sci. Adv.* **2020**, 6, eabc8847. 8) S. Inoue et al., *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5050. 9) S. Inoue et al., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12493. 10) T. Higashino et al., *CrystEngComm* **2020**, 22, 3618. 11) S. Arai et al., *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1906406. 12) T. Higashino et al., *Chem. Mater.* **2021**, 33, 7379. 13) S. Inoue et al., *Chem. Mater.* **2022**, 34, 72. 14) 都築誠二「有機分子の分子間力」(東京大学出版会) **2015**. 15) 例えば, A. R. Oganov et al. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 4, 331.

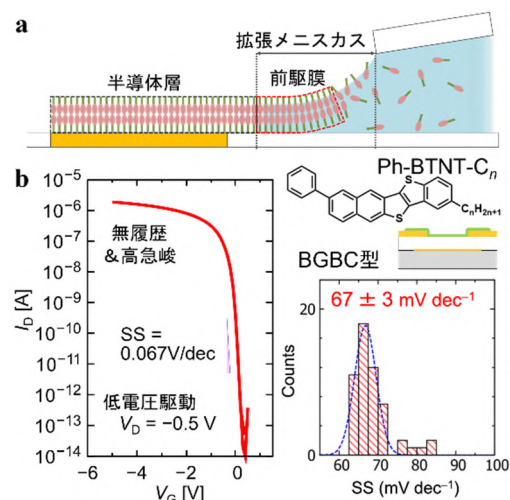


図2 (a)溶液法による層状有機半導体の製膜過程の模式図、(b)有機TFTの伝達特性とスイッチング特性。

圧力と歪みを用いた物性制御

(名大院工) ○竹延 大志

Physical properties controlled by hydrostatic pressure and uniaxial strain (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Taishi Takenobu

“Hydrostatic pressure” and “uniaxial strain” can be powerful tool to control lattice parameter and crystal symmetry of materials. Particularly, organic materials are one of the most suitable materials to apply these methods due to their intrinsic flexibility. Here, I will introduce our recent progress of physical properties controlled by hydrostatic pressure and uniaxial strain.

Keywords : Hydrostatic pressure; Strain; Physical properties

『圧力』や『歪み』は、物質の格子定数や結晶構造の対称性を変化させる強力な手法である。例えば、静水圧を用いた格子定数制御は物性物理において一般的な研究手法であり、シリコン膜に歪みを加えた歪みシリコンは LSI の性能を引き上げる半導体プロセス技術として知られている。特に、有機材料に代表させるような本質的な柔軟さを有する材料は、圧力や歪みにより物理的な性質を自在に制御できる可能性があり、既に多くの研究が行われている。一方で、物性物理におけるもう一つの一般的な研究手法として、物質中の電荷数を制御するキャリアドーピングが知られているが、『圧力』や『歪み』とキャリアドーピングを組み合わせた物性制御は極めて限定されている。そこで我々は、キャリアドーピング手法として電解質を用いた電気二重層ドーピングおよび電気化学ドーピングを駆使し、『圧力』や『歪み』とキャリアドーピングを両立させた。より具体的には、プラスチック基板上の極薄膜への歪み導入(図1)と、圧力媒体に電解質を用いた静水圧印加(図2)の二手法について紹介する¹⁻³⁾。

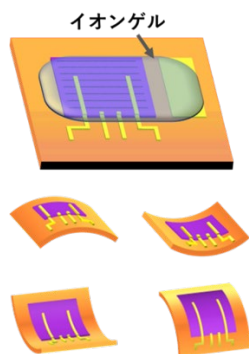


図1 素子構造と歪み実験

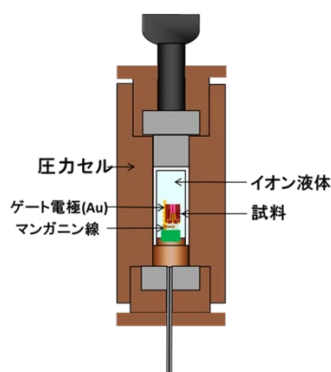


図2 静水圧印加実験

- 1) Room-Temperature Chiral Light-Emitting Diode Based on Strained Monolayer Semiconductors. J. Pu et al., *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100601.
- 2) Two-dimensional ground-state mapping of a Mott-Hubbard system in a flexible field-effect device. Y. Kawasaki et al., *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaav7282.
- 3) Electrolyte-Gating-Induced Metal-Like Conduction in Nonstoichiometric Organic Crystalline Semiconductors under Simultaneous Bandwidth Control. H. Ito et al., *Phys. Status Solidi RRL* **2019**, 1900162.

分子キラリティを利用した新奇スピン偏極材料の創製

(京大院工・JST さきがけ・理研) 須田 理行

Creation of Novel Spin-polarization Materials utilizing Molecular Chirality

(Graduate School of Engineering, Kyoto University, JST PRESTO, RIKEN)

○Masayuki Suda

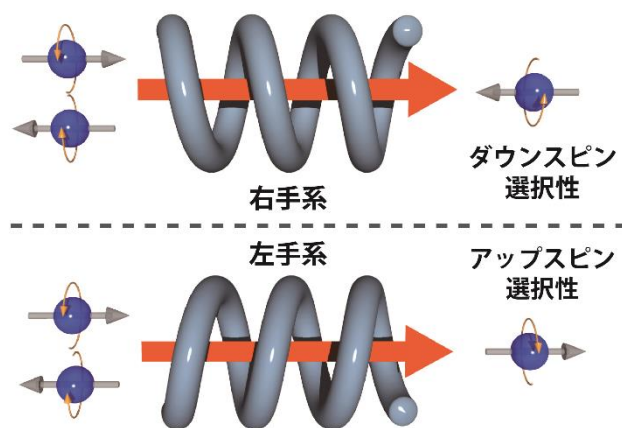
Recently, the chiral-induced spin-selectivity effect was discovered in which chiral molecules act as spin filters. This effect opens new possibility not only for future molecular spintronics but also for spin-electrochemistry. In this talk, novel chiral materials which shows high spin-polarization will be introduced and the possibility for developing new molecular spintronics and spin-electrochemistry utilizing these materials will be discussed.

Keywords : Aziridine; Chirality; Spintronics; Chiral-induced spin-selectivity effect

分子のキラリティと物理現象のキラリティを統合する“真のキラリティ”は「空間反転対称性 P は破るが、純粋回転 R と時間反転対称性 T との組み合わせ RT は破らない」と定義される。すなわち、(非スピン偏極)電流はアキラルな現象と定義されるのに対し、スピン偏極電流はキラルな現象と定義することが出来る。この事実は、電流からスピン偏極電流へのキラル分子による新たな変換原理の可能性を示唆する。

実際に近年、R. Naaman らによりキラル分子によるスピン選択性: "Chiral-induced Spin Selectivity (CISS) effect"が報告され、外部磁場や磁性体を用いない新たなスピン偏極電流の生成法として注目を集めつつある。

本講演では、低次元ナノ構造にキラル分子を組み込むという新戦略によって創製した高スピン偏極材料を紹介すると共に、これらの材料のスピン트로ニクス並びに電気化学分野への応用の可能性などについても議論する。



1) M. Suda et al., *Nat. Commun.* 2019, 10, 2455., 2) A. Inui et al., *Phys. Rev. Lett.* 2020, 124, 166602.

有機膜の密度制御とデバイス応用

(九大 I²CNER¹・理研 RAP²) ○松島 敏則¹・江崎 有¹・青山 哲也²・安達 千波矢¹
 Excellent device performance from higher-density organic films (¹I²CNER, Kyushu Univ.,
²RIKEN RAP) ○Toshinori Matsushima,¹ Yu Esaki,¹ Tetsuya Aoyama,² Chihaya Adachi¹

The influences of film density and molecular orientation on the carrier conduction and air stability of vacuum-deposited amorphous organic films of *N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (α -NPD) were investigated.¹⁾ The substrate temperature (T_{sub}) during vacuum deposition had different effects on the film density and molecular orientation of α -NPD. Film density was a concave function of T_{sub} ; maximum density was attained at $T_{\text{sub}} = 270\text{--}300\text{ K}$ [Fig. 1(a)]. α -NPD molecules were randomly oriented at $T_{\text{sub}} = 342\text{ K}$, and their horizontal orientation on the substrate became dominant as T_{sub} decreased. Hole current and air stability were clearly raised by increasing the film density by 1–2% [Fig. 1(b) and 1(c)]; these effects were, respectively, attributed to enhanced carrier hopping between neighboring α -NPD molecules and suppressed penetration of oxygen and water. These results imply that increasing film density is more effective to enhance the electrical performance of organic thin-film devices with α -NPD films than control of molecular orientation. Additionally, we demonstrated that performance of organic light-emitting diodes is greatly influenced by T_{sub} ²⁾.

Keywords : Film density; Molecular orientation; Organic film; Carrier transport; Air stability

有機膜の密度がデバイス特性に及ぼす影響を検討するためのモデル材料として α -NPD を用いた¹⁾。様々な基板温度において α -NPD を成膜した結果、その膜密度と分子配向は基板温度に大きく依存した。基板温度が 270–300 K の時に膜密度が最大となることを見出した[Fig. 1(a)]。分子配向に関しては、高い基板温度を用いるほど、面内配向からランダムに変化した。分子配向がデバイス特性に及ぼす影響は明確には観測されなかった。しかし、膜密度の増加は 1–2% であるが、 α -NPD 膜に流れる電流と大気安定性が大幅に向上することを見出した[Fig. 1(b) and 1(c)]。膜中の空隙が圧縮されることによって、分子間のキャリアホッピングが改善されたことや、水や酸素が膜中に侵入しづらくなったことが考えられる。また本研究では、有機 EL 特性が基板温度に大きく依存することも見出したので報告する²⁾。

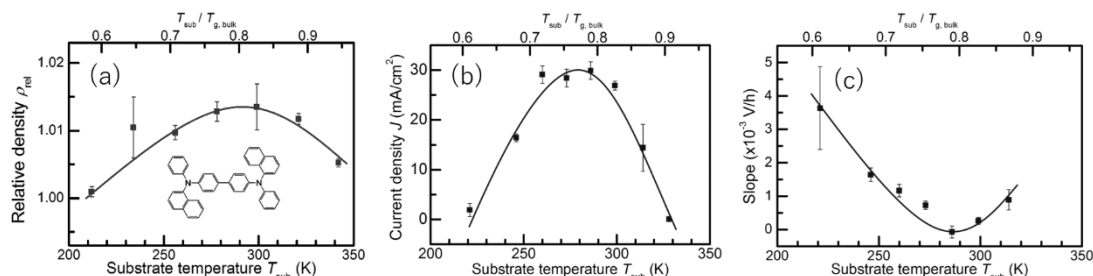


Fig. 1. Plots of (a) film density, (b) current density, and (c) air stability as a function of T_{sub} .

- 1) Y. Esaki et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 5891–5897.
- 2) Y. Esaki et al., *Adv. Electron. Mater.* **2021**, 7, 2100486.

分子性固体への高密度電子注入と電子相転移

(東大新領域¹⁾) ○渡邊 峻一郎¹

Charge Injection and Electronic Phase Transition in Molecular Solids

(¹*Graduate School of Advanced Materials Science, The University of Tokyo*)

○Shun Watanabe¹

When high-density charge carriers are injected into a crystal, its electronic state changes from an insulator to a metal. “Insulator—metal transition (IMT)” is a natural consequence of the band picture based on the periodic lattice of atoms in crystals particularly with noninteracting electrons, and can be triggered predominantly by a precise control of band filling. During the past half century, no apparent IMT signature has been observed in organic semiconductors, presumably because the presence of unavoidable structural disorders in organic semiconductors is likely a limiting factor. In contrast, we successfully demonstrated a perfect single crystal of solution-processed organic semiconductors, and realize the first experimental observation of IMT in organic semiconductors.

Keywords : *Organic Semiconductors; Insulator—Metal Transition; Single Crystals*

不純物のない絶縁性の固体物質に電子や正孔を高密度に注入することで、電気を流さない絶縁体から電気を流す金属へと変化する。この絶縁体—金属転移 (Insulator—Metal Transition; IMT)は固体物質における電子相転移であり、電子相関を無視した場合のバンド伝導電子系において当然の帰結であるいえる。有機半導体についても、過去半世紀に渡り IMT の研究が進められてきたが、実験的に実証されていない。これは、欠陥のない極めて高純度な有機半導体薄膜を製造することが困難であったためである。有機半導体の結晶は分子間力のみの弱い相互作用で構成されているため外界からのかく乱に弱く、高密度に電荷を注入することも困難であった。

我々はこれまで、厚さが数分子層の有機半導体単結晶薄膜を印刷プロセスによって作製する手法/技術を開発して^{1,2)}。本手法で得られた有機半導体単結晶薄膜の表面には、わずかな欠陥もなく、薄膜中の分子層数までも精密に制御されている。このような高品質な薄膜表面を用いて、4 分子あたり 1 電荷に相当する高密度のキャリアを注入した結果、有機半導体の IMT を初めて実験的に観測することに成功した³⁾。このとき、電子は層状分子の一分子層厚みのみに電荷が閉じ込められた二次元ホールガスが形成されていることも明らかとなった。講演では、ある程度の構造乱れを有する高分子半導体における電子相転移の可能性についても議論する⁴⁾。

1) J. Tsurumi, S. Watanabe, J. Takeya, *Nat. Phys.* **2017**, *13*, 994.

2) A. Yamamura, S. Watanabe, J. Takeya, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, aao5758

3) N. Kasuya, S. Watanabe, J. Takeya, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1401.

2) Y. Yamashita, J. Takeya, S. Watanabe, *Nature* **2019**, *572*, 634.

有機 EL のおける分子設計とデバイス設計

(山形大院工) 城戸 淳二

Materials and Device Structures in Organic LEDs (*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University*) Junji Kido

The performance of organic LEDs has been steadily improved and, today, OLEDs have been widely used for smart phones and televisions. In this talk, the recent development of high-performance OLEDs and the future prospects will be discussed. High quantum efficiencies have been achieved by using phosphorescent emitters such as iridium complexes. In this case, it is important to use organic materials with high triplet excited energy levels as the host and carrier transport materials to confine the triplet excited energy of the phosphorescent emitter. Internal quantum efficiency of 100% have achieved for phosphorescent OLEDs. Recent years, solution-processable OLEDs with phosphorescent emitters have received attentions to lower the production cost. In solution process, emitter materials are deposited by inkjet printing and red, green, blue layers are patterned, and such displays have been commercialized. Recent progress in the development of fully solution processed OLEDs will be introduced.

Keywords : OLED; phosphorescence; solution process

有機 EL 素子は、この 20 年、着実に高性能化し、現在ではスマホや大型テレビにまで使用されている。そこで、本講演では、高性能有機 EL の開発に関して、最近の状況について解説し、今後の展望について述べる。量子効率に関してはイリジウム錯体などのリン光材料を用いることにより高効率化が可能である。この際、励起三重項準位の高いホスト材料や輸送材料などの周辺材料を使用する必要があり、リン光素子においてはすでに内部量子効率 100%が達成されている。近年では、さらなる低コスト化を目指して、製造プロセスにおいて、真空蒸着から塗布による成膜、製造技術への移行が検討されている。この場合、赤、緑、青の発光層材料はインクジェット印刷により成膜されるが、このようなディスプレイは一部製品化され始めている。本稿では、さらに進んだ究極のオール塗布型有機 EL ディスプレイの開発について、材料からデバイス構造まで紹介する。

Symposium | Medium and Long-Term Program | Chemistry of curious biological phenomena

[B204-1am] Chemistry of curious biological phenomena

Chair, Symposium organizer: Masaki Kita, Hirokazu Arimoto

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B204 (Online Meeting)

[B204-1am-01] Search for the therapeutic seeds for infectious diseases from microbial secondary metabolites

○Masato Iwatsuki¹ (1. Kitasato University)

9:10 AM - 9:35 AM

[B204-1am-02] Toward making unique bioactive molecules

○Kenichiro Itami¹ (1. Nagoya University)

9:35 AM - 10:05 AM

[B204-1am-03] Key compounds for cell death regulation

○Mikiko Sodeoka¹ (1. RIKEN)

10:05 AM - 10:35 AM

[B204-1am-04] Membrane-active key natural products interacting with lipid layers

○MICHIO MURATA MURATA¹ (1. Osaka University)

10:35 AM - 11:05 AM

[B204-1am-05] Challenge of misteries of Manatabi reaction of cats, a classic but still facinating issue of natural product chemsitry

○Toshio Nishikawa¹ (1. Nagoya University)

11:05 AM - 11:35 AM

微生物代謝産物からの抗感染症シードの探索

(北里大 大村研¹・北里大 感染制御科学府²) ○岩月正人^{1,2}

Search for the therapeutic seeds for infectious diseases from microbial secondary metabolites (¹*Ōmura Satoshi Memorial Institute, Kitasato University*, ²*Graduate School of Infection Control Sciences, Kitasato University*)○Masato Iwatsuki^{1,2}

Since joining The Kitasato Institute in 2002, the speaker has been consistently engaged in discovering seed compounds for anti-infective drugs from microbial metabolites in the “Ōmura Drug Discovery Group” under the guidance of Distinguished Emeritus Professor Satoshi Ōmura. In this symposium, the speaker would like to introduce the anti-infective seed compounds derived from microorganisms that I have been able to discover with many co-workers and the efforts of students.

After joining the institute, we first conducted screening targeting bacteria and discovered lariatins¹⁾ (anti-tuberculosis agents), guadinomines²⁾ (type III secretion mechanism inhibitors of Gram-negative pathogenic bacteria), and aogacillin³⁾ (Circumventors of arbekacin resistance in MRSA). Since 2009, we have also screened for parasites and fungi and discovered clonocoprogens⁴⁾ (anti-malarial agents) and actinoallolides⁵⁾ (anti-trypanosomal agents).

After the discovering some of these seed compounds, the “Ōmura Drug Discovery Group” has been conducting drug discovery research (hit-to-lead, optimization, and mechanism of action analysis).

Keywords : *Microbial second metabolites; drug development, Infectious disease*

講演者は北里研究所へ 2002 年に入所して以来、大村智先生の御指導のもと大村創薬グループで微生物代謝産物から抗感染症薬の創薬シード化合物の探索に一貫して従事してきた。本講演ではこれまで多くの先生方のご指導、学生の皆様の努力により発見に携わることができた微生物由来の抗感染症シード化合物について紹介したい。

入所後はまず細菌を標的としたスクリーニングを行い、lariatins 類¹⁾ (抗結核活性)、guadinomine 類²⁾ (グラム陰性病原細菌の三型分泌機構阻害活性)、aogacillin 類³⁾ (MRSA に対するアルベカシン耐性克服活性) を発見することができた。2009 年以降は寄生虫、真菌を標的としたスクリーニングも行い、clonocoprogen 類⁴⁾ (抗マラリア原虫活性)、actinoallolide 類⁵⁾ (抗トリパノソーマ原虫活性) などを発見することができた。

これらの創薬リードのうち幾つかは発見後に大村創薬グループ内で創薬研究 (誘導体合成、全合成および作用機序解析) を展開している。

1) M. Iwatsuki, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7486.

2) M. Iwatsuki, *et al.*, *J. Antibiot.* **2008**, *61*, 222.

3) K. Takata, *et al.*, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4678.

4) T. Ouchi, *et al.*, *J. Antibiot.* **2020**, *73*, 365.

5) Y. Inahashi, *et al.*, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 864.

ユニークな生物活性分子の創製を目指して

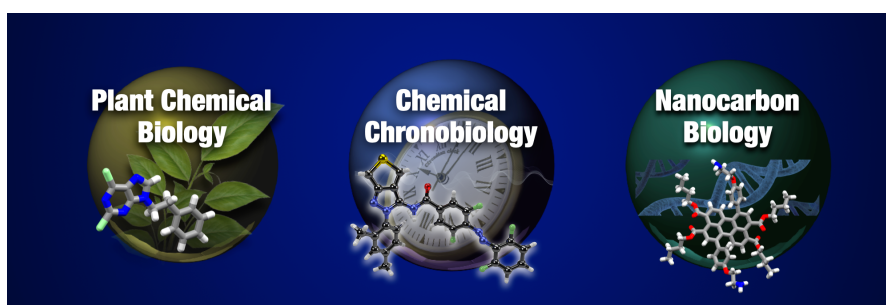
(名大 WPI-ITbM・名大院理) 伊丹健一郎

Toward making unique bioactive molecules (*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University; Graduate School of Science, Nagoya University*) Kenichiro Itami

Our group has focused on catalyst-enabling synthetic chemistry with broad directions, including applications in molecular nanocarbons, pharmaceuticals, and plant/animal chemical biology. In this talk, I will describe about our exciting interdisciplinary research conducted at the Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM) in Nagoya University, where we aim at developing unique molecules and molecular technology for plant biology, chronobiology, live imaging, and theoretical science.

Keywords: Synthetic chemistry; bioactive molecules; plant biology; chronobiology; nanocarbon biology

分子には無限のチカラがあります。この地球上にはエネルギー問題、食糧問題、環境問題、医療問題など実に多くの「問題」がありますが、それらの問題の多くに対して「分子で答えを出す」ことが原理的に可能です。我々の研究のゴールは、問題を解決するような画期的な機能をもつ分子や構造的に美しい分子（美しい分子には機能が宿る）を開発し、世に送り出すことです。これまで我々は名大 ITbM を主な舞台として合成化学と植物科学、時間生物学（体内時計）、ライブイメージング、理論科学の融合研究を展開してきました。本講演では、これらの取り組みで見出してきたユニークな生物活性分子やナノカーボンバイオロジーという新領域の開拓研究について述べたい。



細胞死制御鍵化合物

(理研開拓研究本部¹・理研環境資源化学センター²) 袖岡 幹子^{1,2}

Key compounds for cell death regulation (¹*RIKEN Cluster for Pioneering Research*, ²*RIKEN Center for Sustainable Resource Science*) Mikiko Sodeoka,^{1,2}

We developed IM-54 (currently commercially available as a reagent for biochemical experiments) as a compound that selectively inhibits necrosis-like cell death induced by oxidative stress such as peroxides, but not apoptosis, and reported it in 2005.¹⁻³) At that time, necrosis was still considered to be a passive cell death with no control mechanism that occurs when cells are severely injured. Recently, however, the existence of various types of "controlled necrosis" such as necroptosis, pyroptosis, NETosis, and ferroptosis has been revealed. We also developed NT compounds that selectively induce lipid peroxidation-associated necrosis at low concentrations, which can be inhibited by IM compounds. In addition, water-soluble derivatives of IM showed remarkable effects in a rat cardiac ischemia-reperfusion injury model, indicating that IM-sensitive necrosis is closely related to ischemia-reperfusion injury.⁴) On the other hand, cell death induced by erastin, a compound found by Stockwell *et al.* as an anticancer compound, was named ferroptosis in 2012 because iron plays critical role. Ferroptosis has many similarities with necrosis induced by peroxides or NT compound, which we have been focusing on, and IM-54 also inhibited erastin-induced ferroptosis. Furthermore, IM-54 was found to inhibit NETosis of neutrophils, but not necroptosis or pyroptosis.⁵) Recently, it has been reported that lipid peroxidation plays an important role also in NETosis, and IM was found to be highly selective for lipid peroxidation-mediated necrosis.⁶) We are currently investigating the regulatory mechanisms of lipid peroxidation-mediated necrosis by elucidating mechanisms of action of IM and NT compounds. In this talk, I would like to introduce some aspects of our research.

Keywords : *Cell Death; Ferroptosis; NETosis; Lipid Peroxidation; Indolylmaleimide*

我々は、アポトーシスは抑制せず、過酸化物質などの酸化ストレスによって誘導されるネクローシス様の細胞死を選択的に抑制する化合物として **IM-54** を開発し(現在生化学実験用試薬として市販)、2005 年に報告した¹⁻³)。当時はまだネクローシスは細胞が強い傷害を受けたときに起こる制御機構をもたない受動的な細胞死であると考えられていたが、現在ではネクロトーシス、パイロトーシス、ネトトーシス、フェロトーシスなど様々なタイプの“制御されたネクローシス”の存在が明らかになっている。また我々は、**IM** 化合物で抑制しうるネクローシスを選択的に誘導する化合物の探索と最適化も行い、脂質過酸化を伴うネクローシスを低濃度で誘導する NT 化合物の開発にも成功した。また、**IM** の水溶性誘導体がラット心虚血再灌流障害モデルにも顕著な効果を示したことから、**IM** 化合物が抑制しうるネクローシスは、虚血再灌流障害に深く関わっていることが示された⁴)。一方、Stockwell らによって抗癌化合物として見出された化合物エラスチンによって誘導される細胞死は、鉄が関与することから、2012 年にフェロトーシスと名付けられた。フェロトーシスは、我々が着目してきた

過酸化物質やNT化合物によって誘導されるネクロトーシスと共通点が多く、IM-54はエラスチンによって誘導されるフェロトーシスも抑制した。さらにIM-54は、好中球のネトーシスも抑制することが明らかになる一方、ネクロトーシス、パイロトーシスは抑制しなかった⁵⁾。最近ネトーシスにも脂質過酸化が重要な働きをしていることが報告され⁶⁾、IMは脂質過酸化が関与するネクロトーシスに高い選択性を示すことがわかった。現在IM化合物やNT化合物の作用機序解明を通じて、これら脂質過酸化が関与するネクロトーシスの制御機構の解明することをめざす研究を行っている。本講演では、その研究の一端についてご紹介したい。

- 1) M. Katoh, K. Dodo, M. Fujita, M. Sodeoka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3109.
- 2) K. Dodo, M. Katoh, T. Shimizu, M. Takahashi, M. Sodeoka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3114.
- 3) M. Sodeoka, K. Dodo, *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 308.
- 4) K. Dodo, T. Shimizu, J. Sasamori, K. Aihara, N. Terayama, S. Nakao, K. Iuchi, M. Takahashi, M. Sodeoka, *ACS Med. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 182.
- 5) K. Dodo, E. Kuboki, T. Shimizu, R. Imamura, M. Magarisawa, M. Takahashi, T. Tokuhiro, S. Yotsumoto, K. Asano, T. Suda, M. Tanaka, M. Sodeoka, *ACS Med. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1272.
- 6) S. Yotsumoto, Y. Muroi, T. Chiba, R. Ohmura, M. Yoneyama, M. Magarisawa, K. Dodo, N. Terayama, M. Sodeoka, R. Aoyagi, M. Arita, S. Arakawa, S. Shimizu, M. Tanaka, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 16026.

生物現象を司る天然物と膜脂質

(阪大院理) ○村田 道雄

Interactions of natural products with membrane lipids are highly important for the expression of biological functions. (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Michio Murata

Molecular behavior under bilayer membrane environments is one of the important research topics concerning how organic molecules exert their biological activities when interacting with cellular membranes. However, chemistry-based approaches to this property have not been successful when compared with the structural biological strategy on ligand-receptor interactions. Here, we have investigated the molecular behavior of natural products such as saponins and antibiotics, and revealed that there are significant differences in membrane affinity and dynamics among ligands having different biological activities, suggesting the specific contribution of ligand-membrane interactions to their biological activity.

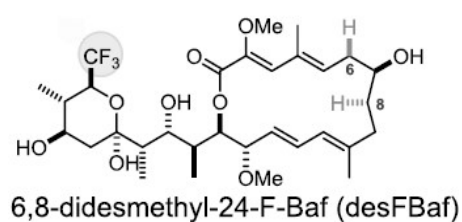
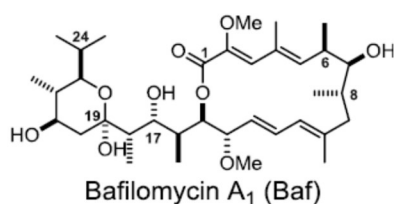
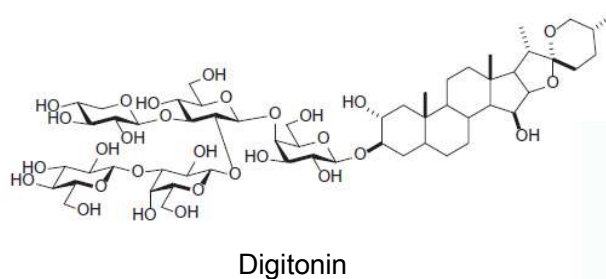
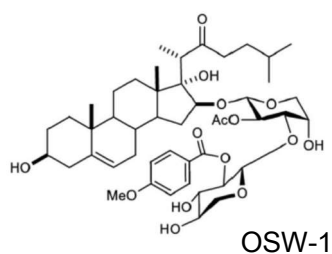
Keywords : *Natural product chemistry; solid-state NMR; saponin*

天然物の生物作用を考えるうえで細胞膜との相互作用は、標的分子への結合の親和性と同様に重要な研究対象である。脂質二重膜環境下での分子挙動は、有機分子が細胞膜と相互作用する際の生物学的活性を大きく左右する。しかし、この特性に対する化学的アプローチは、標的分子への結合に関する構造生物学的手法と比較して成功していない。近年、天然物のわずかな構造の違いが膜脂質との相互作用に大きな影響を与えることが明らかとなり、膜結合過程が天然物の疎水性以外の構造的要因の重要が広く認識されるようになった。本講演では、天然物と生体膜の相互作用が生物活性に特異的に寄与している事例を、天然物のなかでもサポニンや抗生物質に焦点を当てて紹介する。

ユリ科植物球根由来の OSW-1 は、コレステロールとの相互作用によって効率的に膜に結合し、二重膜構造をほとんど改変することなくイオン透過性を有する会合体を形成する¹⁾。この OSW-1 の活性の強さは、代表的な膜破壊性サポニン・digitonin とほぼ同等であり、かつ、類似のステロール依存性を示すが、両者のメカニズムは膜破壊の程度において明確に異なっている¹⁻²⁾。

膜タンパク質 ATPase の阻害剤である bafilomycin A₁ (Baf) は、高い膜結合性を示す。一方、そのメチル基を除去した誘導体(desFBaf)は膜結合性が大幅に低下するが³⁾、その違いが分子の柔軟性に起因することが、フッ化体の固体 NMR 測定によって明らかになった⁴⁾。すなわち、Baf のマクロラクトン環と 16 位以降の側鎖は比較的安定した立体配座を取るが、desFBaf の場合は、環部分の安定配座の違いによって側鎖との水素結合が弱くなり、分子全体の剛直性が低下することによって、脂質二重膜に結合しにくくなっていることが示唆された。

なお、OSW-1 については、東京農工大学・櫻井香里博士、本研究室の花島慎弥博士との、bafilomycin については、大分大学・土川博史博士との共同研究成果である。



- 1) Sterol-Recognition Ability and Membrane-Disrupting Activity of Ornithogalum Saponin OSW-1 and Usual 3-O-Glycosyl Saponins. Malabed, R., Hanashima, S., Murata, M., Sakurai, K. *Biochim. Biophys. Acta*, 1859, 2516-2515 (2017).
- 2) Interactions of OSW-1 with lipid bilayers in comparison with digitonin and soyasaponin. Malabed, R., Hanashima, S., Murata, M., Sakurai, K. *Langmuir* 36, 3600-3610 (2020).
- 3) Modification of bafilomycin structure to efficiently synthesize solid-state NMR probes that selectively bind to vacuolar-type ATPase. Shibata, H., Tsuchikawa, H., Hayashi, T., Matsumori, N., Murata, M. and Usui, T. *Chem. Asia. J.* 10(4), 915-924 (2015).
- 4) Diosgenin-induced physicochemical effects on phospholipid bilayers in comparison with cholesterol. Ondevilla, J. C., Hanashima, S., Mukogawa, A., Umegawa, Y., Murata, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 36, 127816 (2021).

古くて新しい天然物化学の課題：ネコのマタタビ反応の謎に挑戦する

(名大院生命農学¹⁾ ○西川俊夫¹

Challenge of mysteries of the Matatabi reaction of cats, old but still fascinating issue of natural product chemistry (¹ Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University)

○Toshio Nishikawa¹

When a domestic cat (*Felis silvestris catus*) encounters a plant Matatabi (*Actinidia polygama*), it behaves like euphoric rubbing and rolling, thus this phenomenon is called the Matatabi reaction of cats. In the 1950s to 1960s, matatabilactones were isolated as the active ingredients that evoke this reaction. However, many mysteries associated to the matatabi reaction, such as why only felines react to matatabi and what the behavioral significance is, had not been clarified yet. Several years ago, we initiated to investigate molecular mechanism of the Matatabi reaction of cats and found that the matatabilactones are not enough for induction of the Matatabi reaction in cats. Re-investigation of active component from matatabi leaves revealed nepetalactol as new and more active compound inducing the reaction. Behavioral analysis of cats using synthetic nepetalactol and finding of potent repellent activity of nepetalactol against mosquitoes led us to conclude that the matatabi reaction is not simple euphoric behavior but for chemical defense against mosquito bites. In this symposium, the details of these studies and the latest results on the matatabi reaction will be discussed.

Keywords : cats, Matatabi reaction; iridoids, nepetalactol; repellent activity

ネコ科動物にマタタビを与えると、陶酔したようにゴロゴロ転がる特有な行動、マタタビ反応を示す。1950-60年代、この反応を引き起こす活性成分として通称「マタタビラクトン」が単離された。しかし、その後長い間なぜネコ科動物だけがマタタビラクトンに反応し、その行動の意義は何なのかなど、数多くの謎が解明されずに残されていた。我々は、数年前マタタビ反応の分子機構解明を目指して研究を始め、化学合成したマタタビラクトンにマタタビ反応を誘導する十分な活性がないことに気づき、改めてマタタビ葉から活性物質の抽出を試み、強力な活性を示すネペタラクトールを同定した。次いで、合成したネペタラクトールを使ったネコの行動解析から、マタタビ反応はネコがネペタラクトールを体に擦り付ける行動であることを明らかにした。ネペタラクトールの生物活性を調べるなか、ネペタラクトールに蚊に対する忌避活性があることを発見し、実際にマタタビ反応したネコも蚊に刺されにくくなることを見出した。以上の結果より、ネコのマタタビ反応は、単にネコが陶酔して転がっているのではなく、昆虫忌避活性を示すマタタビの成分を体に付着させ、害虫から身を守るための防御行動だったと結論した¹⁾。本講演では、以上の研究の詳細とともに、ネコがマタタビ葉に障害を与えた時のイリドイド成分の変化とそれに対するネコの反応など最新の研究成果について紹介する。

1) R. Uenoyama et al. *Science Advances* **2021**, eabd9135.

Symposium | Medium and Long-Term Program | Tasks and prospects for social implementation of artificial photosynthesis technologies

[B202-1am] Tasks and prospects for social implementation of artificial photosynthesis technologies

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Akihiko Kudo, Hiroaki Misawa

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B202 (Online Meeting)

[B202-1am-01] Established output of Artificial photo synthesis project granted by NEDO and perspective view for its industrialization

○Tohru Setoyama¹ (1. Mitsubishi Chemical Corporation)

9:05 AM - 10:05 AM

[B202-1am-02] Hydrogen and selective production of valuable chemicals for economical artificial photosynthesis

○Kazuhiro Sayama¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

10:10 AM - 10:40 AM

[B202-1am-03] Development of energy supply to houses by artificial photosynthesis technology

○Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

10:40 AM - 11:10 AM

[B202-1am-04] Recent progress in Solar-driven CO₂ Reduction Reaction Systems Utilizing Molecular Catalysts and Semiconductors

○Takeshi Morikawa¹ (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

11:10 AM - 11:40 AM

Established output of Artificial photo synthesis project granted by NEDO and perspective view for its industrialization

(Mitsubishi Chemical Corp. Science & Innovation Center) ○Tohru Setoyama

Keywords: Artificial Photosynthesis, Photo catalyst, water splitting, CO₂ utilization, Reactive separation

It has passed 10 years since the start of ARPCChem project at 2012. We have conducted four subjects as shown in Figure 1.

Development of photo catalyst for water splitting under visible light is the most important subject. Sun light conversion to hydrogen (STH) is the key index of catalytic activity. By the simulation study of economic feasibility of obtained green hydrogen, we concluded that 5% or more as STH is required. Furthermore, photo catalyst sheet by coating of powder catalyst on support is useful for the realization of cheap module of hydrogen production combined with safe & selective separation membrane. In order to compare the scalability by photocatalytic system, Figure 2 shows the comparison of output of photo electrode systems and photo catalyst sheet. While photo electrode system has trade-off relationship between activity and scalability, photo catalyst sheet could exceed its limit easily. 10% as STH and 1ha installation of photo catalyst sheet is the threshold of commercialization.

As a CCU technology, reactive separation of methanol synthesis is very attractive from LCA view point. By introducing zeolite membrane, Equilibrium limit can break easily, resulting in the very small recycle. Very selective conversion of methanol to requested olefin will be useful for realistic application of CO₂ as a differentiation from cracker process.

We will show many results of four subjects in ARPCChem project and argue their economic feasibilities. We think that the economic feasibility is the key for the commercialization of artificial photo synthesis even it shows enough LCA improvement.

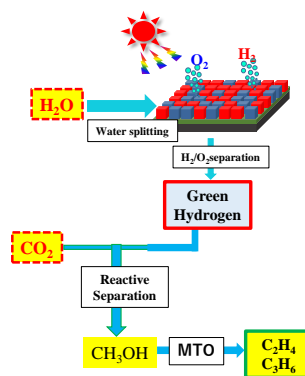


Figure 1 Four subjects of Artificial photo synthesis

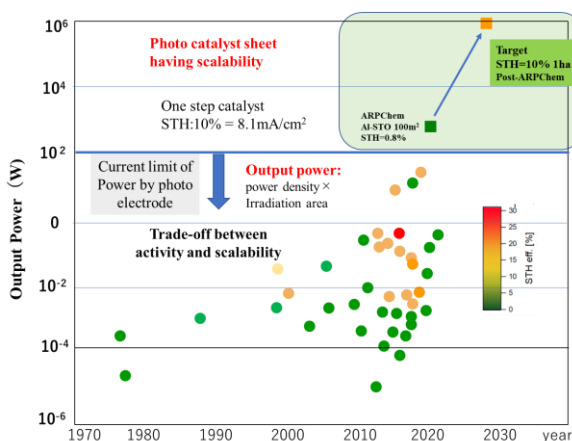


Figure 2 Scalability of photo catalyst sheet as a comparison with photo electrode for water splitting

経済性のある人工光合成のための水素および選択的有用化学品製造

(産総研・ゼロエミッション国際共同研究) ○佐山和弘

Hydrogen and selective production of valuable chemicals for economical artificial photosynthesis (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
Kazuhiro Sayama

This presentation reviews the recent progresses on the oxidative production of various high-value-added chemicals using simple and inexpensive oxide semiconductor photoanodes for the technology associated with solar-to-chemical conversion processes. The photoelectrochemical production of oxidizing reagents can be highly economical and contribute to global warming by replacing the conventional processes. Various oxidizing reagents and useful chemicals, such as H_2O_2 , HClO , persulfates and organic compounds, can be produced photoelectrochemically with excellent faradaic efficiencies. These photoelectrochemical processes are key technologies enabling the expansion of solar energy utilization toward a sustainable and low-carbon society.

Keywords : Artificial photosynthesis; H_2 ; solar-to-chemical; photoelectrochemical production

経済合理性のある人工光合成技術として、湿式の空気焼成で調製でき、単位面積当たりのコストが低い酸化物系光電極による有用化学品製造の研究は近年盛んに検討されている。酸素発生以外のアップヒルの酸化反応は単発的に論文が報告されていたが、その報告例は非常に少なく、その意義は単に学術的な立場であった。我々は、太陽エネルギーで水素と同時に様々な酸化剤などの有用化学品を製造できる新規光電気化学システムの可能性を検討してきた。その研究の中での注目すべき成果 (HClO や H_2O_2 生成等) をいくつか報告する。

例えば、 HClO は漂白剤や消毒薬、上水道殺菌剤として広く使われている。最近では抗ウイルス作用も注目されている。世界中で膨大な量が利用され、電子当たりの価格や CO_2 排出係数が酸素に比べて格段に大きく、経済性や環境性のインパクトは非常に大きい。我々は $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光電極を用いて、 NaClO 生成の電流効率が約 80% になること、および反応初期においては 97% と非常に高いことを報告した。小さな分散システムでは、 O_2 還元と組み合わせれば非常にシンプルな自立システムが構築できる。このような光電極や光触媒技術を用いれば、将来的には外部電力無しで、 NaCl から NaClO を効率良く製造できる。また最近我々は海水電解の選択性が表面に担持する助触媒で制御できることを見いだした¹⁾。 NaCl 水溶液中の $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光電極上での助触媒修飾の検討を行ったところ、マンガン酸化物 (MnO_x) を担持すると特異的に幅広い条件下で HClO を生成せずに酸素のみ生成することが分かった。マンガン以外の金属元素を修飾した光電極を用いた場合には、 HClO と酸素が生成した。マンガンを修飾した光電極において HClO 生成が著しく抑制される挙動は、用いた NaCl 水溶液の pH や Cl^- 濃度、マンガン前駆体やマンガン酸化物の結晶構造の違い、異種元

素との複合 ($\text{Mn}/\text{Ca}=4$ のカルシウム複合など) によってもほとんど変化せず、マンガンは非常に広範な条件下で選択的に HClO 生成を抑制しながら酸素を発生できる非常に特異な元素であることを明らかにした。この挙動は多種多様な共存イオンを含む人工海水でも再現されることを確認した。今回の成果は海水や塩水を用いた太陽光水素製造技術の実用化に貢献するだけでなく、天然光合成の理解の深化にも貢献する可能性がある。天然光合成の酸素発生中心は、マンガンの酸化物集合体で構成されているが、マンガンという元素が使われる理由は不明であった。これまで、天然で Mn 以外の O_2 発生中心は見つかっておらず、 O_2 発生過電圧の低く賦存量の大きい他の元素 ($\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ 等) が使われなかった理由は不明確であった。今回の光電極を用いた実験結果から、「生物にとって有害な HClO 生成を幅広い条件下で抑制できるというマンガンの特異的な性質が酸素発生中心の進化に関与している」という新たな仮説を提唱できた。殺菌性の高い HClO が生成しないという希有な特徴を持った MnOx は天然光合成にとって唯一の選択肢だったと推察できる。天然光合成と人工光合成研究の相互理解と融合が進むことで、革新的なシステム構築に寄与すると考えられ、この成果はまさにその本質的な異分野融合の好例と言える。

また、我々は光電気化学的な選択有機変換の研究にも注力している。KA オイルなどポリマー材料の酸化的な有機変換はシステム全体の経済性を大きく高める可能性がある。人工光合成研究は水素や CO_2 還元の研究にとどまらずに、様々な展開の可能性を秘めている。新しい言葉が生まれながら異分野融合が進んでいくと考えられる。これらの研究の動向についても紹介する。

1) AIST プレス (2020.10.9)。S. Okunaka, Y. Miseki K. Sayama, *iScience*, 23, 101540 (2020).

人工光合成技術による住宅へのエネルギー供給の実現性

(阪市大人工光合成セ) ○天尾 豊

Development of energy supply to houses by artificial photosynthesis technology (*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University*) ○Yutaka Amao

Although artificial photosynthesis has been expected for the long time, it has not been realized yet. Artificial photosynthesis technology requires solar energy and lacks the decisive means of climate change or nighttime energy supply. In addition, although artificial photosynthesis technology is promising in terms of renewable energy utilization, it is still difficult to cover large-scale energy such as the entire city. In this lecture, the demonstration of artificial photosynthesis technology for supplying energy to house is introduced. The energy supply system for houses consists of the reduction of carbon dioxide to formic acid by solar energy (artificial photosynthesis technology) and hydrogen production based on catalytic decomposition of formic acid.

Keywords : Artificial photosynthesis; Carbon dioxide utilization; Hydrogen energy

人工光合成系は、長年にわたって期待されているものの、これまでに実現することはなかった。人工光合成技術には太陽光エネルギーが必要であり、気候変動あるいは夜間のエネルギー供給手段の決め手を欠いていた。また、人工光合成技術は有望であるものの、市街全域などの大規模なエネルギーを賄うことはいまだ困難である。そこで、人工光合成系の実証の場とした住宅一棟の電力を賄うことを目的とした取り組みを紹介する。

具体的には二酸化炭素をギ酸に還元する人工光合成系とギ酸を分解し水素を製造する触媒系を住宅に搭載し、エネルギー供給と二酸化炭素循環とを両立させたシステムである(図1)。

太陽光エネルギーと二酸化炭素から製造したギ酸を水素エネルギーキャリアとして用いる場合、ギ酸を効率的に水素と二酸化炭素へ分解するための触媒が必要である。親水性高分子ポリビニルピロリドン(PVP)を分散剤としたコロイド状白金微粒子(Pt-PVP)を触媒として用いることによってギ酸を選択的に水素と二酸化炭素に分解できることを見出している。これまでに、Pt-PVPのギ酸分解に基づく水素生成機構につ

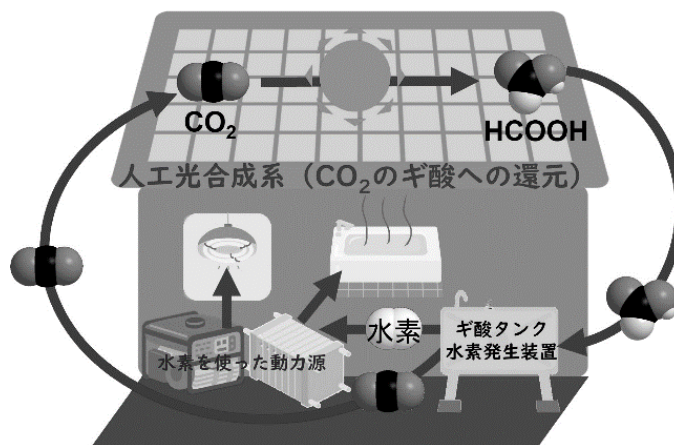


図 1. 二酸化炭素からギ酸を生成する人工光合成系とギ酸から水素生成する触媒系を搭載した住宅の概念図

いて赤外分光法や X 線吸収微細構造解析等により明らかにしてきた。その結果、電子供与性を持つ高分子 PVP をコロイド分散剤として使用することで、白金微粒子のギ酸分解に基づく水素生成活性の向上が可能であることがわかった。また、白金微粒子内の白金原子の価数を 0 価に制御することで、ギ酸分解に基づく水素生成を選択的に触媒し、一酸化炭素を含まない水素生成が可能であることも見出した。これまでの知見を基に Pt-PVP を触媒として用いたギ酸分解に基づく水素生成についてスケールアップ実験の検討結果の一例を示す。pH 3.5 に調整した 3.0 M ギ酸水溶液 30 mL (に Pt-PVP (4 wt%) 3 mL を加え、反応温度 60°C で反応させた。バイアル瓶の全体積は 110 mL であり、気相は約 77 mL である。また、反応と同時に気相に水素と二酸化炭素が放出され平衡圧に達することを防ぐため、バイアル瓶の可動式のシリンダを取り付け、生成した気体の体積を測定した。結果を図 2 に示す。反応時間とともに生成する気体の体積が定常的に増加していることがわかる。反応時間 90 分で生成した気体の体積は 1.4 L にまで増加し、42.6 mmol (1.1 L) の水素生成が観測され、およそ 50% のギ酸が水素に分解できた。

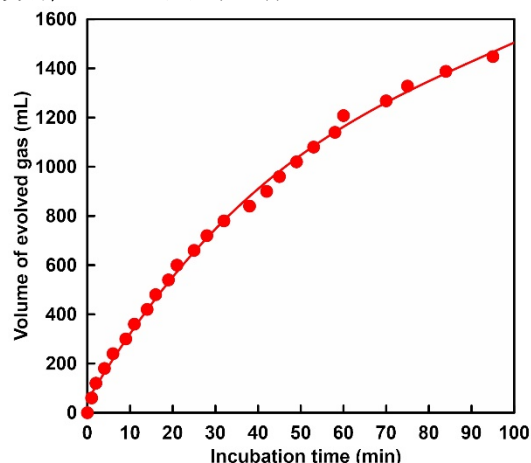


図 2. Pt-PVP が触媒するギ酸分解に基づく生成気体体積の経時変化

二酸化炭素をギ酸に還元する人工光合成系についてはこれまでに、ギ酸脱水素酵素と色素、半導体光触媒とを複合化させた反応系を構築してきた。実用を見据えた場合、これら反応系をデバイス化する必要がある。人工光合成系デバイスの一例として、シリカゲルベースの薄層クロマトグラフ (TLC) プレート上に太陽光捕集・増感分子、電子伝達分子及び酵素を固定化した基板固定型光駆動二酸化炭素 - ギ酸変換デバイスの構築に至っている。このデバイスでは、太陽光捕集・増感分子として緑色植物等から抽出したクロロフィルを加水分解したクロリン e_6 (H_2Chl-e_6)、電子伝達分子として長鎖アルキル基を有するビオローゲン分子 (1-メチル-1'-カルボキシウンデカノイル-4,4'-ビピリジニウム: $CH_3-V-COOH$)、酵素としてギ酸脱水素酵素を用いている。このデバイスに電子供与分子を含む二酸化炭素を飽和した pH7.4 の緩衝液中で可視光照射するとギ酸が定常的に生成することを見出した。現在、このデバイスの構成要素を検討し、ギ酸脱水素酵素の代替えとなる触媒開発や半導体光触媒との複合化等を進め、ギ酸生成効率向上に取り組んでいる。

これら要素技術についてスケールアップ等を進め、住宅一棟へのエネルギー供給の実証実験を開始する予定である。

分子触媒と半導体を活用した太陽光 CO₂ 還元反応系の進展

(豊田中研) ○森川 健志

Advances in Solar-driven CO₂ Reduction Reaction Systems Utilizing Combinations of Molecular Catalysts and Semiconductors (*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) Takeshi Morikawa

An artificial photosynthetic reaction, which is solar-driven carbon dioxide (CO₂) reduction using water (H₂O) as an electron donor and proton source, to produce high-value carbon compounds is expected to contribute to a carbon-neutral society in the future. This is also regarded as a technology to create light energy carriers based on CO₂. Our main approach is developing photosystems composed of metal complex molecular catalysts for CO₂ reduction reaction and semiconductor materials for light absorption and charge separation. For H₂O oxidation, semiconductor photocatalysts and inorganic compounds are used. Three typical approaches, (1) photocatalysts, (2) photoelectrodes, and (3) solar-powered electrolyzers (combination of solar cells and electrodes) will be introduced (Figure 1).

Keywords : CO₂ reduction; Water; Solar Energy; Artificial Photosynthesis; Photocatalysis

人工光合成は、植物の光合成の様に太陽光エネルギーで二酸化炭素(CO₂)と水(H₂O)を反応させる事で、活用価値の高い化合物を合成します。この技術は CO₂ 排出量の低減だけでなく CO₂ を基にした光エネルギーキャリアの実現にも繋がる可能性があり、将来におけるカーボンニュートラル社会への貢献が期待されています。

当研究グループが研究開発を進めている人工光合成の主な方式は、CO₂ 還元反応場に金属錯体分子触媒を、そして光の吸収・電荷分離には半導体材料を用いて、これらの優れた機能を連結させるものです。また H₂O の酸化反応には半導体光触媒や無機化合物の触媒を活用します。我々は、主に①光触媒、②光電極、③太陽光電解(太陽電池と電極の組合せ)、の3つの方式に取り組んでいます(図1)¹⁾。講演では、これらの方式における我々の取り組み事例を紹介します。

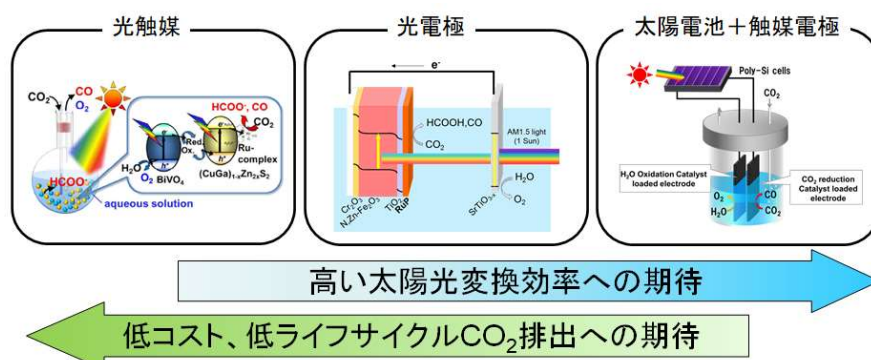


図1 分子触媒と半導体を活用した太陽光 CO₂ 還元反応系

- 1) Solar-Driven CO₂ Reduction Using a Semiconductor/Molecule Hybrid Photosystem: From Photocatalysts to a Monolithic Artificial Leaf, T. Morikawa, S. Sato, K. Sekizawa, T. M. Suzuki, T. Arai., *Acc. Chem. Res.* **2021**, (doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00564).

Symposium | Medium and Long-Term Program | Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Design and measurement of concerted molecular functions

[B202-1pm] Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Design and measurement of concerted molecular functions

Chair, Symposium organizer: Kunihiko Ishii, Shun-Ichi Ishiuchi

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)

[B202-1pm-01] Chem-Bio Hybrid, a Chemically Engineered Enzyme Encapsulated in a Molecular Cage

○Daishi Fujita¹ (1. Kyoto University)

1:05 PM - 1:30 PM

[B202-1pm-02] Structures and functions of supramolecules investigated by cold gas-phase spectroscopy

○Satoru Muramatsu¹ (1. Hiroshima Univ.)

1:30 PM - 1:55 PM

[B202-1pm-03] Signal-Amplification Sensing with Functional Chemosensors

○Gaku Fukuhara¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:55 PM - 2:20 PM

[B202-1pm-04] Efficient and robust photoreaction regulated by multiple molecules in pigment protein complexes

○Toru Kondo¹ (1. Tokyo Tech.)

2:20 PM - 2:45 PM

[B202-1pm-05] Toward rational control of concerted functions exerted by protein complexes

○Takahiro Kosugi^{1,2,3,4} (1. Institute for Molecular Science, 2. ExCELLS, 3. SOKENDAI, 4. JST PRESTO)

2:45 PM - 3:10 PM

[B202-1pm-06] Coordination of 5,000 cells produces swimming and phototactic behavior in the multicellular green alga Volvox

○Noriko Ueki¹ (1. Hosei University)

3:10 PM - 3:35 PM

Chem-Bio Hybrid, a Chemically Engineered Enzyme Encapsulated in a Molecular Cage

(¹Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University) ○Daishi Fujita

Keywords: *self-assembly; protein.*

Spatial isolation of molecules is often a powerful strategy for regulating their molecular behavior. Biological systems well-employ such mechanisms, however, scientists have yet to rival nature, particularly for macromolecular substrates. We demonstrated that a “wireframe” molecular scaffold improves the structural and enzymatic properties of a protein encapsulated within. Particularly, when the three-dimensionally confined enzyme was exposed to an organic solvent, its half-life was prolonged 1000-fold. Kinetic and spectroscopic analysis of the enzymatic reaction revealed that the key to this stability is the isolated space; this is reminiscent of chaperonins, which use their large internal cavities to assist the folding of client proteins. The single-molecule protein-caging affords a new type of protein-based nanobiotechnology that accelerates molecular biology research as well as industrial applications.

Figure 1

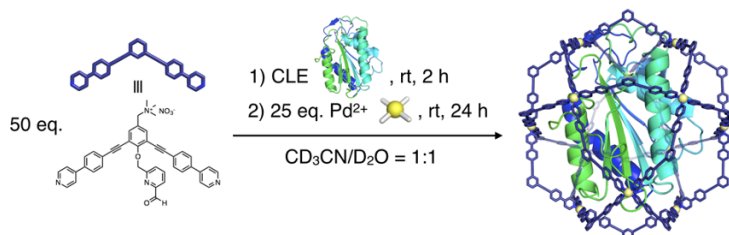
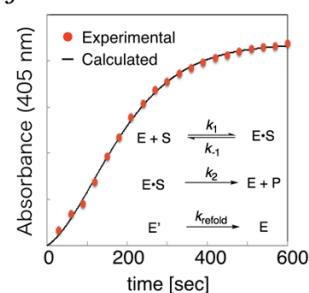


Figure 2



[1] D. Fujita, R. Suzuki, Y. Fujii, M. Yamada, T. Nakama, A. Matsugami, F. Hayashi, J. -K. Weng, M. Yagi-Utsumi, M. Fujita *Chem* **2021**, 7, 2672.

[2] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita *Nature* **2016**, 540, 563.

[3] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, H. Yokoyama, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita *Chem* **2016**, 1, 91.

[4] D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato, M. Fujita *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1093.

気相極低温分光で見るホストゲスト相互作用：超分子の構造と機能の解明に向けて

(広島大院先進) ○村松 悟

Structures and functions of supramolecules investigated by cold gas-phase spectroscopy

(¹Grad. School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.) Satoru Muramatsu

Gas-phase spectroscopy under cold condition by using a cryogenic (~ 4 K) ion trap is a powerful tool to investigate host-guest interactions, by visualizing slight conformational change of the host molecule as clear spectral difference. In this talk, I show our recent studies particularly on crown ether complexes with ammonium ion guests; we discuss how the structure of these molecules are determined, and demonstrate the exceptional ability of this method to unveil the host-guest interactions.

Keywords: Host-guest chemistry; Supramolecules; Gas-phase spectroscopy; Cryogenic Ion trap

ホストゲスト相互作用は超分子形成における基本単位であり，その緻密な繰り返しによって，DNA の二重らせん構造やタンパク質の高次構造，種々の超分子ポリマーのような，協奏的機能を発現しうる高秩序なナノ構造体が形成される。一方で，このような超分子を構成する分子の多くは柔軟で様々な構造を取り得るため，たった1箇所相互作用部位だけでもその会合様式を決定することは容易でない。この問題に対し，我々は，極低温イオントラップ中に孤立させたイオンの気相分光手法（図 1a）を活用することで，代表的なゲスト分子（クラウンエーテルやカリックスアレーン）による包接錯体の会合様式を明らかにしてきた。例えば，エチルアンモニウム-ジベンゾ-18-クラウン-6 錯体（ $\text{EtNH}_3^+ \cdot \text{DB18C6}$ ）に対して異性体選別赤外分光を行ったところ，2種類の異なる赤外スペクトルを得た（図 1b）^[1]。単結晶中にも現れる既知構造に加えて，クラウンエーテルのジエチルエーテル部位が面外に外れた新規構造を見出し，それが $\text{NH} \cdots \text{O}$ 間の強い水素結合に起因することを明らかにした。気相極低温分光によって，このような幾何構造的にわずかな違いを捉え，明瞭に異なるスペクトルとして可視化できるのである。講演では，まず，この分光を実現するための装置論および測定原理（図 1a）を概説する。その後，上述の $\text{EtNH}_3^+ \cdot \text{DB18C6}$ を含む種々のクラウンエーテル-アンモニウム錯体の構造^[1,2]を紹介し，特に単結晶中などの従来環境では現れないような特異な構造に注目しながら，その起源を議論する。

[1] Kubo, M; et al. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 3228. [2] Goda, R.; et al. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 10410.

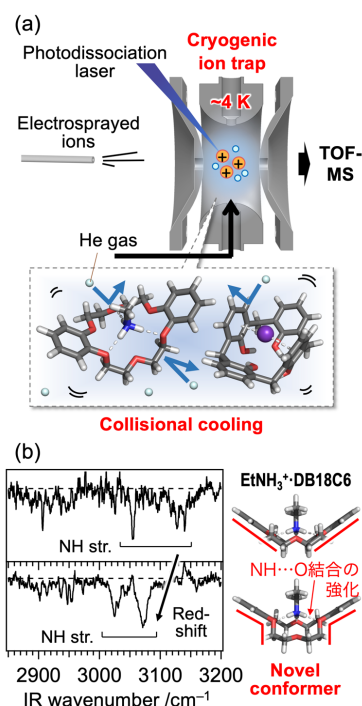


Fig. 1. (a) Schematic image of cold gas-phase spectroscopy by using a cryogenic ion trap. (b) Isomer-selective IR spectra and corresponding structure of $\text{EtNH}_3^+ \cdot \text{DB18C6}$ complexes. Red lines are eye-guides to show tilting of a diethyl ether moiety in the bottom structure.

高度に機能化された化学センサーを用いる増幅計測 ～分子、超分子、高分子から細胞に至る広範囲な系の制御に向けて～

(東工大理¹) ○福原 学¹

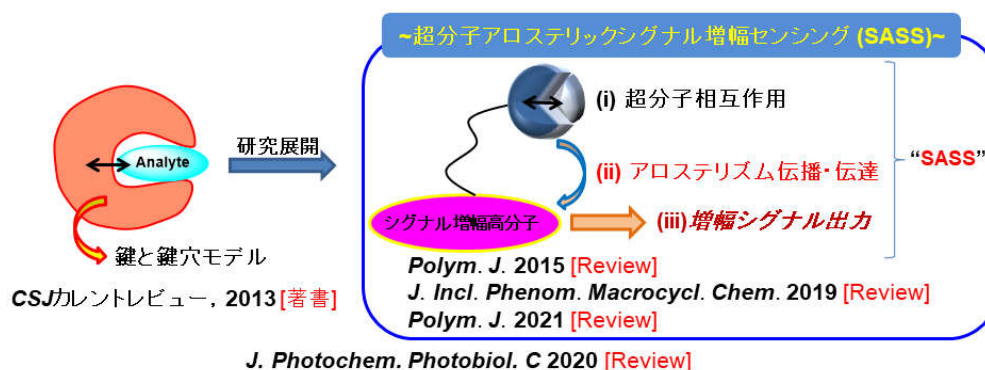
Signal-Amplification Sensing with Functional Chemosensors (¹Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology) ○Gaku Fukuhara¹

Chemical sensing is one of the most challenging topics in current chemistry. Such an analytical approach by using synthetic molecular receptors or chemosensors has attracted a great deal of attention in recent years. In this presentation, a novel sensing method, which is defined as “supramolecular allosteric signal-amplification sensing”, and the related results will be discussed.

Keywords : Amplification Sensing; Chemosensor; Allosterism

現在、医薬系・生体系・環境問題など幅広い分野において、特定の検体を高感度かつ選択的に検知できる化学センサーの開発は、ナノテクノロジーとも密接に関連し社会に対する波及効果は高く、現代化学の最重要テーマである¹。このような分析化学ならびに超分子化学分野の融合領域に跨る学問は、新たな学術領域（Analytical supramolecular chemistry）として統一されつつある^{2a}。

近年では、分子構造的にも物性的にも多様化してきている検体や生体内での夾雑系を標的とした時、もし化学センサーの設計・開発後に検体に対してセンサーの認識サイト（レセプター）の形やサイズが適合しなければ低感度・低選択性といった問題点を抱えている（左図）。我々はこのような背景の基、生体内認識過程で精緻に活用されているアロステリック効果に想を得て、レセプターから分光リポーターへとアロステリックに伝播した情報を増幅して読み取る「Supramolecular Allosteric Signal-amplification Sensing (SASS)」手法を提案した（右図）²。本講演では、この進展著しい **SASS** に基づく結果について議論したい。



1) (a) You, L.; Zha, D.; Anslyn, E. V. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7840. (b) Schroeder, V.; Savagatrup, S.; He, M.; Lin, S.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 599.

2) (a) Fukuhara, G. *J. Photochem. Photobiol. C* **2020**, *42*, 100340. (b) Fukuhara, G. *Polym. J.* **2015**, *47*, 649. (c) Fukuhara, G. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2019**, *93*, 127. (d) Fukuhara, G. *Polym. J.* **2021**, *53*, 1325.

複数の分子が織りなす安定・高効率な生体光反応

(東工大生命理工・JST さきがけ) ○近藤 徹

Efficient and robust photoreaction regulated by multiple molecules in pigment protein complexes

(Dept. of Life Sci. Tech., Tokyo Tech., JST-PRESTO) ○Toru Kondo

Biological system achieves high-efficiency, robustness, and multi-functionality. The function is mediated by functional molecules embedded in a protein. While the molecular properties are important to drive the system, I emphasize here that the protein serving as a scaffold gives more essential advantages as the following: First, the protein has inhomogeneous molecular binding sites, offering different physical properties even for the same type of molecule. Second, molecular arrangements are highly optimized within the protein. Third is the structural flexibility, leading to robustness and allowing response to environmental perturbations. Thus, by tuning the protein scaffold, the system can obtain a variety of functions with only few types of molecules. A lot of studies using spectroscopies, structural analyses, and theoretical approaches, revealed arrangements and inhomogeneous properties of molecules in proteins. However, the structural flexibility and dynamics of proteins remain poorly understood, because the structural change is so small and often stochastic that it is averaged out and hence not observed by conventional ensemble measurements. To overcome the limitation, I apply the single-molecule spectroscopy. In this talk, I will discuss how the protein dynamics contribute to the photochemical reaction in photosynthetic protein complexes, based on the fluorescence fluctuation, cryogenic spectrum, and time-resolved signal observed at the single-molecule level. *Keywords* : *Single-molecule spectroscopy; Protein dynamics; Photosynthesis; Photochemical reaction*

高効率で安定な光電変換反応を実現するにはどうすればよいだろうか？これは光デバイスを開発する際の共通議題である。反応効率を高いレベルで維持するだけであれば、硬い構造基盤に最適な配置で機能分子を結合すればよい。しかしそれでも、光吸収・光エネルギー輸送・光電変換などの機能に特化した素子を複数組み合わせる必要がある。ここでさらに、入力信号となる光の強度が揺らいでも反応が一定の割合で生じる、という安定性（機能的なロバスト性）まで考慮しようとする、フィードバック制御機構が必要となり系はより複雑になる。このような系を人工的に設計するのは難しく、構築するには多大なコストを伴う。一方、生体光合成系は、タンパク質と数種類の機能分子を組み合わせるだけでこれを実現している。

光合成タンパク質にはクロロフィル (Chl) やカロテノイド (Car) などの色素分子が複数結合し (図 1)、反応を媒介する。しかし、機能発現にとって本質的に重要なのは結合分子よりもむしろ土台となるタンパク質である。特に以下の3つの性質が鍵を握る。1つ目は「不均一な媒質特性」であり、分子結合サイト毎にリガンドとなるアミノ酸分子の種類や配置が最適化され、全く同じ Chl 分子でも異なる物性（エネルギー準位や酸化還元電位など）を示す。これにより、光吸収・光エネルギー輸送・光電変換などの複数機能を、基本的には Chl 分子だけで達成できる。2つ目は「分子配置

の自由度」であり、3 次元的な分子位置や配向が最適化されている。3 つ目は「構造の柔軟性」であり、pH 変化などの外部刺激でタンパク質構造が変化する。分子結合サイトの構造も歪み、Chl や Car の分子特性や相対配置が変化することで、新たな機能が発現する。各サイトの歪み方は不均一であり、分子物性は個別に調整されるため、より複雑な応答が可能となる。生体系は、このようなタンパク質の特性を活かし、たった数種類の部品だけで多機能化に成功している。一方で、その制御機構は解明されておらず、人工系に応用できるまでには至っていない。

タンパク質の3つの特徴のうち「不均一な媒質特性」や「分子配置の自由度」については、分光測定や構造解析、それらを基にした理論計算などから明らかになりつつある。一方で、「構造の柔軟性」に関しては、分子動力学 (MD) 計算などを用いた理論研究が進む中、実験検証の例がほとんどない。通常の光学測定では数兆～数京 (10^{12} ～ 10^{16}) 個の粒子を一度に観測するため、不規則かつ微小な構造変化は平均化されて観測できない。そこで、タンパク質1粒子の分光解析が威力を発揮する(図1)¹⁾。本講演では、1分子・1タンパク質レベルで測定した蛍光揺らぎ^{2),3)}、極低温スペクトル⁴⁾、時間分解信号^{5),6)}などの解析結果を基に、光合成光捕集アンテナや反応中心などの光受容性タンパク質(図1)における生体光反応とタンパク質構造ダイナミクスの相関関係について議論する。

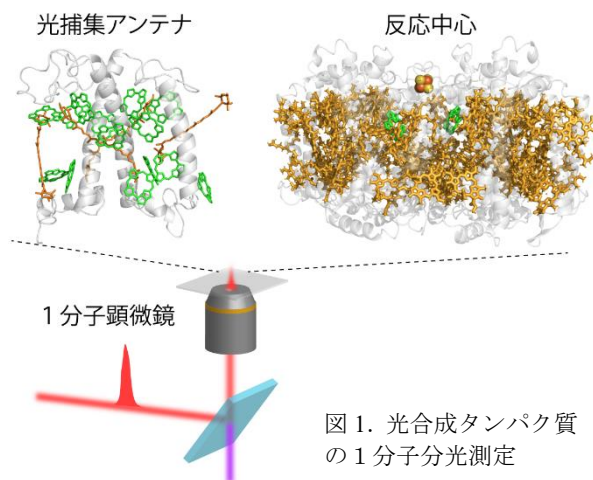


図1. 光合成タンパク質の1分子分光測定

- 1) Kondo, T., et al., *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 860-898.
- 2) Kondo, T., et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 772-778.
- 3) Kondo, T., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 11247-11252.
- 4) Kondo, T., et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3980-3986.
- 5) Moya, R., et al., *Opt. Express* **2021**, *29*, 28246-28246.
- 6) Moya, R., et al., *Nat. Chem.* **2022**, <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00841-9>.

タンパク質複合体の協奏的機能を合理的に制御することを目指して

(分子研¹・ExCELLS²・総研大³・JST さきがけ⁴) ○小杉貴洋^{1,2,3,4}

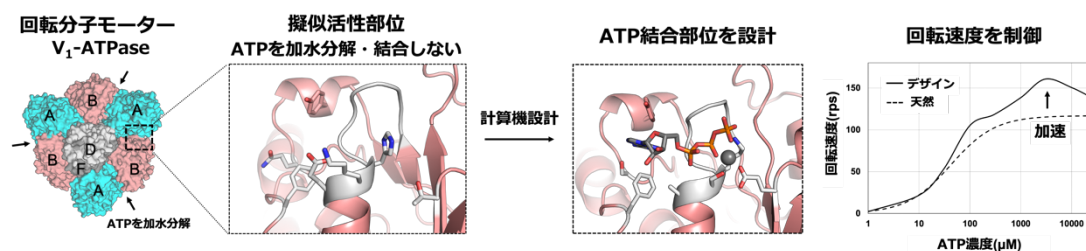
Toward rational control of concerted functions exerted by protein complexes (¹*Institute for Molecular Science*, ²*ExCELLS*, ³*SOKENDAI*, ⁴*JST PRESTO*) ○Takahiro Kosugi^{1,2,3,4}

Concerted functions of protein complexes are exerted by orchestrating the cooperative works between the constituent subunit. No study on rational control of concerted functions have been reported, although recently several protein design methods have been developed and native proteins have been redesigned to regulate or change the functions. Here, we show an approach to designing allosteric site which exerts the orchestration into protein complexes and report, by the approach, concerted function, rotation rate, of a molecular motor V_1 -ATPase was successfully regulated.

Keywords : Protein Complex; Protein Design; Concerted Function; Allostery

タンパク質複合体の協奏的機能は、それぞれのサブユニットが共同的に働くことで生み出される。その多くはアロステリックに制御されているため、新しいアロステリック部位を自由に設計することができれば、それらの協奏的機能を理解し制御することにつながる。しかしながら、これまでにタンパク質複合体に新たにアロステリック部位が設計された例はない。ここで、我々は近年急速に発展しているタンパク質の合理設計技術を用いて、タンパク質複合体にアロステリック部位を設計し、その協奏的機能を制御する方法を考えた。そして、回転分子モーターである V_1 -ATPase の速度を速く、かつ制御することに成功した¹。その成果と今後の展望についてお話しする。

タンパク質複合体の協奏的機能をアロステリック制御する



1) De Novo Design of Allosteric Control into Rotary Motor V_1 -ATPase by Restoring Lost Function. T. Kosugi, T. Iida, M. Tanabe, R. Iino, N. Koga, *bioRxiv* **2020**, 2020.09.09.288571.

緑藻ボルボックスの行動のしくみ—5,000 細胞の集合体が多細胞生物として機能するには

(法政大学¹) ○植木 紀子¹

Coordination of 5,000 cells produces swimming and phototactic behavior in the multicellular green alga *Volvox* (¹Science Research Center, Hosei University) ○Noriko Ueki¹

The spherical green alga *Volvox*, which lives in freshwater, is a simple multicellular organism consisting of ~5,000 cells. Flagella of each cell beat to generate a large water current, allowing the spheroid to swim forward as an individual. A *Volvox* spheroid steers toward light for photosynthesis and moves to the optimal environment. These behaviors are achieved by each cell following simple rules, not a commander or cell-cell communication. The mechanism and its evolutionary process will be discussed.

Keywords : Multicellularity; *Volvox*; Green Algae; Flagella; Behavior

ボルボックスは池や田など淡水に棲む植物プランクトンであり、くるくると回りながら遊泳する様子はまるでミラーボールのように美しい。球形の個体の表面に約 5,000 の体細胞が規則正しく並び、ここから生える鞭毛がその推進力を生み出している (図 1 a)。全ての鞭毛が個体の後端方向に向けて鞭のように打つことで、全体が前進する。この鞭毛の打ち方は「繊毛打」と呼ばれる (図 1 b)。回転遊泳するのは、繊毛打が個体の真後ろでなく、前後軸に対してやや傾いた向きに打つためである。

光合成をするボルボックスにとって、環境の光に素早く反応することが生存に重要である。そのため、急に周囲の光強度が変わると個体は遊泳を一時的に停止し、ブレーキをかけるような動きをする (光驚動反応)。また、一方向から来る光に対しては、光源方向へと向きを変えて移動する (走光性)。たった約 5,000 の細胞が集合した形のボルボックスが、どのようにしてこのような合目的な行動を行うのだろうか。また、そのしくみは単細胞生物から多細胞生物へと進化する過程でどのように獲得され、変化してきたのだろうか。本発表では、我々の研究から見てきたボルボックス光反応行動の自律分散システムとその進化について述べる。

我々は、それらの行動の要素として、ボルボックス細胞が周囲の光強度変化に対して一時的に繊毛打の方向を変化させることを見出した (図 1 c)。その反応性は個体前方の細胞ほど高く、前端では光刺激に反応して繊毛打方向がほぼ 180° 逆転した。光驚動反応の行動は、この繊毛打の方向変化で説明できる。一方、走光性では光の方向を検出する必要があるが、これは個体の回転により各細胞が感知する光が周期的に変動することを利用して。つまり、回転

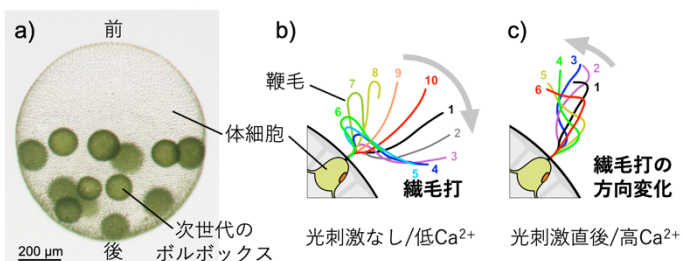


図 1 ボルボックスの体のつくりと体細胞から生える鞭毛の動き

遊泳によって光源側を向いた細胞のみ光強度の増加を感知し、一時的に繊毛打方向が変化してまたすぐ戻る。その結果、個体の光源側のみ推進力が減少し、光源方向へ向きを変える。実際、光の周期変動に反応して繊毛打の方向変化が繰り返し起きることを、実験的に確かめることができた¹⁾。

つまり、それぞれの細胞は「光強度の増加を感知したら繊毛打の方向を変える」という単純なルールに従っているだけであった。これに加えて、個体の前後にかけて光感受性の勾配があるだけで、ボルボックスは光驚動反応・走光性という2種類の光反応行動を見事に実現していることが判明した。

次に我々は、このしくみの進化過程を検証した。ボルボックスの光反応行動システムは細胞一つだけでは機能し得ない。祖先単細胞生物は異なるしくみを持ち、多細胞化進化の過程で変化したはずである。ボルボックスの属する生物群には、多細胞化進化の過程を反映する様々な細胞数の近縁種が現存している(図2)。ボルボックスが一つのルールで2種類の光反応行動を行うのに対し、近縁の単細胞種クラミドモナスは全く別の鞭毛運動で2種類の行動を行う。通常の繊毛打波形を「鞭毛打」波形に変換することで光驚動反応を行い、二本の鞭毛の打つ強さのバランスを変化させることで走光性の方向転換を行う。前者は 10^{-6} M以上、後者は 10^{-7} M程度の鞭毛内 Ca^{2+} で調節されることが報告されている。そこで我々は、ボルボックスにおける繊毛打の方向変化の由来を明らかにするため、界面活性剤で除膜処理した個体にATPを加えて運動を再活性化させる実験(通称ゾンビ・ボルボックス法)により、鞭毛運動に対する Ca^{2+} の影響を調べた。その結果、 10^{-6} M以上の Ca^{2+} で繊毛打方向変化が見られたことから、単細胞祖先生物の波形変換反応に由来すると考えられた²⁾。

さらに、中間的な細胞数を持つ種を含めた鞭毛の光反応様式は「反応なし」「繊毛打の停止」を加えた4パターンに分類できた(図2)。単細胞祖先生物が最初の多細胞化を経たとき光に対する鞭毛の反応が一旦なくなり、その後球形に進化すると繊毛打の停止を素要因とする光反応行動を行うようになったと考えられる。「繊毛打の方向変化」は最大サイズが1 mmを超える種に限られることもわかった。多細胞化進化の過程で、より大きな個体サイズの運動制御に適した様式が獲得されたと思われる。

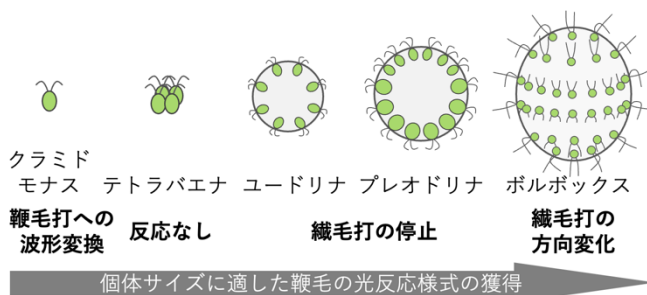


図2 大型化進化に合わせて獲得された鞭毛の光反応様式

- 1) How 5000 independent rowers coordinate their strokes in order to row into the sunlight: Phototaxis in the multicellular green alga *Volvox*. N. Ueki, S. Matsunaga, I. Inouye, A. Hallmann. *BMC biology*. **2010**, 8, 103.
- 2) Detergent-extracted *Volvox* model exhibits an anterior-posterior gradient in flagellar Ca^{2+} sensitivity. N. Ueki, K. Wakabayashi. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **2018**, 115(5), E1061-E1068.

Symposium | Medium and Long-Term Program | Innovative Catalysts: for Future**[B204-2am] Innovative Catalysts: for Future**

Chair, Symposium organizer: Hiroshi Kitagawa, Kyoko Nozaki

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B204 (Online Meeting)

- [B204-2am-01] Operando spectroscopy, computational chemistry, and data science for heterogeneous catalysis
○Kenichi Shimizu¹ (1. Hokkaido University)
9:03 AM - 9:27 AM
- [B204-2am-02] Rational design of catalytic processes by spatiotemporal *operando* methodologies on the reactor scale
○Atsushi Urakawa¹ (1. Delft University of Technology)
9:27 AM - 9:51 AM
- [B204-2am-03] Gas-phase Carbon Dioxide Reduction by Photocatalysis
○Masahiro Miyauchi¹, Shusaku Shoji¹, Yohei Cho¹, Masaru Kushida¹, Akira Yamaguchi¹, Takeshi Fujita², Hideki Abe³ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kochi University of Technology, 3. National Institute for Materials Science)
9:51 AM - 10:15 AM
- [B204-2am-04] Organometallic Smart Design To Enable Photo-Driven Innovative Material Transformations: Aerobic Oxidations of Methane and Benzene with Light Input
○Takahiro Matsumoto¹ (1. Kyushu Univ.)
10:15 AM - 10:39 AM
- [B204-2am-05] Controlling the active site of cytochrome P450BM3 using decoy molecules and gaseous alkane hydroxylation
○Osami Shoji¹ (1. Nagoya University)
10:39 AM - 11:03 AM
- [B204-2am-06] Chemical catalysis intervening into dynamic order of life
○Motomu Kanai¹ (1. The University of Tokyo)
11:03 AM - 11:27 AM
- [2B20401-06-8add] Discussion
11:27 AM - 11:39 AM

Heterogeneous Catalysis Studied by Operand Spectroscopy, Computational Chemistry, and Data Science

(¹ Institute for Catalysis, Hokkaido University, N-21, W-10, Sapporo 001-0021, Japan)

○Ken-ichi Shimizu¹

Keywords: Machine Learning; DFT; Catalyst Design; Operando spectroscopy

Recent experimental and theoretical studies gave atomic-level insight into heterogeneous catalysis. Nevertheless, the discovery of novel catalysts and catalytic reactions is still a formidable task and, as a result, many of the advances in this area have arisen from trial-and-error investigations. Enormous amount of experimental and theoretical data for heterogeneous catalysis have not yet been integrated into readily searchable databases. Our group has studied Catalysis Informatics based on DFT and machine learning (ML; Figure 1) in combination with experimental studies.¹ Here, I demonstrate case studies on catalyst design by ML-prediction. In the first topic, experimental data for reverse water gas shift (RWGS) reaction by supported metal catalysts are analyzed by ML. After 35 loops of experiment/ML-based prediction cycles, a new catalyst with higher activity than the reported catalysts was developed. In the second topic, ML analysis of DFT data (adsorption energies of CH₃ and CH₂) shows a trend in coking-less alloy surfaces for CH₄ dissociation. Based on the trends, combined with a classical catalysis research using catalytic tests and characterizations, a coking-less dehydrogenation catalyst was developed. Mechanism of data-driven catalytic systems is then studied by operando spectroscopic experiments and theory. The combined study shown above may be a standard methodology of catalyst study in near future.

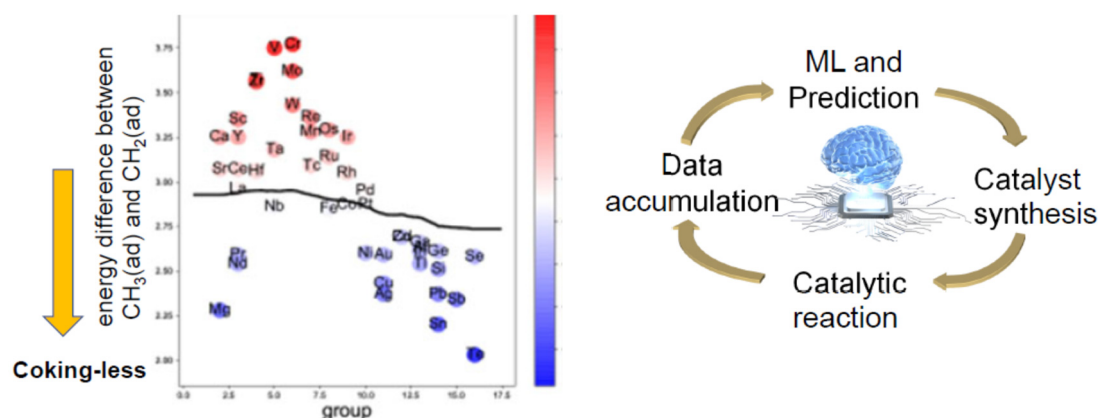


Figure 1 ML-based catalyst design

1) T. Toyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa, K. Shimizu, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2260.

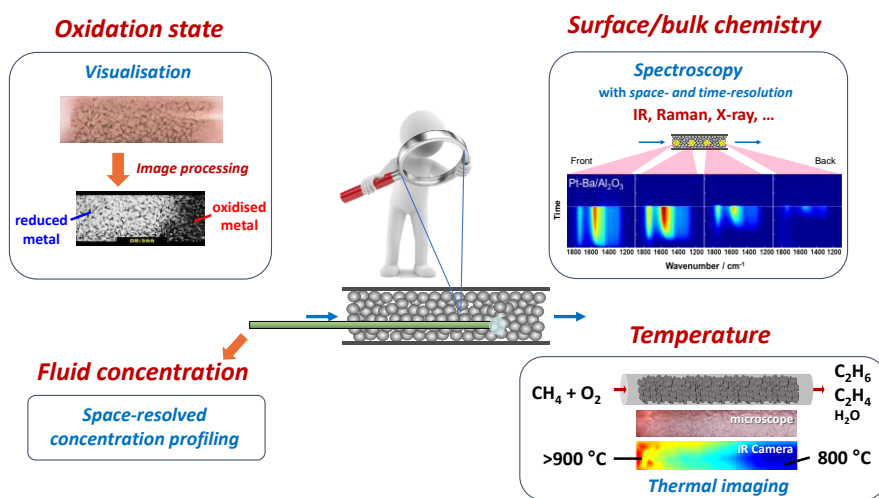
Rational Design of Catalytic Processes by Spatiotemporal *Operando* Methodologies on the Reactor Scale

(Department of Chemical Engineering, Delft University of Technology) ○Atsushi Urakawa

Keywords: Heterogeneous Catalysis; *Operando* Methodologies; Spatiotemporal Analysis; Reactor-scale Gradients; Reaction Mechanisms

Various types of gradients (temperature, concentration, material state, surface species, etc.) are present in catalytic reactors under continuous operation. For example, when the conversion of a reactant is 90%, the atmosphere a catalyst (e.g. in a packed-bed reactor) experiences is completely different near the reactor inlet or the outlet due to the obvious gradient of the concentration of chemical species in the reaction fluid. This affects the type and concentration of surface chemical species formed on the catalyst and induces its spatial variation within a reactor. Consequently, geometrical and electronic structures of the catalyst material often vary within the reactor. Furthermore, reactions are generally exothermic or endothermic, and even multiple reactions take place simultaneously, inducing temperature gradients to arise in reactors.

In this lecture, I highlight the importance of space-resolved *operando* methodologies, elucidating such gradients to understand *what* happens *where* for steady-state processes, taking oxidative coupling of methane as an example. In case of unsteady-state processes, spatial gradients change with time. Thus, the importance of spatiotemporal *operando* methods to understand *what* happens *where* and *when* will be shown for unsteady-state processes in automotive catalysis. Through these examples, I will explain how these gradients can be studied by *operando* methodologies and the outcome (catalytic performance), i.e. reactant conversion and product selectivity, is shaped and can be holistically understood by the spatiotemporal information. Our recent attempts to perform kinetic studies based on such information are also discussed.



光触媒による気相二酸化炭素の資源化

(東工大¹・高知工大²・NIMS³) ○宮内 雅浩¹・庄司 州作¹・張 葉平¹・櫛田 優¹・山口 晃¹・藤田 武志²・阿部 英樹³

Photocatalytic Gaseous Carbon Dioxide Conversion into Fuel (¹ *Tokyo Institute of Technology*, ² *Kochi University of Technology*, ³ *National Institute for Materials Science*) ○Masahiro Miyauchi,¹ Shusaku Shoji,¹ Yohei Cho,¹ Masaru Kushida,¹ Akira Yamaguchi,¹ Takeshi Fujita,² Hideki Abe³

Previous photocatalytic CO₂ reduction proceeded in water. The present study establishes the photocatalytic dry reforming of methane to produce syngas (DRM: CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂). The present system used photogenerated charge carriers as active sites and oxygen ion mediators to link the redox reaction. Our photocatalyst drove DRM reaction under the extra-mild condition and exhibited long-term stability without carbon precipitation.

Keywords : Photocatalysis; Carbon Dioxide; Methane; Dry Reforming; Semiconductor

光触媒を用いた二酸化炭素還元の研究の多くは水中での反応を前提としていた。本研究では、温室効果ガスである二酸化炭素とメタンを合成ガスに転換できるドライリフォーミング反応 (DRM: CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂) を、光照射で進行させることを検討した。種々の金属ナノ粒子／半導体光触媒複合体の光触媒 DRM 反応を検討した結果、チタン酸ストロンチウムや酸化タantalの表面にロジウム助触媒を担持した材料において、光励起キャリアが活性点となり、低温でも長期間安定に DRM 反応を誘起できることを見出した (Fig. 1)。¹⁾⁻³⁾ 光電気化学的な解析により、格子酸素イオンがメディエーターとして機能することで炭素析出することなく DRM 反応が進行することが明らかとなった。^{4),5)} また、更なる高活性化のため、酸素イオン伝導体 (CeO₂) と金属の微細構造を最適化したナノ相分離構造や、⁶⁾ 酸窒化物 (TaON) を用いた可視光応答材料を開発した。²⁾

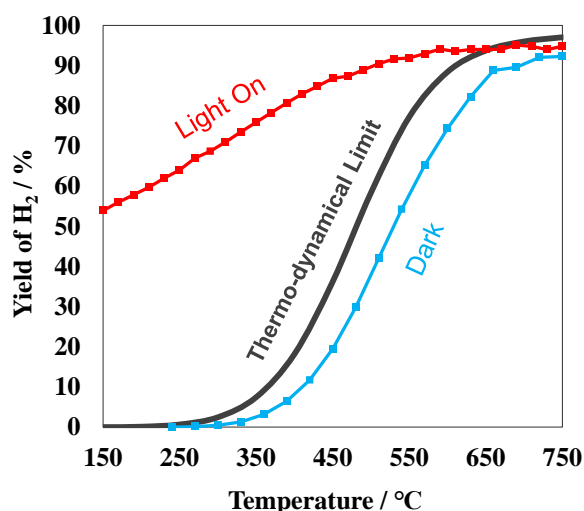


Fig. 1. DRM activity of Rh/Ta₂O₅ photocatalyst.

- 1) S. Shoji, X. Peng, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi et al. *Nature Catalysis* **2020**, 3, 148.
- 2) Y. Cho, A. Yamaguchi, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi et al. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4611.
- 3) Y. Cho, A. Yamaguchi, M. Miyauchi, *Catalysts* **2021**, 11, 18.
- 4) M. Kushida, A. Yamaguchi, Y. Cho, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi, *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 275.
- 5) T. Kujirai, A. Yamaguchi, M. Miyauchi et al. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 8007.
- 6) S. Shoji, A.S.B.M. Najib, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi et al. *Chem Catalysis* **2022**, 2, 1.

錯体化学的スマートデザインでターゲティングする光誘起物質変換反応：酸素を用いるメタンとベンゼンの光駆動酸化

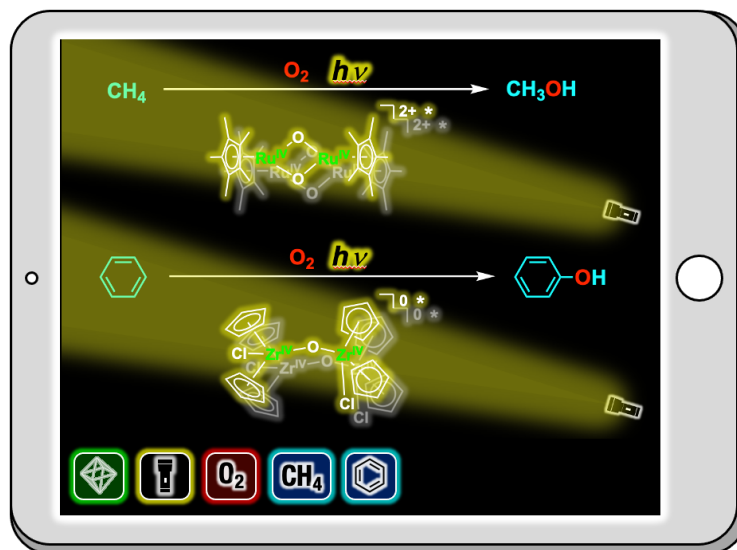
(九大院工) 松本 崇弘

Organometallic Smart Design To Enable Photo-Driven Innovative Material Transformations: Aerobic Oxidations of Methane and Benzene with Light Input (Graduate School of Engineering, Kyushu University) Takahiro Matsumoto

Industrial syntheses of methanol and phenol are multi-step and energy-intensive processes. From the perspective of green sustainable chemistry, such industrial processes need to be replaced with energy efficient chemical reactions using environmentally friendly reagents and renewable resources. The ideal methods are to oxidize methane and benzene with dioxygen gas to synthesize methanol and phenol in one pot, but aerobic oxidations of them are quite difficult since methane and benzene are the most inert molecules of aliphatic and aromatic hydrocarbons. In this study, we succeeded in oxidations of methane and benzene with dioxygen gas by inputting light energy into organometallic complexes.

Keywords : Coordination Chemistry; Photo-Driven; Oxidation; Methane; Benzene

工業的なメタノール合成やフェノール合成は多段階かつエネルギー多消費型プロセスであるため、持続可能なグリーンケミストリーの観点から、低環境負荷試薬や再生可能資源を用いたエネルギー効率の高い化学反応に代替する必要がある。理想の代替反応としては、メタンとベンゼンを酸素で酸化してメタノールとフェノールをワンポットで合成する方法であるが、メタンとベンゼンは脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素の中で最も不活性な分子であることから、酸素による酸化は容易ではない。本研究では、光エネルギーを有機金属錯体にインプットすることによって、酸素を用いてメタンとベンゼンを酸化することに成功した。このような光励起状態による物質変換反応は、金属錯体触媒の「未来へ」の発展的新展開の1つであると期待できる。



擬似基質による生体触媒の反応場制御とガス状アルカン水酸化

(名大院理) 莊司長三

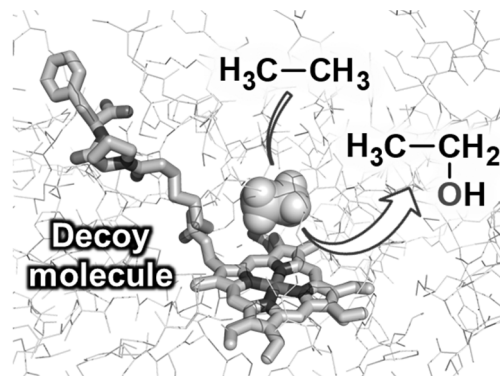
Hydroxylation of Gaseous Alkanes Catalyzed by Cytochrome P450BM3 Exploiting Decoy Molecules (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University*)

○Osami Shoji

Cytochrome P450BM3 isolated from *Bacillus megaterium* has garnered much attention because of its high monooxygenase activity. In general, P450BM3 displays a high substrate specificity, exclusively catalysing the hydroxylation of long-alkyl-chain fatty acids while remaining inactive for small non-native substrates such as propane and benzene. However, it was observed that P450BM3 can be “fooled” into initiating hydroxylation of non-native substrates in the presence of dummy substrates (decoy molecules). Decoy molecules initiate the activation of molecular oxygen in the same manner as with long-alkyl-chain fatty acids and induce the generation of compound I, but the compound I hydroxylates gaseous alkanes and benzene because the decoy molecules are not oxidizable. We have demonstrated that various carboxylic acids modified with amino acids (*N*-acyl amino acids) as well as amino acid dimers having a completely different structure from fatty acids can serve as decoy molecules for efficient hydroxylation of gaseous alkanes and aromatic compounds.

Keywords : Cytochrome P450; Gaseous alkane; Decoy molecule; Hydroxylation

シトクロム P450BM3(P450BM3)は、巨大菌由来の長鎖脂肪酸水酸化酵素であり、長鎖脂肪酸のアルキル鎖末端部分を水酸化する機能を有する。P450BM3 は、長鎖脂肪酸以外の基質に対する活性が著しく低いため、野生型の P450BM3 は、ガス状アルカンやベンゼンなどの基質を含めて長鎖脂肪酸と構造が大きく異なる基質を水酸化することはできない。我々は、P450BM3 がカルボキシル基をもつ化合物を積極的に取り込む性質を利用して、P450BM3 を誤作動させるダミー（擬似）基質（デコイ分子）という新しい概念を提案した¹⁾。デコイ分子は、それ自体は酸化されないが、基質結合部位に中途半端に取り込まれる炭素数が少ないカルボン酸の一群である。デコイ分子とベンゼンなどの小分子基質が同時に P450BM3 の基質結合部位に取り込まれると、誤作動により酵素のスイッチが ON の状態になる。その結果、酸化活性種が生成され、さらに小分子基質の水酸化が引き起こされる。デコイ分子の改良を進め、第一世代デコイ分子のパーフルオロアルキルカルボン酸からジペプチド誘導体まで、1000 を超えるデコイ分子を合成し、これまでに報告されたすべての P450 によるガス状アルカンの水酸化活性を凌駕する活性を実現した。プロパン（50 気圧）の水酸化活性は毎分 2200 回転、エタン（50 気圧）の水酸化活性は、82.7 回転（触媒回転数 827 回転）に達した²⁾。



1. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52 (4), 925-934. 2. *ACS Catal.* **2020**, 10 (16), 9136-9144.

生体内化学秩序に動的に介入する触媒

(東大院薬¹⁾ ○金井 求¹

Synthetic Catalysis Intervening into Chemical Dynamism of Life (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*) ○Motomu Kanai¹

Life emerges from biphasic of biomolecules and chemical reaction networks thereof. Our long-term research goal is to open a new paradigm of medicine, catalysis medicine: through small-molecule synthetic catalysis surrogating or even surpassing enzymes under “living” circumstances, we directly modulate or manipulate chemical reaction networks of life without relying on enzymes, as a new therapeutic strategy. This research direction will in turn contribute to the greener synthesis of functional molecules of high structural complexity including drugs, in flasks and factories. Success of our research requires powerful chemical catalysts that can target stable, multifunctional organic molecules ranging from small molecules to biomacromolecules under mild conditions with synthetically valuable selectivity. To activate stable molecules under physiological conditions, we prefer to drive reactions by earth's environmental energies, such as visible light and aerobic oxygen, instead of heat.

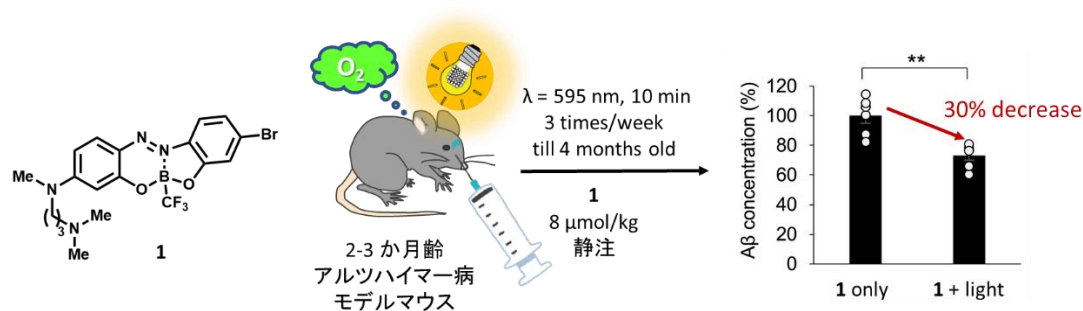
With this perspective, we are studying selective protein modifications,¹⁾ artificial epigenetics,²⁾ and chemical degradation of aberrant proteins, especially amyloids.³⁾ My talk will focus on the third topic. The most advanced catalyst **1** for amyloid β (A β) oxygenation/degradation is non-invasively effective in Alzheimer model mice brains through intravenous injection and light irradiation from outside of the body.⁴⁾ It is intriguing to find that this abiotic catalysis transformed aggregated A β into the products, which physiological mechanisms (i.e., microglia cells) preferentially phagocytose.⁵⁾

Keywords : *Catalyst; Medicine; Protein Modification; Artificial Epigenetics; Amyloid Degradation*

生命は、生体分子とそれらが関与する化学反応ネットワークの二層性を持っている。通常、生体内の化学反応を促進するのは酵素であるが、進化した触媒が生命の化学反応ネットワーク層に摂動を与えられるようになったら何が起こるか？考えるだけでわくわくするようなこの将来像を仮想現実ではなく現実なものとするべく、我々はリアルな化学触媒の研究をおこなっている。例えば、不調に陥った生命の化学反応ネットワーク層を化学触媒で補完すれば、疾患治療の新たな基礎概念になる。我々は、化学触媒によって生命の化学反応層を直接的に狙う「触媒医療」の実現を目標としている。

この課題には、有機合成化学としての触媒研究の本質的な問題提起が含まれていると確信している。疾患治療に関連する、生命にとって意味のある化学反応を生体内で促進するには、反応剤あるいは基質となる化学的に安定な分子を水中、体温で活性化し、狙った生体分子の望みの位置の特定の官能基を、保護基なしで選択的に変換する触媒を開発する必要がある（反応性と選択性の問題）。従って、触媒医療的な問題を解くことは物質科学の進歩にも繋がる、と考えている。この考えのもとに我々は、タンパク質の残基選択的修飾反応¹⁾、エピゲノム操作²⁾、アミロイド代謝³⁾に、触媒・

反応開発を基盤として取り組んでいる。本シンポジウムでは、触媒的光酸素化反応によるアミロイド破壊と代謝を中心に講演する。我々が現状で有している最も進歩した触媒 **1** は、アルツハイマー病モデルマウスに静注して頭部に光を照射することで、非侵襲的かつ毒性を発現することなしに脳内のアミロイド β ($A\beta$) を酸素化して、これを代謝・除去することができた⁴⁾。除去のメカニズムには、酸素化を受けた $A\beta$ をミクログリア細胞が識別し、貪食するようになることが関係していることが分かった⁵⁾。 $A\beta$ という天然生体分子に対して化学触媒が酸素化という非天然の修飾を導入すると、生理的メカニズムが作動してこれを代謝・除去するようになるという事実其自然の spiritual な懐の深さを感じる。



- 1) (a) K. Maruyama, T. Ishiyama, Y. Seki, K. Sakai, T. Togo, K. Oisaki, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19844. (b) K. Maruyama, M. Kanai, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1421.
- 2) T. Nozaki, M. Kanai, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2313.
- 3) Y. Sohma, T. Sawazaki, M. Kanai, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10017.
- 4) N. Nagashima, S. Ozawa, M. Furuta, M. Oi, Y. Hori, T. Tomita, Y. Sohma, M. Kanai, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabc9750.
- 5) S. Ozawa, Y. Hori, Y. Shimizu, A. Taniguchi, T. Suzuki, W. Wang, Y. W. Chiu, R. Koike, S. Yokoshima, T. Fukuyama, S. Takatori, Y. Sohma, M. Kanai, T. Tomita, *Brain* **2021**, *144*, 1884.

11:27 AM - 11:39 AM (Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B204)

[2B20401-06-8add] Discussion

Symposium | Asian International Symposium | International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

[W1-1am] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

Chair, Symposium organizer: Yasuhiro Ohshima, Miho Hatanaka, Akiyoshi Hishikawa

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM W1 (Online Meeting)

[W1-1am-01] Light-induced dynamics of molecules probed by an ultrafast stopwatch

○Jian Wu¹ (1. East China Normal University)

9:05 AM - 9:40 AM

[W1-1am-02] Air lasing by population inversion in N₂⁺ induced by strong-field coherent coupling of the X, A and B states

○Erik Loetstedt¹, Youyuan Zhang¹, Toshiaki Ando¹, Atsushi Iwasaki¹, Huailiang Xu², Kaoru Yamanouchi¹ (1. The University of Tokyo, 2. Jilin University)

9:40 AM - 10:00 AM

[W1-1am-03] Simulations of strong laser-driven multielectron dynamics using classical and quantum computers

○Takeshi Sato¹ (1. The Univ. of Tokyo)

10:00 AM - 10:20 AM

[W1-1am-04] Putting the ‘Chemistry’ back in to Chemical Vapour Deposition Nanomaterial Synthesis: Insight from Quantum Simulations

○Alister Page¹ (1. University of Newcastle)

10:25 AM - 11:00 AM

[W1-1am-05] Ionic Liquid Kinetics on Polarizable Electrode Surface

○Taichi Inagaki¹ (1. Keio University)

11:00 AM - 11:20 AM

[W1-1am-06] Multi-Scale Theoretical/Computational Approach to Heterogeneous Catalysis

○Atsushi Ishikawa¹ (1. National Institute for Materials Science)

11:20 AM - 11:40 AM

Light-induced dynamics of molecules probed by an ultrafast stopwatch

(State Key Lab. of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China) ○Jian Wu

Keywords: ultrafast molecular dynamics; femtosecond laser pulse;

We introduce an ultrafast stopwatch to probe the light-induced dynamics of molecules by using a polarization-skewed multicycle femtosecond laser pulse, where the starting and stopping arms are constructed by reading the momenta of the ejected electrons and ions measured in coincidence. Pathway-resolved dissociative single and double ionization of the lightest hydrogen molecules are investigated to demonstrate the robust of the stopwatch. The spatiotemporal controlled polarization-skewed pulse is also used to manipulate the parallel and perpendicular transitions in molecules and thus the light-induced reactions.

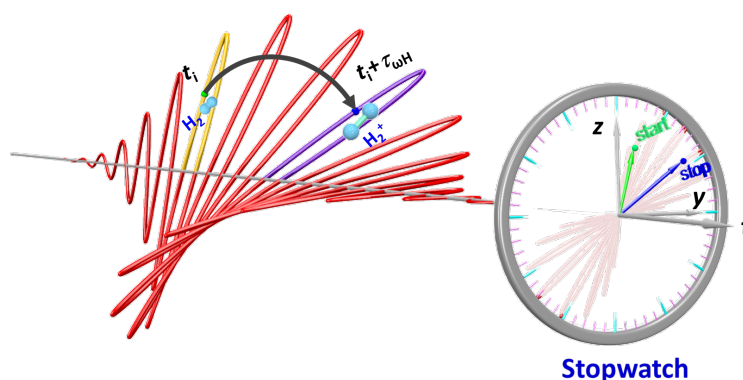


Fig. 1: Schematic illustration a stopwatch to clock the ultrafast dynamics of molecules.

- 1) S. Pan et al, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, 126, 063201. 2) Q. Ji et al, *Phys. Rev. Lett.* **2019**, 123, 233202.
- 3) Q. Ji et al, *Phys. Rev. A* **2017**, 96, 053423. 4) H. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 125, 053201. 5) H. Li et al, *Opt. Lett.* **2020**, 45, 6591.

Air lasing by population inversion in N_2^+ induced by strong-field coherent coupling of the X, A and B states

(¹*School of Science, The University of Tokyo*, ²*Jilin University*) ○Erik Lötstedt,¹ Youyuan Zhang,¹ Toshiaki Ando,¹ Atsushi Iwasaki,¹ Huailiang Xu,² Kaoru Yamanouchi¹

Keywords: air lasing, strong-field excitation, molecular dynamics, numerical simulation

When an intense, femtosecond near-IR laser pulse is focused in air, a short (~ 1 cm) plasma column called a filament is formed by the interplay between self-focusing and strong-field plasma defocusing. From the filament, unidirectional, coherent, and narrow-bandwidth radiation in the visible and UV wavelength range is emitted, which is referred to as air lasing. The emission at 391 nm, corresponding to the $\text{B}^2\Sigma_u^+(v'=0) \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+(v''=0)$ transition in N_2^+ (see Fig. 1), has been intensively studied in the past decades, because the air lasing at 391 nm can be produced in a wide range of experimental conditions.

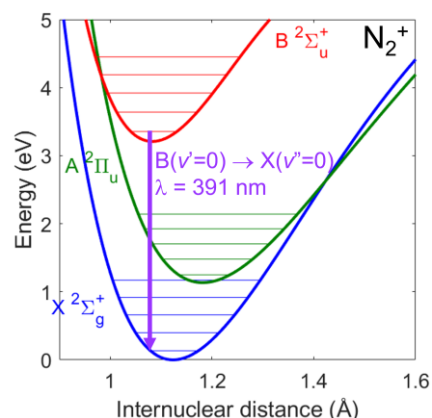


Fig. 1. Potential energy curves of N_2^+ .

However, until 2015, the mechanism and the time scale of the formation of the population inversion between $\text{B}^2\Sigma_u^+(v'=0)$ and $\text{X}^2\Sigma_g^+(v''=0)$ of N_2^+ , resulting in the air lasing at 391 nm, had not been understood well. In 2015¹, we revealed both experimentally and theoretically that the abrupt exposure of N_2^+ to the strong laser field, which is referred to as a sudden turn-on mechanism, combined with the population pumping from $\text{X}^2\Sigma_g^+(v''=0)$ to $\text{A}^2\Pi_u(v'=0)$ of N_2^+ , is responsible for the population inversion and that the population inversion is built up on a femtosecond time scale. In the theoretical model, we consider the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) for the nuclear wave packets in the $\text{X}^2\Sigma_g^+$, $\text{A}^2\Pi_u$, and $\text{B}^2\Sigma_u^+$ states,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_X(r,t) \\ \psi_A(r,t) \\ \psi_B(r,t) \end{pmatrix} = [T + V - \mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}] \begin{pmatrix} \psi_X(r,t) \\ \psi_A(r,t) \\ \psi_B(r,t) \end{pmatrix}, \quad (1)$$

where r is the internuclear distance, $\psi_k(r,t)$ is the nuclear wave packet in the electronic state k , T is the kinetic energy operator, V is a 3×3 matrix having the potential energy curves of the $\text{X}^2\Sigma_g^+$, $\text{A}^2\Pi_u$, and $\text{B}^2\Sigma_u^+$ states on the diagonal, $\mathbf{E}(t)$ is the laser field, and $\boldsymbol{\mu}$ is a 3×3 matrix containing the dipole transition matrix elements. By numerically solving the TDSE, we showed that the population inversion can be explained by the following two mechanisms: (i) after ionization, N_2^+ starts interacting immediately with the intense laser pulse, which efficiently induces the population transfer from the $\text{X}^2\Sigma_g^+$ state to the $\text{B}^2\Sigma_u^+$ state, and (ii) because of the near-resonant $\text{A}^2\Pi_u$ – $\text{X}^2\Sigma_g^+$ coupling, a population is efficiently transferred to the $\text{A}^2\Pi_u$ state, which promotes further the population inversion between the $\text{B}^2\Sigma_u^+$ state and the $\text{X}^2\Sigma_g^+$ state.

In 2019, we conducted pump-probe experiments² and showed that the $B^2\Sigma_u^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Sigma_g^+(v'' = 0)$ lasing signal at 391 nm oscillates as a function of the pump-probe delay time at the frequencies corresponding to the energy differences between the vibrational states in the $X^2\Sigma_g^+$ state and those in the $A^2\Pi_u$ state, which can be regarded as direct evidence that the mechanism of the excitation and lasing process of N_2^+ is the coherent V-shaped $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+ - B^2\Sigma_u^+$ coupling. Recently, we further showed³ that the rotational coherence created in N_2^+ can be clearly seen in the pump-probe delay-time dependence of the lasing signal at 391 nm. Indeed, the rotational structure of the lasing emission at 391 nm exhibited two maxima in the R-branch emission and the two maxima moved towards the longer wavelength as the delay time increases. By extending our theoretical model by including the rotational degree of freedom of N_2^+ , we showed theoretically that the delay-time dependence of the R-branch emission spectrum can be interpreted as a temporal evolution of a rotational wave packet created in the $B^2\Sigma_u^+$ state.

In order to use the air lasing for practical applications such as stand-off spectroscopic measurements and remote sensing, it is prerequisite to increase further the lasing emission intensity. We demonstrated experimentally⁴ that the air lasing signal at 391 nm can be enhanced by two orders of magnitude by employing a polarization-gated IR laser pulse having a time-dependent polarization direction. At the peak of the pulse, an aligned N_2^+ ensemble is created by the strong-field ionization, and during the latter half of the laser pulse, the polarization direction is changed so that the population transfer from $X^2\Sigma_g^+$ to $A^2\Pi_u$ is promoted efficiently by the $A^2\Pi_u \leftarrow X^2\Sigma_g^+$ transition whose transition dipole moment is perpendicular to the molecular axis, resulting in the significant increase in the air lasing signal. Furthermore, we revealed⁵ that the extent of the population inversion can be increased further by combining the polarization-modulated 800 nm laser pulse with a 1.6 μm IR pulse, which induces vibrational Raman transitions and depletes the population in the $X^2\Sigma_g^+(v = 0)$ state to an almost empty level, leading to a giant enhancement of the lasing signal at 391 nm by 5 orders of magnitude.

References

- 1) H. Xu, E. Lötstedt, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, Nat. Commun. **6**, 8347 (2015).
- 2) T. Ando, E. Lötstedt, A. Iwasaki, H. Li, Y. Fu, S. Wang, H. Xu, K. Yamanouchi, Phys. Rev. Lett. **123**, 203201 (2019).
- 3) Y. Zhang, E. Lötstedt, T. Ando, A. Iwasaki, H. Xu, K. Yamanouchi, Phys. Rev. A **104**, 023107 (2021).
- 4) H. Li, M. Hou, H. Zang, Y. Fu, E. Lötstedt, T. Ando, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, H. Xu, Phys. Rev. Lett. **122**, 013202 (2019).
- 5) H. Li, E. Lötstedt, H. Li, Y. Zhou, N. Dong, L. Deng, P. Lu, T. Ando, A. Iwasaki, Y. Fu, S. Wang, J. Wu, K. Yamanouchi, H. Xu, Phys. Rev. Lett. **125**, 053201 (2020).

Simulations of strong laser-driven multielectron dynamics using classical and quantum computers

(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Takeshi Sato¹

Keywords: *High-field physics, attosecond science, multielectron dynamics, quantum computer*

High-field physics and attosecond science are rapidly progressing towards world-changing goal of direct measurement and control of the electron motion in matters. To theoretically investigate intense laser-driven multielectron dynamics, the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method [1-3] has been developed, which, though powerful, suffers from exponential increase of the computational cost with respect to the number of electrons.

To overcome this difficulty, more cost-effective time-dependent multiconfiguration methods have been developed [4-7], which substantially extend the applicability of accurate multielectron simulations. Furthermore, we have succeeded in formulating time-dependent coupled-cluster method using time-dependent orbitals, called TD-OCC method [8,9], which realizes gauge-invariant and size-extensive description of multielectron dynamics.

In this talk, I will summarize theory and implementation of these simulation methods [10-13], both on classical and quantum computers. The efficient implementation enables *ab initio* description, beyond single-active-electron approximation or time-dependent density functional theory, of high-field phenomena directly relevant to experiments, e.g., nonsequential double ionization of noble gas atoms, high-harmonic generation (HHG) enhanced by laser-induced electron recollision [14, 15], and laser polarization-dependent multichannel and multielectron effects on HHG from molecules.

- 1) J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec, and A. Scrinzi, *Laser Phys.* 13, 1064 (2003). 2) T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* 392, 533 (2004). 3) J. Caillat, J. Zanghellini, M. Kitzler, O. Koch, W. Kreuzer, and A. Scrinzi, *Phys. Rev. A* 71, 012712 (2005). 4) T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 88, 023402 (2013). 5) H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* 89, 063416 (2014). 6) D. J. Haxton and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* 91, 012509 (2015). 7) T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 91, 023417 (2015). 8) T. Sato, H. Pathak, Y. Orimo, and K. L. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* 148 051101 (2018). 9) H. Pathak, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* 152 124115 (2020). 10) R. Sawada, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 93, 023434 (2016). 11) T. Sato, K. L. Ishikawa, I. Březinová, F. Lackner, S. Nagele, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* 94, 023405 (2016). 12) Y. Orimo, T. Sato, A. Scrinzi, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 97, 023423 (2018). 13) Y. Orimo, T. Sato, A. Scrinzi, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 100, 013419 (2019). 14) Y. Li, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 99, 043401 (2019). 15) I. S. Wahyutama, T. Sato, and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 99, 063420 (2019).

Putting the 'Chemistry' back into CVD Nanomaterial Growth - Insight from Quantum Simulations

(Discipline of Chemistry, School of Environmental & Life Sciences, University of Newcastle, Australia) ○Alister J. Page

Keywords: Carbon nanotube; graphene; boron nitride; density functional tight binding; molecular dynamics

Over the last few decades, catalytic chemical vapor deposition (CVD) has matured as a synthetic technique for producing many low-dimensional inorganic nanomaterials, such as carbon nanotubes (CNTs), graphene, boron nitrides and transition metal dichalcogenides. The general mechanism of graphene and CNT formation during CVD is now well established [1]. However, by and large this picture of nucleation has been developed by considering the chemistry of carbon by itself, when, in reality, there are many other chemical species present in a CVD reaction chamber. In this lecture I will discuss our recent quantum chemical simulations that show the influence of such species on the nucleation and growth mechanisms of carbon nanomaterials during CVD (e.g. H_2 [2,3], H_2O [4], NH_3 [5], etc.).

In contrast to carbon nanomaterials, little is known regarding the catalytic pathways underpinning CVD synthesis of boron nitride nanomaterials [1]. I will present the first mechanism explaining the nucleation of boron nitride nanotubes (BNNTs) via CVD of boron oxide and ammonia borane, based on reactive molecular dynamics simulations [6]. Strikingly, BNNTs nucleate via a 'network fusion' mechanism, by which distinct BN fragments first form before 'clicking' together on the nanoparticle surface (Figure 1). We also reveal key roles played by H_2O and H_2 partial pressures and the presence of solid-phase catalytic nanoparticles on this mechanism.

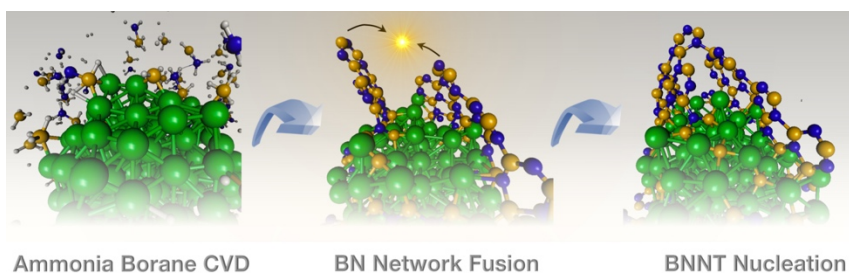


Figure 1. Network fusion nucleation of BNNTs during Ni-catalysed ammonia borane CVD.

[1] B. McLean et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 26466-26494 (2017). [2] I. Mitchell et al., *Carbon* **128**, 215 (2018). [3] A. Saeed et al., *Adv. Func. Mater.*, **30**, 2005016 (2020). [4] Hussein, A. et al., *Nanoscale*. **12**, 12263-12267 (2020). [5] C. A. Eveleens et al., *Nanoscale* **9**, 1727 (2017). [6] B. McLean, G. Webber, A. J. Page. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13385-13393 (2019).

Ionic Liquid Kinetics on Polarizable Electrode Surface

(Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University)

○Taichi Inagaki

Keywords: electrode surface; interfacial kinetics; ionic liquid; polarization effect; molecular dynamics simulation

The dynamical behavior of electrolyte molecules on an electrode surface is one of the most important factors to determine the performance of electrochemical devices. For example, the charging/discharging rate of the electrical double layer (EDL) capacitors is closely linked to the kinetics of the EDL reconstruction at the electrode surface, and the kinetics is expected to originate from the adsorption (desorption) dynamics of interfacial electrolyte molecules or ions onto (from) the electrode. To improve the device performance, it is quite essential to understand the fundamental interfacial dynamics. These dynamics/kinetics at the molecular level have become an active research field in both experiments and simulations. However, not much is known yet about the dynamics compared to the structural properties.

Here we present a classical molecular dynamics (MD) simulation study on the interfacial ionic liquid kinetics at a graphite electrode surface. In particular, we focus on the nonequilibrium relaxation kinetics of the EDL upon the electrode charge change [1]. The electrochemical cell in this study was constructed with 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF₄] ion pairs sandwiched between two three-layered graphite electrodes (Figure 1). For the computational efficiency, the ion pairs were described by a coarse-grained model [2] which can reproduce the experimental bulk diffusion coefficient. Each cation was modeled by a three-site rigid model, while each anion was represented by one spherical particle. The electrode was represented with a polarizable model to appropriately describe electrostatic interaction between ions and the conductive electrode surface. The electrode atomic charges were determined at each MD time step to satisfy the constant electrostatic potential (ESP) condition inside the electrode according to the constant potential MD method [1,3]. In other words, the ESPs acting on each electrode atom were used as parameters specifying the electrode charge density.

The EDL relaxation process was investigated as follows. An equilibrium state at $t < 0$ was initially prepared under the electrode ESP of -0.75 V and then the ESP was

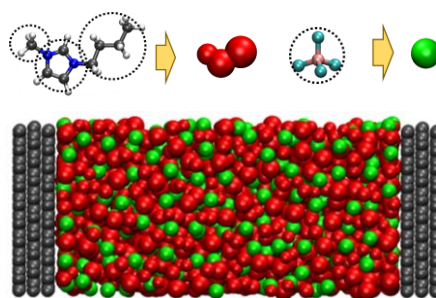


Figure 1. The computational modeling of ions and the electrochemical cell to study the interfacial ionic liquid kinetics.

suddenly dropped to 0 V at $t = 0$. The relaxation to the equilibrium at $t > 0$ was monitored with the change of the electrode charge density reflecting the EDL reconstruction. The relaxation thus simulated was found to occur in the sub-nanosecond timescale in the present case (Figure 2). In comparison with the constant potential simulation, the constant charge simulation, where the electrode charge was completely removed at $t = 0$ and the charge was fixed to zero after that, showed much faster relaxation (several picosecond timescale). The slow relaxation observed in the polarizable electrode originates from the fact that most electrode charges remain as image charges against the interfacial ions. As a result, the small bias (electric field) is imposed on the ions, leading to the quite gradual relaxation. Therefore, the difference in timescale suggests that the electrode polarization effect plays an essential role in the kinetics of nonequilibrium processes like the EDL relaxation.

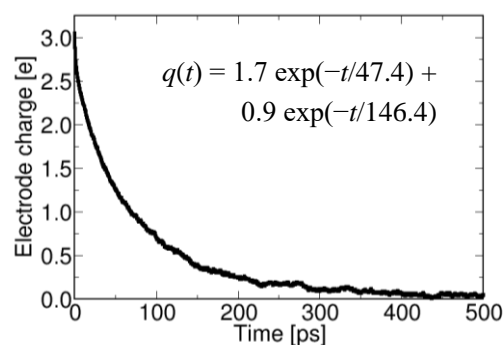


Figure 2. The time evolution of the amount of electrode charge $q(t)$ observed in the relaxation simulation.

The relaxation kinetics observed in the constant potential simulation was further analyzed and found to have approximately two time constants, 47 and 146 ps (Figure 2). This indicates that the relaxation includes two different dynamical processes at least. To obtain molecular insights into the relaxation, we analyzed dynamics of the ions on the basis of the van Hove time-space correlation functions. As a result, we found that the lighter anions contribute largely to the relaxation compared to the cations. In addition, diffusive dynamics of anions were classified into three groups according to initial positions at $t = 0$, that is, the first layer, second layer, and bulk. The analysis showed that the ions in the second layer respond first to the potential drop, which is followed by the ions in the bulk, and the ions in the first layer are most insensitive. This observation suggests that the initial relaxation occurs in the intermediate region between the electrode surface and the bulk due to the delicate balance between the potential drop and the electrode surface interactions. The difference in response rate is expected to be related to the two time constants obtained from the electrode charge reduction curve (Figure 2). Along with the ion dynamics present under the kinetics, the findings gained here are expected to be valuable information to understand interfacial molecular kinetics from computational studies.

[1] T. Inagaki, M. Nagaoka, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2131. [2] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7687. [3] J. I. Siepmann, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 511.

Multi-Scale Theoretical/Computational Approach to Heterogeneous Catalysis

(National Institute for Materials Science (NIMS))

○ Atsushi Ishikawa

Keywords: Density functional theory, microkinetics, chemical kinetics, reaction mechanism

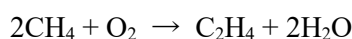
1. Introduction

The oxidative coupling of methane (OCM) has long been studied to provide an efficient way to convert natural gas into high-value chemicals. For the full understanding of its reaction mechanism, the multi-scale theoretical simulation was conducted; the method is based on the density functional theory (DFT), microkinetics, and chemical reactor modeling. Our purpose is to predict the activity (the reactant conversion) and the product selectivity, from atomic or molecular level simulations.[1]

In addition to the above topic, our recent approach that combines the machine-learning with DFT-based microkinetics focusing on the NH_3 synthesis is also introduced.[2]

2. Theoretical method

We investigated the OCM reaction



catalyzed by MgO, first found by Lansford *et al.*[3] We modeled the active site as the stepped MgO surface, based on previously reported experimental results and our theoretical works.[4, 5] The reaction model includes 109 gas-phase and 61 surface reactions. Using DFT, reaction energy (ΔE) was calculated, and activation barrier (E_a) were estimated from ΔE values using the linear free energy relationship. For the DFT calculation, VASP 5.4 program package was used. From ΔE and E_a values, we evaluate the reaction rate constants and constructed reaction rate equations. Reaction rate equations were solved numerically using MATLAB software. The reactant conversion and product selectivity were evaluated from composition of the inlet and outlet gas.

3. Results and discussion

In Figure 1, the transition state (TS) of the H-abstraction from CH_4 obtained from the DFT calculation is shown. The preliminary microkinetic analysis show that this process has the largest contribution to the reactant conversion. The calculated E_a value is 96.5 kJ/mol, which is reasonable agreement with experimental range.

From this E_a value other elementary reactions, the kinetic parameters are obtained and the microkinetic and reactor analysis are performed. In Figure 2, the change of the molar

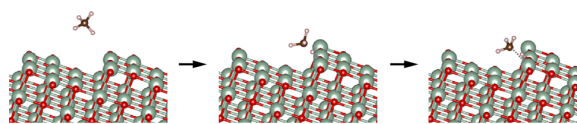


Figure 1. Optimized structures of the CH_4 activation at the stepped MgO. The left, middle, and right correspond to the reactant, TS, and product states.

fraction with reaction time is shown. The reactant i.e. CH_4 and O_2 decreases as the reaction proceeds, while C_2H_6 , H_2O , CO and CO_2 are generated.

In Figure 3, the CH_4 conversion and composition of C-containing compounds were shown. With the increase of temperature, the CH_4 conversion becomes higher but C_2 compounds decreases, which agrees with experimental tendency. Thus, our multi-scale simulation correctly reproduces the activity and selectivity tendency of the OCM catalyst.

4. Conclusions

We theoretically investigated the OCM over MgO , with the DFT calculation, microkinetics, and chemical reactor simulations to evaluate the reactant conversion and product selectivity. What is unique in this study is that both gas-phase and surface-mediated reactions were included, and the kinetic and thermodynamic properties of 170 elementary reactions were all calculated by DFT. Our simulation have found that;

- 1) CH_3 formation from CH_4 is highly endothermic in the gas phase ($\Delta E = 4.73$ eV), while ΔE decreases to 0.33 eV when CH_4 activation occurs on the stepped MgO .
- 2) The mole fraction change along the reaction shows that the C_2 compounds are formed first but CO_x ($x = 1, 2$) are formed later, indicating the overoxidation of C_2 compounds.
- 3) The effects on CH_4 conversion and C_2 selectivity from the temperature and $P_{\text{CH}_4} : P_{\text{O}_2}$ are observed. The CH_4 conversion increases with temperature, while the C_2 selectivity becomes lower. A similar but more moderate dependency was observed for $P_{\text{CH}_4} : P_{\text{O}_2}$. These trends agree well with experimental reports.

Our study strongly suggests that DFT-based microkinetics is a strong approach to analyze the catalysis from the atomic or molecule scale resolution.

- 1) A. Ishikawa and Y. Tateyama, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 2691–2700; 2) A. Ishikawa, *submitted*;
- 3) T. Ito, J. H. Lunsford et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5062; 4) A. Ishikawa and Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 6054–6062.; 5) A. Ishikawa and Y. Tateyama, *Catal. Lett.*, **2021**, 151, 627–633

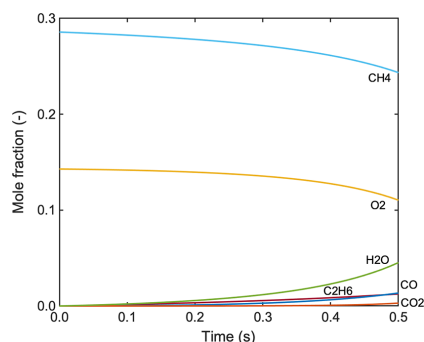


Figure 2. Mole fraction along the reaction time (s) calculated by the reactor simulation.

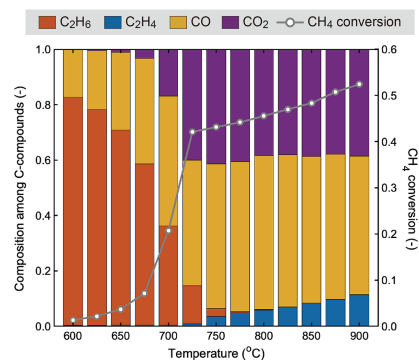


Figure 3. Dependence of the composition of C-containing species (left axis) and CH_4 conversion (right axis) on reaction temperature (in $^{\circ}\text{C}$).

Symposium | Asian International Symposium | International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

[W1-1pm] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

Chair, Symposium organizer: Satoshi Takahashi, Yasuteru Shigeta

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 3:40 PM W1 (Online Meeting)

[W1-1pm-01] Computer-aided drug design and screening of potential compounds to combat COVID-19

○THANYADA RUNGROTMONGKOL¹, Bodee Nutho², Panupong Mahalapbutr³, Kamonpan Sanachai¹, Supot Hannongbua¹, Kittikhun Wangkanont¹, Supakarn Chamni¹, Warinthorn Chavasiri¹, Tuanjai Somboon¹, Siwaporn Boonyasuppayakorn¹, Wanchai De-eknamkul¹, Tanatorn Khotavivattana¹ (1. Chulalongkorn University, 2. Mahidol University, 3. Khon Kaen University)

1:00 PM - 1:35 PM

[W1-1pm-02] Theoretical study of copper-catalyzed atom transfer radical addition reactions

○Megumi Kayanuma¹ (1. AIST)

1:35 PM - 1:55 PM

[W1-1pm-03] Role of dynamics in conformational transitions and functions of biomolecules

○Toshifumi Mori¹ (1. Kyushu Univ.)

1:55 PM - 2:15 PM

[W1-1pm-04] Liquid-liquid phase separation in the tales of intrinsically disordered proteins

○Jie-rong Huang¹ (1. Institute of Biochemistry and Molecular Biology, National Yang Ming Chiao Tung University, Taiwan)

2:20 PM - 2:55 PM

[W1-1pm-05] The Stickers-and-Spacers Framework for Describing Biomolecular Phase Separation

○Jeong-Mo Choi¹ (1. Pusan National University)

2:55 PM - 3:15 PM

[W1-1pm-06] Label-free observation of liquid-liquid phase separation in vitro and in a living cell using Raman microscopy

○Shinji Kajimoto^{1,2} (1. Tohoku University, 2. JST PRESTO)

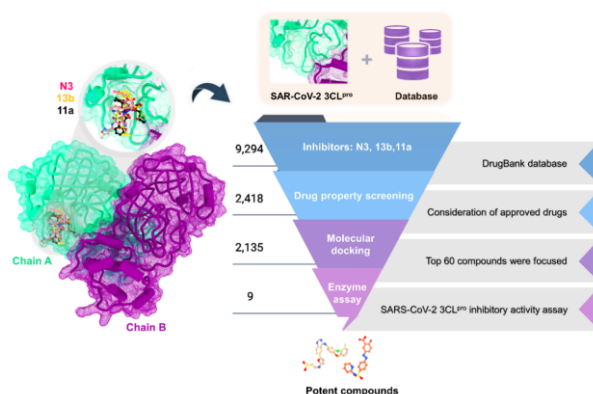
3:15 PM - 3:35 PM

Computer-aided drug design and screening of potential compounds to combat COVID-19

(¹Faculty of Science, Chulalongkorn University, ²Faculty of Pharmaceutical Sciences, Chulalongkorn University, ³Faculty of Medicine, Chulalongkorn University) ○ Thanyada Rungrotmongkol,¹ Bodee Nutho,¹ Panupong Mahalapbutr,¹ Kamonpan Sanachai,¹ Supot Hannongbua,¹ Kittikhun Wangkanont,¹ Supakarn Chamni,² Warinthorn Chavasiri,¹ Tuanjai Somboon,¹ Siwaporn Boonyasuppayakorn,³ Wanchai De-eknamkul,² Tanatorn Khotavivattana¹

Keywords: Antiviral Agents; SARS-CoV-2; 3CL Protease; Drug Design and Screening

SARS-CoV-2 causes the current global pandemic coronavirus disease 2019. Widely-available effective drugs could be a critical factor in halting the pandemic. The main protease (3CL^{pro}) plays a vital role in viral replication; therefore, it is of great interest to find inhibitors for this enzyme. We applied the combination of virtual screening based on molecular docking derived from the crystal structure of the peptidomimetic inhibitors (N3, 13b, and 11a), and experimental verification revealed FDA-approved drugs that could inhibit the 3CL^{pro} of SARS-CoV-2. Three drugs were selected using the binding energy criteria and subsequently performed the 3CL^{pro} inhibition by enzyme-based assay. In addition, six common drugs were also chosen to study the 3CL^{pro} inhibition. Among these compounds, lapatinib showed high efficiency of 3CL^{pro} inhibition (IC₅₀ value of 35 ± 1 μM and K_i of 23 ± 1 μM). The binding behavior of lapatinib against 3CL^{pro} was elucidated by molecular dynamics simulations. This drug could well bind with 3CL^{pro} residues in the five subsites S1', S1, S2, S3, and S4. Moreover, lapatinib's key chemical pharmacophore features toward SAR-CoV-2 3CL^{pro} shared important HBD and HBA with potent peptidomimetic inhibitors. The rational design of lapatinib was subsequently carried out using the obtained results. Our discovery provides an effective repurposed drug and its newly designed analogs to inhibit SARS-CoV-2 3CL^{pro}. Besides the known drugs, biochemical and cell-based assays tested the screened compounds from natural products and synthetic analogs.



Theoretical Study of Copper-Catalyzed Atom Transfer Radical Addition Reactions

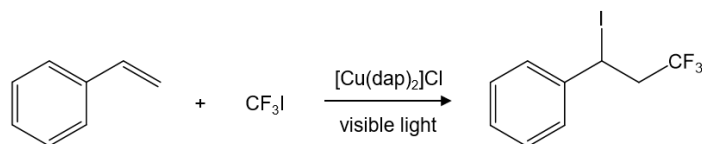
(Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) ○Megumi Kayanuma

Keywords: density functional theory, catalysis, photoredox reaction, copper complex

Photoredox catalysts using copper complexes are recently applied for various reactions, such as atom transfer radical addition (ATRA) reactions. The copper-based photocatalysts provide interesting reactivity, for example, $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ (dap = 2,9-di(*p*-anisyl)-1,10-phenanthroline) catalyzes ATRA reactions between perfluoroalkyl iodides and styrenes under visible light irradiation, which are not promoted by commonly employed photocatalysts using ruthenium or iridium complexes.¹ It is proposed that these reactions proceed not only by conventional outer-sphere photoredox mechanisms but also by inner-sphere mechanisms.²

In the present study, the mechanism of the visible-light-mediated ATRA reaction of CF_3I with styrene utilizing $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ is analyzed by means of density functional theory (DFT) using the M06 functional with the D3 version of Grimm's dispersion correction. Stuttgart/Dresden ECP (SDD) is used for Cu and I atoms, and Dunning/Huzinaga full double- ζ basis sets with polarization functions (D95(d,p)) for the others. The solvent effect of acetonitrile is considered with the polarizable continuum model.

The photoexcited Cu(I) complex reduces CF_3I and generates CF_3 radical ($^*[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+ + \text{CF}_3\text{I} \rightarrow [\text{Cu}(\text{dap})_2]^{2+} + \text{CF}_3\cdot + \text{I}^-$). The generated Cu(II) complex was suggested to undergo ligand exchange ($[\text{Cu}(\text{dap})_2]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{I}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{dap})(\text{Cl})(\text{I})] + \text{dap}$),¹ which is confirmed by the present calculation. When CF_3 radical binds to styrene, benzyl radical is formed ($\text{CF}_3\cdot + \text{C}_8\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\cdot$). It is shown that the $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3$ radical does not initiate radical chain process ($\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\cdot + \text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{I} + \text{CF}_3\cdot$), which is a common mechanism of the ATRA reactions. For the reaction of $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3$ radical to generate the product, $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{I}$ ((3,3,3-trifluoro-1-iodopropyl)benzene), two mechanisms were proposed: rebound cycle in which the $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3$ radical coordinates to Cu ($[\text{Cu}(\text{dap})(\text{Cl})(\text{I})] + \text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\cdot \rightarrow [\text{Cu}(\text{dap})(\text{I})(\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3)]^+ + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{dap})(\text{Cl})] + \text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{I}$) and ligand transfer cycle in which the $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3$ radical abstracts the iodide atom from $[\text{Cu}(\text{dap})(\text{Cl})(\text{I})]$ ($[\text{Cu}(\text{dap})(\text{Cl})(\text{I})] + \text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\cdot \rightarrow [\text{Cu}(\text{dap})(\text{Cl})] + \text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{I}$).¹ The calculations show that ligand transfer cycle is more plausible.



1) T. Rawnner, E. Lutsker, C.A. Kaiser, O. Reiser, *ACS Catal.* **2018**, 8, 3950. 2) T. P. Nicholls, A.C. Bissember, *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 150883.

生体分子の状態遷移と機能の動力学

(九大先導研¹・九大総理工²) ○森 俊文^{1,2}

Role of dynamics in conformational transitions and functions of biomolecules (¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Toshifumi Mori¹

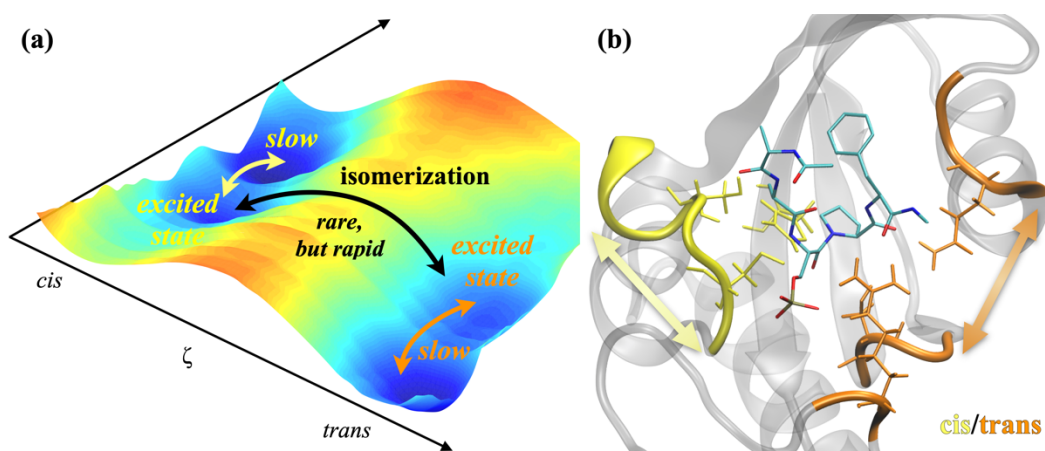
Structural fluctuations and conformational transitions of proteins have been realized to be essential for protein functions. Yet, how these dynamic aspects of proteins contribute to functions often remains elusive. We have been working towards understanding how enzymes adapt to different stages of the catalytic cycle by adjusting their conformations, and have been focusing on unveiling the conformational dynamics of enzymes. In this talk, by mainly focusing on the peptidyl-prolyl isomerization reaction catalyzed by Pin1, we discuss the molecular mechanism of catalytic reaction from two perspectives. Molecular dynamics simulations with replica exchange umbrella sampling and transition path sampling methods are applied to reveal the static and dynamic mechanisms of the reaction, respectively. From a static view, enzyme lowers the free energy barrier of isomerization with rearrangements in ligand-enzyme interactions along the reaction coordinate^{1,2}. From the dynamic view, on the contrary, the isomerization occurs in a short timescale, which turns out to be too rapid for the ligand-enzyme interactions to reorganize to equilibrium². These results indicate that the dynamics of the enzyme plays a role prior to the reaction step by preparing a reactive environment, i.e., as *conformational excited states*. The origin of these slow protein dynamics, which has also been discussed by an NMR experiment³, and how it seemingly couples to the enzymatic reaction cycle will also be discussed.

Keywords : Reaction dynamics; Free energy; Conformational transition; Enzyme catalysis; Molecular dynamics simulation

生体分子の構造揺らぎや状態遷移は生体分子の機能に不可欠であることが、近年の一分子測定をはじめとした実験より明らかになってきた。ところが、このような運動が実際にどのように生体分子機能や酵素反応に寄与するかに関しては、多くの場合あまりよく分かっていない。我々は、特に酵素反応を対象として、分子シミュレーションなど理論化学手法を用いることによって、酵素の構造変化や状態遷移が酵素反応サイクルに沿ってどのように調整され、酵素反応が成り立っているかを、ダイナミクスに特に着目して調べている。本発表では、プロリン異性化酵素の一つである Pin1 を例に、反応機構を静的および動的側面から詳しく調べた。そのために、分子動力学シミュレーションのサンプリング手法である replica exchange umbrella sampling 法および transition path sampling 法を用いた反応経路の探索を行った。

静的側面の解析からは、異性化反応の自由エネルギー面に対する酵素の影響について調べることで、酵素によって反応の自由エネルギー障壁が下がり、反応が促進されている機構が得られた。また、反応座標（異性化の二面角の変化）に沿って、基質-酵素相互作用が徐々に変化していくのが確認された^{1,2}。それに対して、実際に反応

がどのように進行するかを遷移トラジェクトリに基づく反応ダイナミクスの解析から調べたところ、基質の異性化反応自体はごく短時間で進行するため、基質-酵素相互作用がその時間内に追従することはできないことが分かった²⁾。そのため、異性化反応の遷移状態を安定化するのに必要な基質-酵素相互作用は、基質の反応座標の変化が始まる前に、あらかじめ準備されている必要があることが示唆された。以上の結果から、酵素の構造ダイナミクスは、異性化反応そのものが起こる前に、「構造励起状態」として反応が起きやすい環境を準備するために重要であることが示された。本発表ではさらに、酵素の遅い状態遷移の分子起源と、これが NMR 測定などで見られる遅い運動³⁾とどう関係し、さらに酵素反応サイクルと見かけ上どのように相関しているかを議論する。



- 1) Conformation-Directed Catalysis and Coupled Enzyme-Substrate Dynamics in Pin1 Phosphorylation-Dependent Cis-Trans Isomerase. H.A. Velazquez, D. Hamelberg, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 11509.
- 2) Conformational Excitation and Nonequilibrium Transition Facilitate Enzymatic Reactions: Application to Pin1 Peptidyl-Prolyl Isomerase. T. Mori, S. Saito, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 474.
- 3) Structure and Dynamics of Pin1 During Catalysis by NMR, W. Labeikovsky, E.Z. Eisenmesser, D.A. Bosco, D. Kern, *J. Mol. Biol.* **2007**, 367, 1370.

Liquid-liquid phase separation in the tales of intrinsically disordered proteins

(¹*Institute of Biochemistry and Molecular Biology, National Yang Ming Chiao Tung University*) ○Jie-rong Huang¹

Keywords: *Intrinsically disordered proteins; liquid-liquid phase separation; nuclear magnetic resonance; RNA-binding proteins; galectin*

Tons of biomolecules react in a cell simultaneously, but how does one biomolecule “know” where and when to react? The prevailing intrinsically disordered proteins (IDPs; >30% in eukaryotic cells) or proteins with intrinsically disordered regions (IDRs; >50% in eukaryotic cells), which do not adopt a defined three-dimension structure, may play a role in the spatiotemporal control of biochemical reactions. Recent studies have demonstrated that some IDPs undergo liquid-liquid phase separation (LLPS) to respond to environmental changes (e.g. temperature, pH) to determine the timing of a reaction (“when”). The increased local concentration within phase-separated droplets also controls the location (“where”) to react. The physicochemical properties of these ID regions probably govern the location and timing for a molecule to react. In this talk, I will use TDP-43 [1,3,4], galectin-3 [2,5], and Musashi protein families [6] as examples to demonstrate how the physicochemical properties of IDRs can relate to their cellular functions and diseases.

[1] Chiang WC, Lee MH, Chen TC, and **Huang JR*** *Int. J. Mol. Sci* 21(16), 5930 (2020)

[2] Chiu YP, Sun YC, Qiu DC, Lin YH, Chen YQ, Kuo JC, and **Huang JR*** *Nat. Comm.* 11:1229 (2020)

[3] Li HR, Chiang WC, Chou PC, Wang WJ, **Huang JR*** *J. Biol. Chem.* 293(16):6090 (2018)

[4] Li HR, Chen TC, Hsiao CL, Shi L, Chou CY, **Huang JR*** *BBA* 1866:214 (2018)

[5] Lin YH, Qiu DC, Chang WH, Yeh YQ, Jeng US, Liu FT, **Huang JR*** *J. Biol. Chem.* 292(43) 17845 (2017)

[6] Chiu SH, Ho WL, Sun YC, Kuo JC, and **Huang JR*** *Submitted*

The Stickers-and-Spacers Framework for Describing Biomolecular Phase Separation

(¹*Department of Chemistry, Pusan National University*) ○Jeong-Mo Choi¹

Keywords: Biomolecular Phase Separation; Intrinsically Disordered Proteins; Theoretical Modeling

In the last decade, there has been a growing interest on the phase behavior of biomolecules, especially after demonstration of its biological implications such as reversible formation/dissociation of membrane-less cellular organelles. Several model systems have been discovered and studied, and one of crucial questions in the field is how the phase behavior is encoded in a sequence. Inspired by observations on a subset of disordered proteins that apparently exhibit a rather simple molecular grammar for phase behavior, we developed the *stickers-and-spacers framework* adapted from the field of associative polymers for understanding how multivalent protein and RNA molecules drive phase transitions that give rise to biomolecular condensates. In this talk, I will introduce the framework and discuss its applications in explanation and prediction of biomolecular phase behaviors.

Label-free observation of liquid-liquid phase separation in vitro and in a living cell using Raman microscopy

(¹Graduate School of pharmaceutical Sciences, Tohoku University, ²PRESTO, JST) ○Shinji Kajimoto^{1,2}

Keywords: Raman imaging; LLPS; Liquid droplet; Stress granule; Oxidative stress

We performed Raman imaging of liquid droplets formed via liquid-liquid phase separation (LLPS) in a protein buffer solution, as well as stress granules formed in living cells subjected to oxidative stress. While LLPS plays essential roles in a variety of intracellular events, liquid droplets are also considered to be involved in protein aggregation in neurodegenerative diseases. To elucidate the nature of liquid droplets and reveal the relationship between LLPS and aggregation of proteins, quantification of a single droplet is essential. In this study, for the label-free quantification of LLPS, we obtained Raman spectra of inside and outside of a liquid droplet and estimated the protein concentration of the droplet using the water Raman band as an internal standard. We found that ataxin-3, which has a poly-glutamine chain on its C-terminal portion and is considered as the causative protein of Machado-Joseph disease, exhibits LLPS in buffer solutions containing crowding agents such as polyethylene glycol (PEG) and dextran (DEX)¹. The Raman spectra of liquid droplets of ataxin-3 show that only water and protein existed inside the liquid droplets, while the outside was consisted with water and crowding agents. Based on the intensity of the Amide I band of protein (1660 cm^{-1}) inside a droplet and the O-H stretching band of water ($3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) outside droplets, we estimated the concentration of proteins inside a single droplet. The protein concentration varied depending on the concentration of crowding agents; the higher the concentration of PEG was, the higher the concentration of protein inside the droplets. We also performed Raman imaging of liquid droplets of the low-complexity domain of FUS, and found that the concentration of FUS inside a droplets varies depending on the surrounding

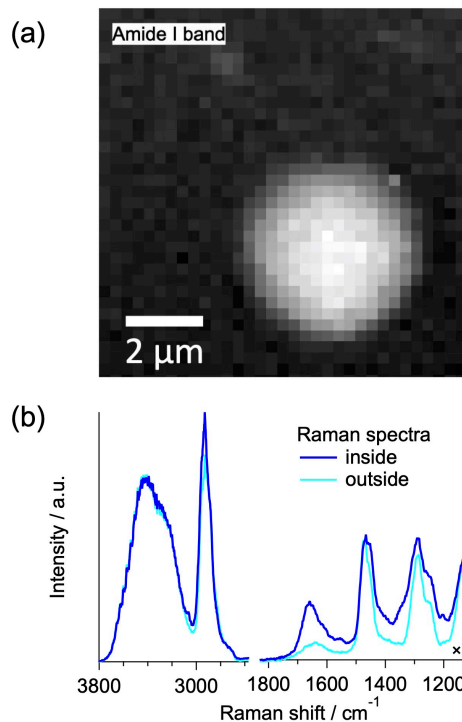


Fig. 1 A Raman image (a) and Raman spectra (b) of a liquid droplet of ataxin-3 formed in buffer solution containing PEG. The Raman image was obtained by mapping the intensity of Amide I band (1660 cm^{-1}).

circumstance, such as salt concentration and pH. These results indicate that the intracellular environments are important for LLPS inside a cell and the nature of liquid droplets varies with the intracellular molecular crowding environments.

As a demonstration of label-free observation of intracellular LLPS, we obtained Raman images of HeLa cells subjected to oxidative stress by addition of sodium arsenite into a medium, which induces stress granule formation. After 30 min. exposure to 0.5 mM sodium arsenite, the intensity of Raman bands assigned to proteins and nucleic acids was increased in some regions of cytoplasm. It is known that proteins and RNAs are the main components of stress granules, so that we concluded that we succeeded in obtaining Raman spectra of stress granules. The hierarchical cluster analysis (HCA) of Raman images consisting of 2500 Raman spectra enables us to visualize the distribution of stress granules. The HCA of Raman images also revealed that the intensity of the C–H stretching band increased not only inside the stress granule regions but also the other cytoplasmic regions. Since the intensity of the C–H Raman band corresponds the concentration of biomolecules having C–H bonds^{2,3}, the increase of the C–H Raman band indicates that the intracellular environments became more crowded in the entire cytoplasmic region after the oxidative stress. The change in the intracellular crowding environments will affect the formation process and change the nature of stress granules.

- 1) K. Murakami, S. Kajimoto, D. Shibata, K. Kuroi, F. Fujii, T. Nakabayashi, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7411.
- 2) M. Takeuchi, S. Kajimoto, T. Nakabayashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 5241. 3) D. Shibata, S. Kajimoto, T. Nakabayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **2021**, *779*, 138843.

Symposium | Asian International Symposium | International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

[W1-1vn] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science

Chair, Symposium organizer: Tatsuya Ishiyama, Akiyoshi Hishikawa

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 5:30 PM W1 (Online Meeting)

[W1-1vn-01] Ion transport in concentrated aqueous electrolytes for Li-ion batteries

○Jonggu Jeon¹ (1. Institute for Basic Science)

4:10 PM - 4:45 PM

[W1-1vn-02] Theoretical Investigation of Dielectric Constant at Monolayer Interfaces by Polarizable Molecular Dynamics Simulation

○Lin Wang^{1,2} (1. Department of Chemistry, Tohoku Univ., 2. ESICB, Kyoto Univ.)

4:45 PM - 5:05 PM

[W1-1vn-03] Understanding Charge-Transfer Reactions by Constrained Density Functional Theory

○Tatsuya Joutsuka^{1,2} (1. Ibaraki University, 2. Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences)

5:05 PM - 5:25 PM

Ion Transport in Concentrated Aqueous Electrolytes for Li-Ion Batteries

(¹*Center for Molecular Spectroscopy and Dynamics, Institute for Basic Science (IBS), Seoul 02841, Republic of Korea*, ²*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea*) ○ Jonggu Jeon,¹ Minhaeng Cho^{1,2}

Keywords: Ion Solvation; Ion Transport; Li-ion Batteries; Water-in-Salt Electrolytes; Molecular Dynamics Simulation.

Water-in-salt electrolytes (WiSE) could be a safer alternative to conventional organic electrolytes in battery applications due to their non-flammable nature.¹⁻² The electrochemical performance of these concentrated aqueous solutions of Li electrolytes critically depends on their high electrical conductivity at saturation. Although the solvation structure and dynamics of Li ions in WiSEs have been the subject of numerous studies, even fundamental structural features of the solutions such as the degree of heterogeneity of the electrolyte solutions are not yet agreed upon,³⁻⁶ let alone their dynamics.

To better understand this with theoretical and computational means, we have developed a non-polarizable molecular mechanics (MM) force field model for concentrated aqueous solutions of LiTFSI ($\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), which is a representative WiSE. With an eye toward an accurate description of the ion conduction process, the model was designed to accurately reproduce the solution density and ionic and water diffusivities over a wide range of concentrations. In particular, we have applied ionic charge scaling by 80% to account for inter-ionic charge transfer and electronic polarization effects that are usually missing in non-polarizable force field models. This charge scaling turns out to be a crucial measure for the correct prediction of the diffusivity of all three species in the solution.

We investigated four types of predominant atomic interactions and dynamics involving Li ions, anionic oxygens, and atoms of water molecules in the WiSE consisting of LiTFSI with molecular dynamics simulation and theoretical analysis based on the Luzar-Chandler theory.⁷ We thoroughly characterized the atomic compositions in the first solvation shells of the four atom types, Li^+ , $\text{O}(\text{TFSI})$, $\text{H}(\text{H}_2\text{O})$, and $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, calculated thermodynamic stabilities and lifetimes of the contact atom pairs, and identified strong correlation of the Li-ion mobility with the local solvation environment and its dynamics. We conclude that Li ions follow heterogeneous trajectories on the sub-ns time scale consisting of distinctive water-rich and anion-rich segments, switching between a vehicle-type and a hopping-type mechanism in respective regions. The $\text{Li}\cdots\text{O}_\text{W}$ contact pair is slightly more stable than $\text{Li}\cdots\text{O}_\text{T}$ at saturation, and this subtle balance appears responsible for the fast Li-ion transport in this class of WiSE.

1) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* 2015, 350,

938. 2) Yamada, Y.; Usui, K.; Sodeyama, K.; Ko, S.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries. *Nat. Energy* 2016, 1, 16129. 3) Borodin, O.; Suo, L.; Gobet, M.; Ren, X.; Wang, F.; Faraone, A.; Peng, J.; Olguin, M.; Schroeder, M.; Ding, M. S.; Gobrogge, E.; von Wald Cresce, A.; Munoz, S.; Dura, J. A.; Greenbaum, S.; Wang, C.; Xu, K., Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes. *ACS Nano* 2017, 11, 10462-10471. 4) Lim, J.; Park, K.; Lee, H.; Kim, J.; Kwak, K.; Cho, M., Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 15661-15667. 5) Miyazaki, K.; Takenaka, N.; Watanabe, E.; Iizuka, S.; Yamada, Y.; Tateyama, Y.; Yamada, A., First-Principles Study on the Peculiar Water Environment in a Hydrate-Melt Electrolyte. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10 (20), 6301-6305. 6) Zhang, Y.; Lewis, N. H. C.; Mars, J.; Wan, G.; Weadock, N. J.; Takacs, C. J.; Lukatskaya, M. R.; Steinrück, H.-G.; Toney, M. F.; Tokmakoff, A.; Maginn, E. J., Water-in-Salt LiTFSI Aqueous Electrolytes. 1. Liquid Structure from Combined Molecular Dynamics Simulation and Experimental Studies. *J. Phys. Chem. B* 2021, 125 (17), 4501-4513. 7) Luzar, A.; Chandler, D., Hydrogen-Bond Kinetics in Liquid Water. *Nature* 1996, 379, 55-57.

Theoretical Investigation of Dielectric Constant at Monolayer Interfaces by Polarizable Molecular Dynamics Simulation

(¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²ESICB, Kyoto University)

○Lin Wang,^{1,2}

Keywords: Sum Frequency Generation Spectroscopy; Interfacial Dielectric Constant; Langmuir Monolayer; Molecular Dynamics Simulation

Due to its highly surface selectivity and sensitivity, sum frequency generation (SFG) spectroscopy has an excellent potential to study interfaces, such as electrode-electrolyte interfaces and monolayer interfaces. It is particularly useful for the *in situ* detection of electrode interfaces in electrochemically working conditions. We have developed the computational analysis of SFG spectroscopy, and calculated microscopic structure and nonlinear susceptibility of various interfaces including electrodes and batteries.^[1-3] However, one of the remaining difficulties to advance our computational analysis is how to deal with uncertainties associated to the interfacial dielectric constant (ϵ'). As an optical probe of interfaces, the dielectric constant of the interface is a critical factor, though it has been treated as an empirical parameter so far. The measurement of ϵ' is not straightforward for a monolayer region. Lack of reliable determination of ϵ' hinders our quantitative analysis of SFG spectra in organic interfaces.

In this work, we extended our theory of SFG to deal with the interfacial dielectric constant besides the nonlinear susceptibility of the interfaces. We propose a general modeling and theory to evaluate the interfacial dielectric constant by *ab initio* polarizable model and molecular dynamics (MD) simulations. The proposed method is able to calculate the frequency-dependent dielectric constant, including the static and optical ones, as a function of the depth position. The present work revealed the local dielectric profile with spatial and frequency decomposition near the interface. To validate our theory of ϵ' , the calculated local dielectric constants of dodecanol-water monolayer are examined. It is noteworthy that the interfacial dielectric constant show anisotropy as well as complicated structure as a function of depth position, which reflects the inhomogeneous structure of the interface. The detailed results of the dielectric profile and its implication to the analysis of SFG spectroscopy will be shown in the presentation. The reliable information of interfacial dielectric profile is necessary to apply the SFG spectroscopy to complex interfaces, such as those at batteries.

References

- [1] L. Wang, Q. Peng, S. Ye, A. Morita. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15185.
- [2] L. Wang, S. Nihonyanagi, K. Inoue, K. Nishikawa, A. Morita, S. Ye, T. Tahara. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 7081.
- [3] L. Wang, R. Murata, K. Inoue, S. Ye, A. Morita. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 9804

Understanding Charge-Transfer Reactions by Constrained Density Functional Theory

(¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ²Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences, Ibaraki University) ○Tatsuya Joutsuka^{1,2}

Keywords: Proton Transfer; Hole Transfer; Constrained Density Functional Theory; Molecular Dynamics; Electron Transfer

To solve energy problems, photocatalysts have been actively studied for, e.g., decomposing water into hydrogen and oxygen using sunlight.

Developing high-performance photocatalysts requires the molecular-level understanding of charge-transfer reactions in photocatalytic processes. However, even for TiO₂, the mechanism shown in Figure 1 remains unclear. This is partly because photocatalysis involves complex charge-transfer reactions

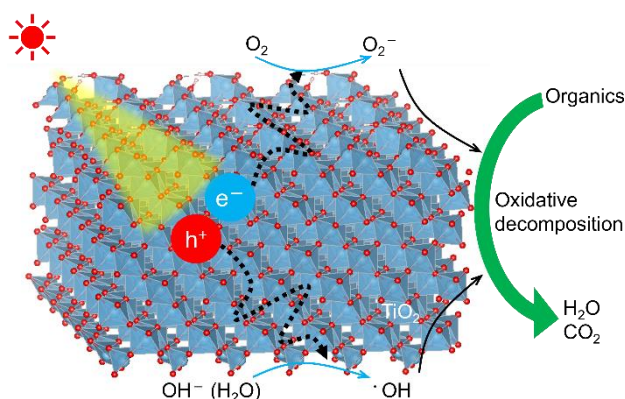


Figure 1. Schematic of charge-transfer reactions in TiO₂ photocatalysis

The aim of this presentation is to understand the charge-transfer reactions in condensed phases *e.g.* TiO₂ photocatalysts by using density functional theory (DFT) calculations. Here, the constrained DFT (CDFT) method is employed to simulate the localized charges. First, we validate the method by molecular dynamics simulations of proton transfer in aqueous silicic acid.^{1,2} In this study, we propose a computational scheme for proton transfer using *ab initio* molecular dynamics (MD) simulations and CDFT. We also plan to talk about another application in aqueous solutions. Next, the facet (directional) dependence by polaron migration is clarified in anatase TiO₂ and compared with the experiment.³ We focus on the discussion of hole migration in bulk anatase TiO₂ and at its surfaces.

In this study, DFT calculations were carried out under three-dimensional periodic boundary conditions using the cp2k program package. For the proton transfer in aqueous solutions, the proposed CDFT method employs the vertical energy-gap coordinate defined by the difference of energies for the reactant and product states, which are defined by different charge constraints to the O atom of proton donor with the Becke density partitioning method. For the polaron transfer in anatase TiO₂, five anatase surfaces were used to study the facet dependence of the stability of surface-trapped holes. To achieve hole formation, the CDFT method was used to optimize all ion coordinates while varying the number of valence electrons on a single O atom.

Figure 2 shows the calculated free energy surface in aqueous silicic acid, and the reaction free energy of deprotonation agrees with the experimental results within a few kcal/mol. There are three main features of the CDFT method: 1. it can be applied not only to homogeneous systems but also to heterogeneous systems; 2. the reaction coordinate is straightforwardly defined; 3. it is easy to perform dynamical analysis⁴ such as transmission coefficients.

Figure 3 shows (a) the potential energy profile of holes (hole trapping energy) and (b) the spin density on an anatase TiO_2 surface with five facets. The profiles are strongly dependent on the crystal facet. For the hydroxylated (112) and (001) surfaces, the holes are most stable on the O atoms of the OH groups on the surface. This is consistent with the best photocatalytic performance on the (112) surface measured experimentally, which is one order of magnitude greater than the well-known Degussa P25 commercially available. It is also found that the hole transfer along the [112] direction in anatase TiO_2 is fastest among all directions, which also supports the experimental findings. These results indicate that, although the

(101) surface is the most thermodynamically stable, the (112) and (001) surfaces provide higher active sites for photocatalytic degradation of organic molecules.

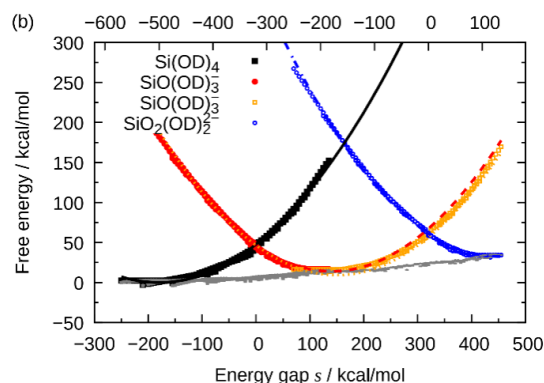


Figure 2. Computed free-energy surfaces of the deprotonation reaction of aqueous orthosilicic acid. The gray points are the adiabatic free-energy surface (FES).

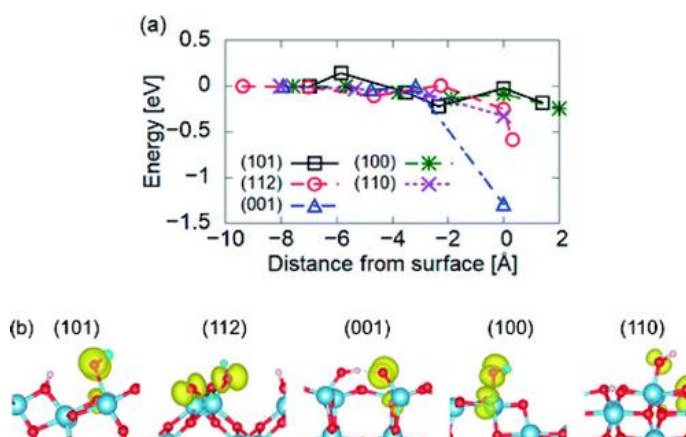


Figure 3. (a) Hole trapping energy at the hydroxylated anatase surfaces. (b) Spin density of a trapped hole (yellow isosurface).

- 1) T. Joutsuka, K. Ando, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 8323. 2) T. Joutsuka, K. Ando, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1325. 3) T. Joutsuka, H. Yoshinari, S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 106. 4) T. Joutsuka, K. Ando, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 678.

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Photochemistry -

[W1-3am] Asian International Symposium - Photochemistry -

Chair, Symposium organizer: Jiro Abe, Mikako Ogawa, Osamu Ishitani, Takashi Hirose, Shohei Saito

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM W1 (Online Meeting)

[W1-3am-01] The Force is Within You: Fluorescent probes to map molecular forces in cells

○Khalid Salaita¹ (1. Emory University)

9:05 AM - 9:35 AM

[W1-3am-02] Environment responsive fluorescent probes for visualization of cellular lipid dynamics

○Masayasu Taki¹ (1. Nagoya Univ.)

9:35 AM - 9:55 AM

[W1-3am-03] Activatable Raman Probes for Simultaneous Detection of Plural Enzyme Activities

○Mako Kamiya¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:55 AM - 10:15 AM

[W1-3am-04] Escape from Molecular Flatland: Frustration, Adaptation, and Cooperation

○Dongwhan Lee¹ (1. Seoul National University)

10:15 AM - 10:45 AM

[W1-3am-05] Mapping structural dynamics in photochemistry with ultrafast nonlinear spectroscopy

○Hikaru Kuramochi¹ (1. IMS)

10:45 AM - 11:05 AM

[W1-3am-06] Sensitizing triplet photochemistry using colloidal quantum dots

○Kaifeng Wu¹ (1. Dalian Institute of Chemical Physics, CAS)

11:05 AM - 11:35 AM

The Force is Within You: Fluorescent probes to map molecular forces in cells

(Emory University) ○Khalid Salaita

Keywords: Fluorescent Force Probe; Mechanobiology; DNA technology; Hydrogel

Cells are highly dynamic structures that are constantly pulling and pushing on one another and on their surroundings. These pulls and pushes are mediated by molecular complexes that experience forces at the scale of piconewtons (pN). For context, 7 pN applied a distance of 1 nm is ~ 1 kcal/mol and most biological forces are in the range of 1-50 pN. Despite the small magnitudes of these forces, they can have profound biochemical consequences. For example, the rapidly fluctuating forces between immune cells and their targets can drastically tune immune response and function. Unfortunately, there are limited methods to study forces at the molecular scale and particularly within the context of living cells. In this talk, I will discuss my group's efforts at addressing this gap in knowledge by developing fluorescence tools to map the molecular forces applied by cells. The talk will focus on nucleic acid probes that respond to specific magnitudes of molecular forces by undergoing conformational changes. These conformational changes are then designed to trigger biochemical and catalytic reactions that can enhance the sensitivity of the probe. One specific example is the hybridization chain reaction which enhances the mechanical signal by multiple fold and allows one to readout cell forces using a standard benchtop plate reader. The work represents an important step towards democratizing the field of mechanobiology by creating probes that can be used without the need for sophisticated instrumentation.

[Recent Publications]

- 1) "Mechanically-triggered Hybridization Chain Reaction" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 19974.
- 2) "Turn-key super-resolution mapping of cell receptor force orientation and magnitude using a commercial structured illumination microscope" *Nature Commun.*, **2021**, 12, 4693.
- 3) "DNA-based microparticle tension sensors (μ TS) for measuring cell mechanics in non-planar geometries and for high-throughput quantification" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 2.
- 4) "Live-cell super-resolved PAINT imaging of piconewton cellular traction forces" *Nature Methods*, **2020**, 17, 1018.
- 5) "Engineering DNA-Functionalized Nanostructures to Bind Nucleic Acid Targets Heteromultivalently with Enhanced Avidity" *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9653.
- 6) "Tunable DNA Origami Motors Translocate Ballistically Over μ m Distances at nm/s Speeds" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 9514.
- 7) "Programmable Mechanically Active Hydrogel-Based Materials" *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2006600.
- 8) "Supramolecular DNA Photonic Hydrogels for On-Demand Control of Coloration with High Spatial and Temporal Resolution" *Nano Letters* **2021**, 21, 9958.

Environment Responsive Fluorescent Probes for Visualization of Cellular Lipid Dynamics

(*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Masayasu Taki

Keywords: Environment Sensitive Dyes, Lipid Metabolism, Fluorescence Imaging, Fluorescent Fatty Acid, Phospholipid

Lipid metabolism is an essential biological function for cells, including degradation and storage of lipids for energy production and membrane biogenesis for cell growth. Recent studies have revealed that the dysregulations in lipid metabolism are involved in various diseases such as obesity, diabetes, and cancer, thus it is increasingly important to understand the mechanism. Fluorescence imaging is a powerful technique for non-invasive analysis of lipid metabolism in living cells. However, the lack of molecular tools has limited the methodology of lipid-related research. Herein, I'd like to introduce some recently developed unique fluorescent probes that enable visualization of lipids in live cells.

1. Environment-sensitive fluorescent fatty acid (AP-C12)

Metabolic distribution of fatty acids (FAs) to organelles is an essential process for energy homeostasis as well as for the maintenance of membrane integrity, and the metabolic pathways are strictly regulated in response to environmental stimuli. To understand the exogenous FA metabolism, we have developed a new fluorescent FA probe, **AP-C12**, which bears an azapyrene (AP) dye that changes its photophysical properties depending on the microenvironment polarity of the transported organelle. Owing to the negative-solvatochromism of this AP dye,¹ the distribution of the metabolically incorporated FA probe in non-polar lipid droplets (LDs), medium-polarity membranes, and the polar mitochondrial matrix, can be visualized in different colors. Based on density scatter plots of the AP fluorophore, in nutrition-starved hepatocytes, we proved that the degradation of triacylglycerols in LDs occurs predominantly via lipolysis rather than lipophagy. Thus, this new tool can be expected to significantly advance our understanding of lipid metabolism in living organisms.

2. Super-photostable mitochondrial inner membrane marker (MitoPB Yellow and MitoPB Red)

Mitochondria play a central role in energy metabolism, and their functions are closely related to their membrane morphologies. Although super-resolution microscopy is a powerful technique for visualizing the mitochondrial ultrastructure such as cristae in living cells, it requires molecular tools that can specifically label the mitochondrial inner membrane with high photostability. We found that our newly developed fluorescent probe, **MitoPB Yellow**, possesses a long fluorescence lifetime, outstanding photostability, and

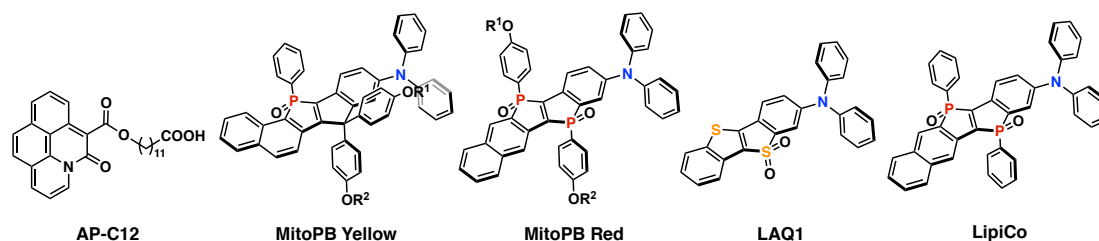
fluorogenic properties upon localization to the membrane.² In combination with a time-gated-STED microscopy, we successfully captured cristae structures with high signal-to-noise ratio as well as rapid inter-cristae mergence (< 2 s) in a single mitochondrion.

As a second-generation mitochondrial fluorescent marker, we recently developed a red-emissive superphotostable compound, **MitoPB Red**, which are based on a phospholo[3,2-*b*]phosphole-*P,P'*-dioxide scaffold. Because of stronger electron accepting nature of this building block, **MitoPB Red** shows higher environment sensitivity than MitoPB Yellow. We found that this probe can be applied to FLIM imaging for visualization of the inner membrane heterogeneity originating from the differences in lipid composition.

3. Probes for visualizing lipid droplets (LAQ1 and LipiCo)

Lipid droplets (LDs) are a universal organelle involved in various cellular functions, so understanding their roles in biological systems has been an important research subject. However, there are a limited number of fluorescent markers that satisfy all requirements including the selective staining of LDs, high photostability, and sufficient biocompatibility, have been developed. In this regard, we have developed a donor- π -acceptor compound **LAQ1** based on a thiophene-containing fused polycyclic scaffold [1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (BTBT), in which one thiophene ring is oxidized into thiophene-*S,S*-dioxide to form an electron-accepting building block.³ Super-photostable **LAQ1** enabled recording the lipolysis of LDs and the concomitant lipogenesis, as well as long-term trajectory analysis of micro-LDs at the single-particle level in living cells.

Following this, we recently developed a red-emissive fluorescent probe for LD, **LipiCo**, which employs the same scaffold as **MitoPB Red**. Owing to the extremely high environment sensitivity of this probe, the lipid composition in LDs can be assessed from the fluorescence lifetime. Indeed, by combining **LipiCo** and FLIM, we could successfully visualize the differences in lipid composition among cell types as well as even in a single cell.



1. F. Glorius et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4508–4511 (2015).
2. M. Taki, Y. Okada, S. Yamaguchi et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **116**, 15817–15822 (2019).
3. M. Taki, S. Yamaguchi et al., *ACS Materials Lett.*, **3**, 42–49 (2021).

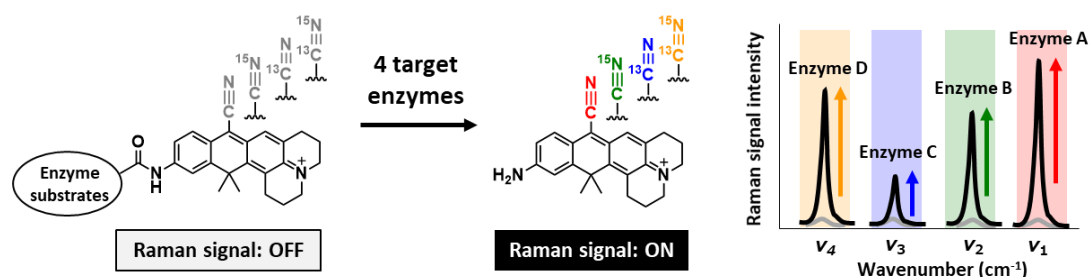
Multicolor Activatable Raman Probes for Simultaneous Detection of Plural Enzyme Activities

(¹Graduate School of Medicine, The University of Tokyo) ○Mako Kamiya¹

Keywords: Raman Probes, Multiplexed Detection, Enzyme Activities

Raman microscopy, which can characterize molecular species by detecting the vibrations of chemical bonds, has been developed as an important imaging modality to characterize cellular biochemical constituents without labeling. In the past decade, various Raman tags, including alkyne, nitrile and the carbon–deuterium bond, which show characteristic vibrational frequencies in the cell-silent region (1800–2800 cm⁻¹), have been developed for bioorthogonal imaging in live cells and tissues. However, most of the pre-existing Raman probes show constant Raman signal intensity (“always-on” Raman probes), and thus their application has been limited to labeling tags.

In this study, we present a general strategy to prepare activatable Raman probes that show enhanced Raman signals due to electronic pre-resonance (EPR) upon reaction with enzymes under physiological conditions. We identified a xanthene derivative bearing a nitrile group at position 9 (9CN-JCP) as a suitable scaffold dye, and synthesized four types of activatable Raman probes, which are targeted to different enzymes (three aminopeptidases and a glycosidase) and tuned to different vibrational frequencies by isotope editing of the nitrile group. We validated the activation of the Raman signals of these probes by the target enzymes and succeeded in simultaneous imaging of the four enzyme activities in live cells. As our design strategy should be generally applicable for developing activatable Raman probes targeted to other specific biomolecules or biological processes, we believe multiplex imaging with these functionalized Raman probes will be a powerful tool for studying complex biological and pathological phenomena.



1) H. Fujioka, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20701–20707.

Escape from Molecular Flatland: Frustration, Adaptation, and Cooperation

Dongwhan Lee

Department of Chemistry, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

dongwhan@snu.ac.kr

Structure begets function. Novel functions emerge from novel structures, either by rational molecular design (as we often claim retrospectively even without guilt) or by sheer serendipity (although we ordinarily do not disclose). For some time now, my research group has been exploring the chemistry of triazole-fused polyaromatics as conformationally well-defined *turn motifs* for spontaneously folding π -conjugated molecules and self-assembling macrocycles.

What new properties would emerge if close π - π contacts between large and flat aromatic surfaces are intentionally thwarted? This open-ended question prompted our recent ventures into the chemistry of (i) porous crystals displaying cavity-changing motions, (ii) hydrophobic collapse of polycationic fluorophores, (iii) allosteric gating of canopied container molecules, and (iv) hierarchical folding of cation-responsive molecular tweezers. This presentation will discuss key design principles, synthetic implementations, and functional consequences of the steric and electronic frustration that is endured (and also exploited) by non-stackable triazoliptycenes, isobenzimidazoles, and peralkylated benzenes.

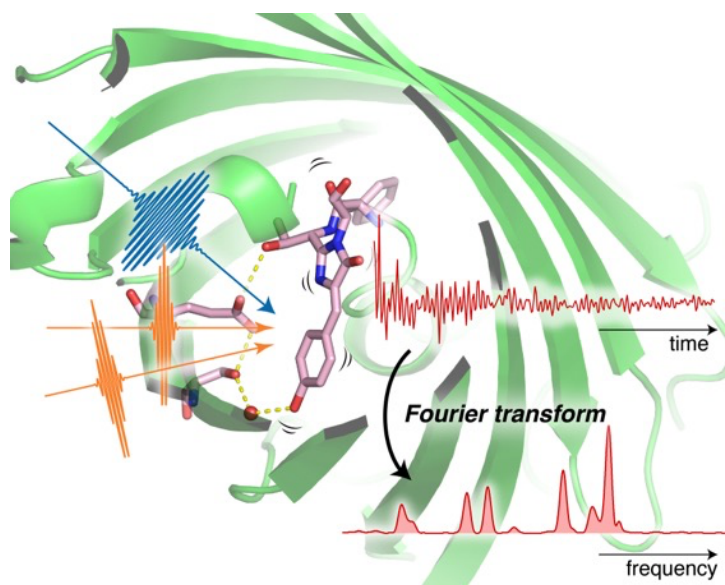
Mapping Structural Dynamics in Photochemistry with Ultrafast Nonlinear Spectroscopy

(¹*Research Center of Integrative Molecular Systems (CIMoS), Institute for Molecular Science*) ○Hikaru Kuramochi¹

Keywords: Ultrafast spectroscopy; Coherent nuclear wavepacket; Time-resolved Raman spectroscopy; Multi-dimensional spectroscopy

Photochemical reactions of polyatomic molecules proceed on complex potential energy surfaces (PESs) having a vast degree of freedom of nuclear coordinates. For identifying and manipulating the reaction coordinates and molecular mechanisms that underlie the reaction, it is desirable to map out the PESs and clarify how the molecule evolves thereon from the electronic and vibrational viewpoints, which has been a long-standing central subject in both experimental and theoretical chemistries. Aiming at visualizing the electronic/structural dynamics governing the fate of photochemical reactions, we develop and apply ultrafast time-resolved time-domain Raman spectroscopy based on sub-10-fs pulses and realize tracking the change of the vibrational structure throughout photochemical reactions with unprecedented temporal resolution. In time-domain Raman spectroscopy, an ultrashort Raman pump pulse induces coherent nuclear wavepacket motion of the molecule, and it is subsequently recorded directly in the time domain using another ultrashort pulse (probe). The obtained time-domain Raman signal fully characterizes the Raman vibrational structure with amplitude, frequency, and phase information and yields a “frequency-domain” Raman spectrum through Fourier transform. While the Raman spectra obtained through time-domain Raman spectroscopy provide information equivalent to those obtained by ordinary “frequency-domain” Raman spectroscopy, the uniqueness of time-domain Raman spectroscopy is that it is performed only with the femtosecond pulses, and thus the timing to initiate Raman transition can be determined with femtosecond temporal accuracy. Therefore, by introducing the femtosecond actinic pump pulse before the induction of the Raman process, it is possible to track the structural change of reaction intermediates occurring on the femtosecond time scale. The high potential of this time-resolved time-domain Raman technique, which we call time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy (TR-ISRS), was successfully demonstrated in the early studies.^{1,2,3} However, its application was severely limited to the studies of low-frequency vibrational dynamics of small molecules because of technical difficulties. To overcome this limit and study ultrafast structural dynamics of complex molecular systems, we developed a TR-ISRS spectrometer featuring highly stable 6-fs pulses, which enables us to track the change of the vibrational structure over a wide frequency range from the terahertz to 3000 cm⁻¹ region, with femtosecond time resolution and the sensitivity down to ~1 μOD.⁴ With these capabilities, we succeeded in visualizing the structural changes during fundamental chemical processes such as bond dissociation/formation,^{5,6} primary events in the photoreactions of

photoresponsive proteins,^{7,8,9} and the plasmon-driven adsorbate dynamics.¹⁰ Moreover, we extended TR-ISRS to multi-dimensional Raman spectroscopy by employing the actinic pump pulse whose temporal duration is also short enough to induce coherent nuclear wavepacket motion. This technique, two-dimensional impulsive stimulated Raman spectroscopy (2D-ISRS), circumvents cascading of the lower-order nonlinear processes, which has been a technical bottleneck to implement two-dimensional Raman spectroscopy in the past, and it can exclusively visualize the couplings between different vibrational modes in reactive excited states.¹¹ In the talk, we provide an overview of these studies and discuss how advanced ultrafast coherent nonlinear vibrational spectroscopy can be used to address fundamental questions in photochemistry/photobiology.



- 1) S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 494. 2) G. Cerullo, L. Lüer, C. Manzoni, S. De Silvestri, O. Shoshana, S. Ruhman, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8339. 3) S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **2008**, *322*, 1073. 4) H. Kuramochi, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87*, 043107. 5) H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys.* **2018**, *512*, 88. 6) H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19296. 7) H. Kuramochi, S. Takeuchi, K. Yonezawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 660. 8) T. Fujisawa, H. Kuramochi, H. Hosoi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3942. 9) P. Kumar, E. Fron, H. Hosoi, H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Mizuno, T. Tahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 7466. 10) P. Kumar, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *submitted*. 11) H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau4490.

Sensitizing triplet photochemistry using colloidal quantum dots*Kaifeng Wu*

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China

E-mail: kwu@dicp.ac.cn

In recent years, sensitization of molecular triplets using inorganic semiconductor nanocrystals or quantum dots (QDs) *via* triplet energy transfer (TET) has emerged as a new area with potential applications ranging from photochemical photon upconversion to organic synthesis. We investigated the fundamental mechanisms of the inorganic/organic TET by building well-defined model systems and applying state-of-the-art time-resolved spectroscopy tools. In doing so, we uncovered the essential role of quantum confinement of nanocrystals in facilitating electronic coupling required for triplet energy transfer. We also established a unified picture of charge-transfer-mediated triplet energy transfer mechanisms, which greatly expanded the scope of molecular triplet sensitization using nanocrystals.

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

[W2-1am] Asian International Symposium - Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Hisako Hashimoto, Teppei Yamada, Takahiko Kojima, Ryotaro Matsuda, Aiko Fukazawa, Shigeyuki Masaoka, Yoshiaki Nishibayashi, Hisashi Shimakoshi

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM W2 (Online Meeting)

[W2-1am-01] Stimuli-Responsive Porous Crystals

○Hiroshi Sato¹ (1. RIKEN)

9:05 AM - 9:25 AM

[W2-1am-02] Ion-Conductive Porous Crystals

○Masaaki Sadakiyo¹ (1. Tokyo Univ. Sci.)

9:25 AM - 9:45 AM

[W2-1am-03] Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks

○Sarah Sunah Park¹ (1. Pohang University of Science and Technology (POSTECH))

9:45 AM - 10:15 AM

[W2-1am-04] Photocatalysis Utilizing Photoinduced Electron Transfer Coupled Phase Migration

○Akinobu Nakada^{1,2} (1. Chuo University, 2. PRESTO/JST)

10:30 AM - 10:50 AM

[W2-1am-05] Organorhodate and -Iridate — Structure and Reactivity—

○Takanori Iwasaki¹ (1. Grad. Sch. of Eng., The University of Tokyo)

10:50 AM - 11:10 AM

[W2-1am-06] Recent Advance in the Chemistry of Low-Coordinate Low-Valent Transition-Metal Complexes

○Liang Deng¹ (1. Shanghai Institute of Organic Chemistry, CAS)

11:10 AM - 11:40 AM

Stimuli-Responsive Porous Crystals

(¹*Riken Center for Emergent Matter Science*) ○Hiroshi Sato¹

Keywords: Porous Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks, Sorption, Stimuli-Responsive Properties

Porous materials with countless nanometer-sized pores have long been used in our daily lives as functional materials that efficiently separate and remove small molecules such as gaseous molecules. As a new family of porous materials, metal–organic frameworks (MOFs) are synthesized by combining metal ions and organic ligands, and the size, shape, and chemical properties of their pores can be designed and tuned by taking advantage of the combination diversity of the constituents. Compared to conventional porous materials, MOFs are unique in that they can flexibly change their structures in response to the environment, despite their crystalline nature^{1–4}. We are studying the synthesis, function, and mechanism of such unique porous materials in which "hardness" and "softness" operate in concert. In this presentation, I would like to introduce MOF-based porous crystals that respond to external stimuli (Fig. 1). Especially, I will present crystals that respond to guest molecules^{5–7}, light^{8–12}, and mechanical forces¹³. Short summary for each topic is described as follows.

<Guest-responsive porous crystals>

(1) Carbon monoxide (CO)-responsive porous crystal⁵: We successfully developed a porous crystal that changes its porous structure in response to CO, and selectively adsorbs CO. Adsorption of CO molecules in the 1D channels can induce the structural change to accelerate further CO adsorption.

(2) Guest-responsive stepwise expansion in a porous crystal⁶: When a porous crystal was immersed in organic solvents, the crystal swelled and exfoliated. It is interesting to note that layer-number-selective porous nanosheets can be obtained from the crystal suspensions at different stages of interlayer expansion.

(3) Porous crystals with mechanical property change by adsorption¹³: By arranging catenanes in three dimensions, a porous crystal was realized whose Young's modulus changes in response to adsorption (Fig. 2). Crystallographically, it was confirmed that the relative positions of the

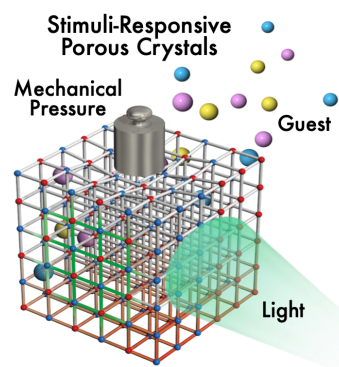


Fig. 1. Stimuli-responsive porous crystals.

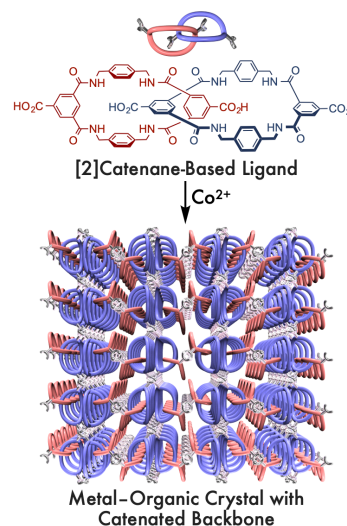


Fig. 2. Catenane-based porous crystal.

macrocycles in the catenated moieties change upon applying mechanical pressure.

<Photo-responsive porous crystals>

(1) [2+2] Photocyclization reaction⁸: A porous crystal containing photoreactive C=C bonds was prepared. When the crystals were irradiated with UV light, [2+2] photocyclization reaction proceeded efficiently, resulting in a formation of cyclobutane rings. The reacted C=C bonds were aligned on the 1D pore surface, and the pore size and shape changed before and after UV light irradiation.

(2) Photochemical generation of highly reactive species⁹: An azide group, which is a nitrene precursor, was successfully introduced on the 1D pore surface of a porous crystal. The pore surface can be photochemically activated and the crystal irreversibly trap gaseous molecules including oxygen and CO.

(3) *cis-trans* isomerization reaction¹⁰: An azobenzene-containing, zirconium-based porous crystal (^{Azo}MOF), upon irradiation with UV light, underwent *trans*-to-*cis* isomerization of its azobenzene pendants to furnish the *cis*-isomer content of 21% (^{Azo}MOF^{21%}) and underwent backward isomerization into ^{Azo}MOF^{1%} upon either irradiation with visible light.

(4) Quantitative and reversible photochemical reaction¹¹: We realized photoresponsive crystalline materials showing quantitative reversible photochemical reactions upon UV and visible light irradiation by introducing structural flexibility into crystalline porous frameworks composed of a diarylethene-based ligand. The structural flexibility of the porous framework enables highly efficient photochemical electrocyclization in a single-crystal-to-single-crystal manner.

(5) Photochemically crushable and regenerative porous crystals¹²: A photochemically crushable and regenerative porous crystal (^{DTE}MOF) was developed by complexation of a diarylethene-based photochromic ligand ^{Py}DTE_{open} with Cd²⁺. When ^{DTE}MOF suspended in DMF/MeOH was exposed to UV light, its crystalline network was readily crushed to afford a homogeneous solution, via ring-closing isomerization of the constituent ^{Py}DTE_{open}. Upon successive exposure of this solution to visible light, colorless crystals identical to those of ^{DTE}MOF were regenerated (Fig. 3).

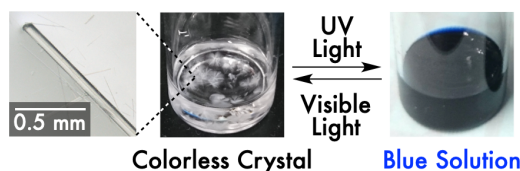


Fig. 3. Photoresponsive porous crystals.

(1) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695. (2) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062. (3) Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5432. (4) S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, D. Banerjee, P. K. Thallapally, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *358*, 125. (5) H. Sato *et al.* *Science* **2014**, *343*, 167. (6) V. K.-M. Au *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 53. (7) S. Sugimoto *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15649. (8) H. Sato *et al.* *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7911. (9) H. Sato *et al.* *Nature Mater.* **2010**, *9*, 661. (10) H. Huang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8784. (11) Y. Zheng *et al.* *Nature Commun.* **2017**, *8*, 100. (12) H. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14069. (13) W. Meng *et al.* *Nature* **2021**, *598*, 298.

Ion-Conductive Porous Crystals

(¹*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Masaaki Sadakiyo¹

Keywords: Ionic Conduction; Metal–Organic Framework; Covalent Organic Framework; Porous Material

Solid-state ionic conductors are important materials because of their potential applications for energy-related devices such as secondary batteries and fuel cells. Many researchers have investigated to clarify the relationship between structure and ionic conductivity using various solids. The migration of ionic carriers in solids requires some empty spaces or lattice defects for accepting the migrating ions (i.e., ion-conducting pathway). Therefore, the structural features of ionic conductors can be classified into three types.¹ First is the channel (porous) structure or layered structure that allows the included ionic carriers to migrate efficiently in the spaces (e.g. Na- β -alumina). Second is the mean structure, where the ions can migrate to various lattice points, resulting in averaged occupancy of the ions on these sites (e.g. α -AgI). Third is the defect structure, including some defects on the lattice point and the ions located on the neighbouring lattice point can migrate to the next position (e.g. Y-doped ZrO₂).

Metal–organic frameworks (MOFs) have recently emerged as a new class of ionic conductors due to their excellent materials variety and designable pores. The porous structure of MOFs is fundamentally suitable for creating highly ion-conductive materials by constructing efficient ion-conducting pathways in the pores. Many researchers have investigated to create novel ionic conductors using various ionic carriers such as proton (H⁺),² hydroxide ion (OH⁻),³ and lithium ion (Li⁺).⁴ Since the ionic conductivity (σ) is expressed as $\sigma = zen\mu$ (S cm⁻¹), where z is the valence of the ionic carrier, e is the elementary charge, n is the carrier concentration, and μ is the mobility of the charge carrier, it is clear that the introduction of an ionic carrier into the pores of MOFs (high n) and the construction of a suitable environment for the mobile ions in the pores (high μ) are the critical points to achieve high ionic conduction. One of the specific features of MOF-based ionic conductor is the guest inclusion. The guest molecules, namely ‘conducting media’, which enhance the migration of included ionic carrier, can be introduced into the remaining pores of MOFs to achieve high mobility of the ions. For example, H₂O molecules adsorbed in MOFs often enhance the H⁺ conductivity,² which is related to the specific conducting mechanism of H⁺, named as ‘Grotthuss mechanism’.

We have recently focused on the ionic conduction of multivalent ions such as magnesium ion (Mg²⁺) in MOFs. In particular, the Mg²⁺ conductor is one of the key materials for realization of the next-generation secondary battery without the use of rare elements such as Li. However, the number of reports on highly Mg²⁺-conductive solids

is considerably smaller than that of Li ions. In the case of MOFs, there are a few reports on conductivity of Mg^{2+} -included MOFs.^{5,6} However, there is a lack of direct evidence of Mg^{2+} transport and understanding of the role guest molecules for Mg^{2+} conduction in the MOFs. We recently succeeded in demonstrating that efficient Mg^{2+} transport truly occurs in the pores of MOFs and that Mg^{2+} conductivity strongly depends on the types of adsorbed guest molecules.⁷ We prepared a MOF, $\text{Mg-MOF-74} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$ ($x \leq 0.15$) ($\text{TFSI}^- = \text{bis}(\text{trifluoromethanesulfonyl})\text{imide}$), including only $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ inside the pores (Fig. 1) and evaluated the ionic conductivity under the presence of various guests vapors (Fig. 2). The ionic conductivity, evaluated by alternating current (ac) impedance measurements, strongly depended on the guest molecules and $\text{Mg-MOF-74} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{0.15}$ showed superionic

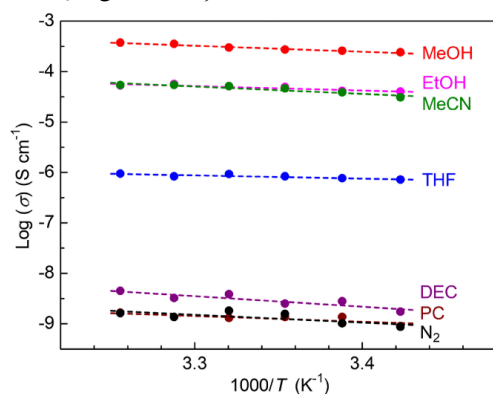


Fig. 2 Temperature dependence of the ionic conductivity of the sample of $x = 0.15$, $\text{Mg-MOF-74} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_{0.15}$.⁷

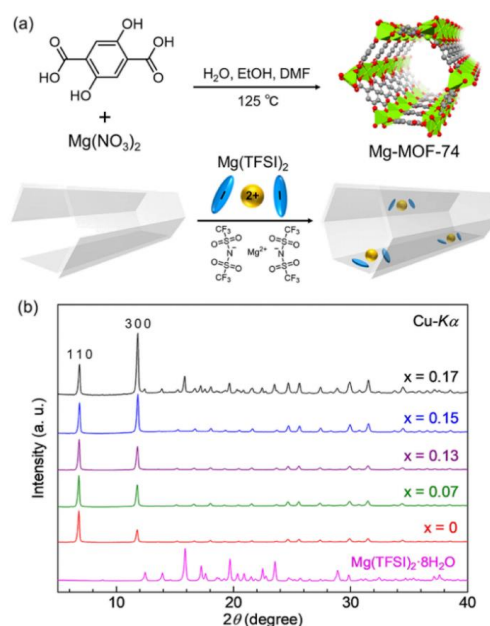


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the introduction of only $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ salts inside the pores of Mg-MOF-74 . (b) XRPD patterns of $\text{Mg-MOF-74} \supset \{\text{Mg}(\text{TFSI})_2\}_x$.⁷

conductivity of $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ under MeOH vapor at room temperature. Since the ac impedance measurements could not directly evaluate the Mg^{2+} conductivity in this compound because of the presence of anion, TFSI^- , we also estimated the transfer number of Mg^{2+} of the MOF by dc polarization of the cell constructed by non-blocking electrodes and confirmed the efficient Mg^{2+} conduction in the MOF ($t_{\text{Mg}^{2+}} = 0.47$). The tendency that the conductivity deeply depended on the size of guest molecules is indicative that the high Mg^{2+} conduction is derived from the migration of coordinated species of Mg^{2+} .⁷

1) M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 5385–5397. 2) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *ChemPlusChem* **2016**, 81, 691–701. 3) M. Sadakiyo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1702–1705. 4) B. M. Wiers, J. R. Long et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14522–14525. 5) M. L. Aubrey, R. Ameloot, B. M. Wiers, J. R. Long, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 667–671. 6) S. S. Park, Y. Tulchinsky, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13260–13263. 7) Y. Yoshida, M. Sadakiyo et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 21124–21130.

Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks

(Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology) ○ Sarah S. Park

Keywords: Conductive Metal-Organic Frameworks (MOFs), π interactions

The development of conducting metal–organic frameworks (MOFs) provides an avenue for creating high surface area conductors with potential applications ranging from electrocatalysts and chemiresistive sensors to supercapacitors. Highly ordered and infinite charge/ion transport pathways could be realized in conducting MOF platforms to yield high conductivity. However, it is difficult to engineer electrical conductivity in MOFs because these materials generally have flat bands determined by highly localized organic states and weak hybridization with the inorganic units. Based on using intermolecular π -stacking interactions as topology defining factor of MOFs,¹ strategies for synthesizing and utilizing the conductive and microporous MOFs will be discussed. In addition, four isostructural materials of general formula $M_2(\text{TTFTB})$ ($M = \text{Mn, Co, Zn, and Cd}$; $\text{TTFTB}^{4-} = \text{tetrathiafulvalene tetrabenzoate}$) were synthesized and their single crystal conductivities were studied. $M_2(\text{TTFTB})$ exhibit a striking correlation between their single-crystal conductivities and the shortest $\text{S} \cdots \text{S}$ interaction defined by neighboring TTF cores, which inversely correlates with the ionic radius of the metal ions.² These results provide a systematic blueprint for designing new electrically conductive MOFs based on the through-space charge transport formalism.

1) S. S. Park, C. H. Hendon, A. J. Fielding, A. Walsh, M. O’Keeffe, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3619. 2) S. S. Park, E. R. Hontz, L. Sun, C. H. Hendon, A. Walsh, T. Van Voorhis, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774.

Photocatalysis Utilizing Photoinduced Electron Transfer Coupled Phase Migration

(Faculty of Science and Engineering, Chuo University; PRESTO/JST) ○Akinobu Nakada

Keywords: Photocatalysis; Phase migration; Photoinduced electron transfer; Ferrocene; Backward electron transfer

The natural photosynthesis adopts multistep electron and proton transport crossing the interface of Thylakoid membrane for extremely efficient photogenerated charge transport, giving a considerable yield of light-to-chemical conversion.¹ Such redox-directed phase migration can be a rational tool to suppress the backward electron transfer in photocatalysis. We have aimed to construct “photoinduced coupled-electron transfer and phase migration” in two-separable solvent system, where the oxidized form of an electron donor, generated by the photoinduced electron transfer to a photosensitizer in a liquid phase, migrates to another liquid phase. It is expected to suppress the backward electron transfer between charge separated pair due to their spatial separation.

Herein, we report a reductive coupling of benzyl bromide driven by visible-light-induced coupled electron transfer and phase migration of ferrocene in biphasic solutions composed of water and halogenated solvent (Figure).² Visible-light irradiation to the 1,2-dichloroethane/water biphasic solution, where Fc, Ru(II) or Ir(III) complex photosensitizer, and benzyl bromide (Bn-Br) were initially distributed in the DCE phase, facilitated reductive coupling of Bn-Br to dibenzyl (Bn₂) using Fc as an electron donor to form Fc⁺. The key finding is that Fc⁺, generated by photooxidation of Fc in DCE phase, migrated to the aqueous phase following the driving force due to drastic change of partition coefficient compared with Fc. On the other hand, the same photolysis in the absence of aqueous phase failed to afford any product. Thus, the liquid-liquid phase migration is essential for facilitating reduction of Bn-Br in the DCE phase by spatial separation of Fc⁺ to the aqueous phase, suppressing backward charge recombination.

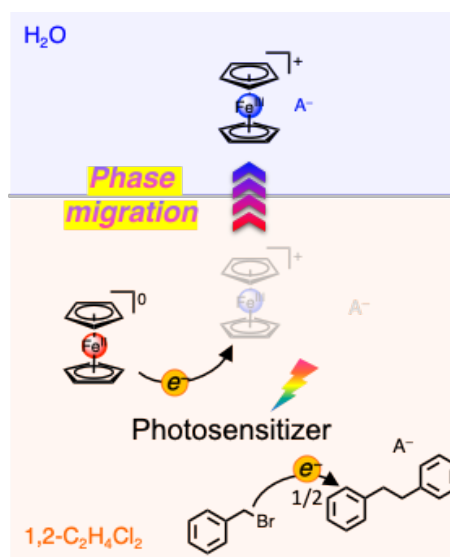


Figure. Photoinduced coupled electron transfer and phase migration developed in this study.

1) A. Thilagam, *J. Math. Chem.* **2014**, 53, 466.

2) R. Itagaki, S.-Y. Takizawa, H.-C. Chang, A. Nakada, *To be submitted*.

Organorhodate and -Iridate —Structure and Reactivity—

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Takanori Iwasaki

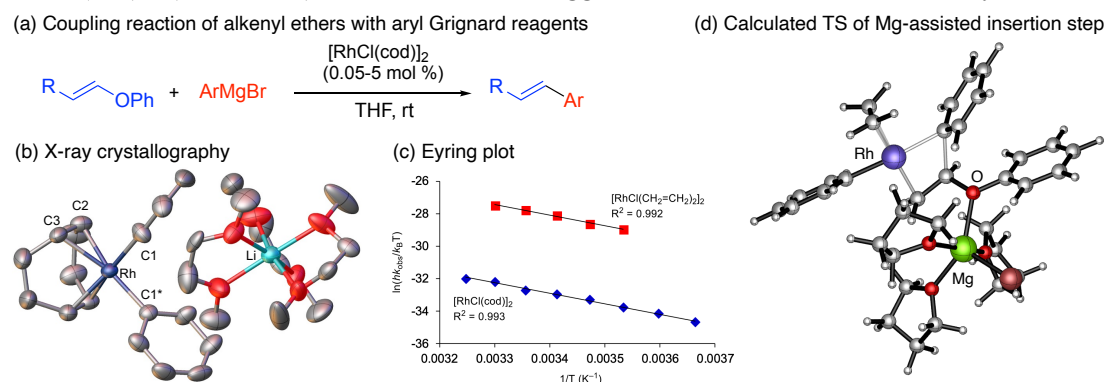
Keywords: Ate Complexes; C–O Bond Cleavage; Homoleptic Complexes; Iridium; Rhodium

Anionic organo transition metal complexes, so-called “ate” complexes, show unique structural feature as well as reactivity. In addition to the classical alkylating reagents such as Gilman reagents, ate complexes have recently been attracting attention as key catalytic active species as useful synthetic tools. In this context, we have developed organo metalates of various late transition metals and employed them to C–C bond formations. In this lecture, I will present our achievements on organo metalates of the group 9 metals, Rh and Ir.

In 2014, we reported that the coupling reaction of alkenyl aryl ethers with aryl Grignard reagents via the vinylic C–O bond cleavage proceeded smoothly in the presence of catalytic amount of $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (Scheme 1a).¹ This catalyst showed unique chemoselectivities including selective cleavage of vinylic C–O bond even in the presence of aromatic C–O, C–S, and C–Br bonds.

Mechanistic studies revealed that the treatment of $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ with an excess ArMgBr yielded $[\text{RhAr}_2(\text{cod})]^-$, which reacted with a vinyl ether to give the coupling product. The corresponding $[\text{Li}(\text{dme})_3][\text{RhPh}_2(\text{cod})]$ (**1_{Rh}**) was successfully isolated and determined its structure by X-ray crystallography (Scheme 1b). Indeed, the isolated **1_{Rh}** catalyzed the coupling reaction, suggesting the intermediacy of the diarylrhodate.

Recently, we conducted further mechanistic studies to gain the insight into the reaction mechanism.² A kinetic study using a flow microreactor revealed that the reaction of diarylrhodate with phenyl vinyl ether is the rate-determining step in the catalytic cycle. In addition, olefinic ligands in the Rh pre-catalysts largely affected catalytic performance, and $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]_2$ showed ca. 20 times higher catalytic activity in comparison with $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (Scheme 1c). DFT calculations suggest that the reaction between diarylrhodate



Scheme 1. (a) Rh-catalyzed cross-coupling of alkenyl ethers with ArMgBr . (b) ORTEP drawing of **1_{Rh}**. (c) Eyring plot of the reaction using $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ and $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]_2$. (d) Transition state of insertion of vinyl ether.

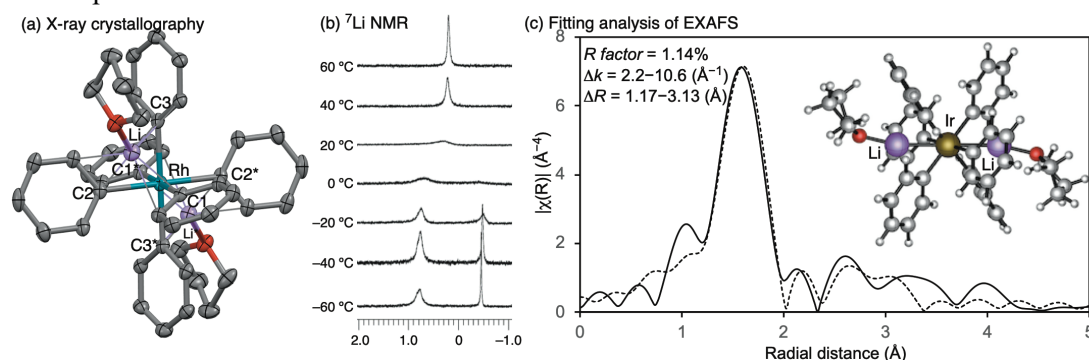
and vinylic ethers proceeds through Mg cation-assisted insertion/*anti*- β -oxygen elimination sequence (Scheme 1d). Based on these mechanistic understanding, we successfully applied the Rh catalyst to the cross-coupling reaction of benzofurans with aryl Grignard reagents.²

Analogous lithium diphenyliridate **1_{Ir}** was synthesized by a similar way to **1_{Rh}**.³ X-ray crystallographic analysis of the complexes showed both contact ion pair (CIP) and solvent-separated ion pair (SSIP) structures depending on the coordination environment around the Li cation.

During the course of the investigation on Rh(I) and Ir(I) organo metalates, we found that Rh(III) and Ir(III) also form ate complexes upon treating aryllithium reagents.⁴ In 1989, Wilkinson and co-workers reported [Li(tmeda)]₃[MMe₆] (M = Rh and Ir) and determined their structure to be a CIP structure.⁵ However, attempts to synthesized homoleptic hexaarylmatalate of Rh and Ir using electron-deficient pentahalophenyllithiums resulted in the formation of pentaarylmatalates, and hexaarylmatalates had not been synthesized for *d*⁶ transition metals.

When MCl₃(tht)₃ (M = Rh and Ir) was treated with 8 equivalents of PhLi, the corresponding [Li(thf)_n]₃[MPh₆] **2** was obtained in 70-76% yields. Crystals suitable for X-ray crystallography were obtained by recrystallization in the presence of 12-crown-4. X-ray crystallography revealed that the crystal structure of **2_{Rh}** contains one Rh bearing six Ph moieties in an ideal octahedral geometry and three Li cations. Two Li cations with one THF molecule contact the Ph moieties on Rh, and the other in the outer sphere is surrounded by two 12-crown-4 molecules (Scheme 2a).

⁷Li NMR and solution-phase EXAFS analyses of **2_{Ir}** indicated that the partially solvent-separated ion pair structure was maintained even in a coordinating solvent, THF (Scheme 2b and c). This may suggested that the coordination of Li cations to the anionic counterpart stabilizes the trianionic iridate.



Scheme 2. (a) ORTEP drawing of anionic part of **2_{Rh}**. (b) VT ⁷Li NMR of **2_{Ir}**. (c) EXAFS spectrum of **2_{Ir}** and 10 equiv. of 12-crown-4 in THF (solid line) and fitting curve of calculated structure (dashed line).

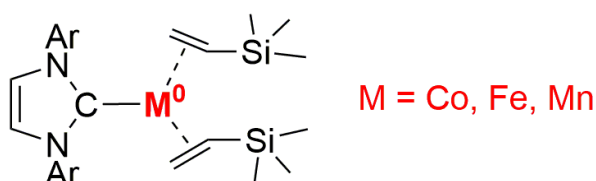
1) T. Iwasaki, Y. Miyata, R. Akimoto, Y. Fujii, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9260. 2) T. Iwasaki, W. Ishiga, S. Pal, K. Nozaki, N. Kambe, *submitted*. 3) T. Iwasaki, T. Akaiwa, Y. Hirooka, S. Pal, K. Nozaki, N. Kambe, *Organometallics* **2020**, *39*, 3077. 4) T. Iwasaki, Y. Hirooka, H. Takaya, T. Honma, K. Nozaki, *Organometallics* **2021**, *40*, 2489. 5) R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1436.

Recent Advance in the Chemistry of Low-Coordinate Low-Valent Transition-Metal Complexes

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 345 Lingling Road, Shanghai, 200032, People's Republic of China) ○Liang Deng

Keywords: Carbene; Cobalt; Iron; Low Valent; Open-Shell

The knowledge on the formation, structure, and reactivity of low-coordinate 3d metal species forms the basis for the development of new 3d metal-catalyzed organic transformations and also disclosing the mysterious mechanisms of enzymatic catalysis and “single-atom” catalysis.¹⁻³ Aiming to deepen our knowledge on this type of reactive metal species, we have been working on the chemistry of low-coordinate zero-valent cobalt, iron and manganese complexes with N-heterocyclic carbene (NHC) and olefin ligation for years. This ligand set is found effective in stabilizing three-coordinate cobalt(0), iron(0), and manganese(0) complexes in the forms of (NHC)M(olefin)₂. In this presentation, the synthesis, electronic structure, and reactivity of the three-coordinate zero-valent metal complexes will be discussed.⁴



1) D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 273. 2) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3482. 3) S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 357. 4) Y. Liu, L. Deng, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 244.

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Advanced Nanotechnology -

[W1-2pm] Asian International Symposium - Advanced Nanotechnology -

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Kasai, Tomohiro Shiraki, Yoshiki Katayama

Thu. Mar 24, 2022 1:00 PM - 3:40 PM W1 (Online Meeting)

[W1-2pm-01] Multifunctional Nanoparticles for Cancer Theranostics

○Ren-Jei Chung¹ (1. National Taipei University of Technology)

1:05 PM - 1:35 PM

[W1-2pm-02] Real-sample analysis utilizing supramolecular chemical sensor chips and devices

○Tsuayoshi Minami¹ (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

1:35 PM - 1:55 PM

[W1-2pm-03] Separation of semiconducting carbon nanotubes using isomaltodextrin and thin-film transistor applications

○Haruka Omachi¹ (1. Nagoya University)

1:55 PM - 2:15 PM

[W1-2pm-04] Development of various functional hydrogels of imidazolium-based zwitterionic polymers

○Youn Soo Kim¹ (1. Pohang University of Science and Technology (POSTECH))

2:15 PM - 2:45 PM

[W1-2pm-05] Biofunctional materials constructed by hierarchical organization of self-assembling peptides

○Rie Wakabayashi¹ (1. Faculty of Engineering, Kyushu University)

2:45 PM - 3:05 PM

[W1-2pm-06] The Polymeric Nanoparticles Encapsulating Pyran Derivatives for the Near Infrared Imaging of Lymphatic nodes in Mice

○Ming-Fa Hsieh¹ (1. Chung Yuan Christian University)

3:05 PM - 3:35 PM

Multifunctional Nanoparticles for Cancer Theranostics

(Department of Chemical Engineering and Biotechnology, National Taipei University of Technology) Ren-Jei Chung

Keywords: Glioma; Hyperthermia; Angiopep-2; Iron-gold Alloy Nanoparticles; Cancer Theranostics

Gliomas display a poor disease prognosis causing death within 15 months after diagnosis. Chemotherapy has offered some hope to target this, however, it is majorly ineffective due to the low therapeutic window, poor efficacy and high cytotoxicity. To overcome these challenges, we conjugated Angiopep-2, a cell penetrating peptide (CPP) to Iron Gold (Fe-Au) alloy nanoparticles and investigated the ability of Ang-Fe-Au Nps conjugate to limit glioma growth via magnetic field induced hyperthermia. Our results show that 6.44nm sized conjugated Fe-Au Nps were superparamagnetic, enhanced negative Glioma image contrast and displayed a 12°C temperature elevation when magnetically stimulated, indicating applications in medical imaging and hyperthermia-based therapy. Angiopep-2 conjugation resulted in 1.5-fold higher ingestion by C6 glioma cells than L929 fibroblasts, indicating specific glioma targeting and resulting in 90% decrement in cell viability due to magnetic field induced hyperthermia. Immunohistochemical analysis showed an enhanced coagulative necrosis, glial fibrillary acidic protein (GFAP) expression and decreased Ki67 labelling index in rat treated with Ang-Fe-Au Nps which translated to a 5-fold decrement in tumor volume, consequently resulting in an increased survival time by 7 days. The dual application of this platform opens new doors towards cancer theranostics with minimal invasiveness.

- 1) Udesb Dhawan, Ching-Li Tseng, Huey-Yuan Wang, Shin-Yun Hsu, Meng-Tsan Tsai, Ren-Jei Chung*, "Assessing Suitability of Co@Au Core/Shell Nanoparticle Geometry for Improved Theranostics in Colon Carcinoma", *Nanomaterials*, **2021**, 11, 2048. (2021)
- 2) Sanford PC. Hsu, Udesb Dhawan, Yuan-Yun Tseng, Ching-Po Lin, Ching-Yu Kuo, Li-Fang Wang, Ren-Jei Chung*, "Glioma-Sensitive Delivery of Angiopep-2 Conjugated Iron Gold Alloy Nanoparticles Ensuring Simultaneous Tumor Imaging and Hyperthermia Mediated Cancer Theranostics", *Applied Materials Today*, 18, 100510. (2020)
- 3) Yun-Qian Li, Meng Xu, Udesb Dhawan, Wai-Ching Liu, Kou-Ting Wu, Xin-Rui Liu, Ching-Po Lin, Gang Zhao, Yu-Chuan Wu* and Ren-Jei Chung*, "Iron-Gold Alloy Nanoparticles Serving as a Cornerstone in Hyperthermia Mediated Controlled Drug Release for Cancer Therapy", *International Journal of Nanomedicine*, 13, 5499-5509. (2018)

Real-Sample Analysis utilizing Supramolecular Chemical Sensor Chips and Devices

(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Tsuyoshi Minami

Keywords: Supramolecular Device; Chemical Sensor; Molecular Recognition; Organic Transistor; Pattern Recognition

Supramolecular materials have the potential to be applied to analytical devices, while such materials have not fully satisfied the requirements for practical analysis to this date. To explore appropriate approaches for real-world applications, we have continued comprehensive and cross-hierarchical research on areas ranging from molecules to devices (Fig. 1). Indeed, the strategy was applied to realize supramolecular sensor devices and successfully performed real-sample analyses.^{1,2} As our recent achievements, easy-to-handle supramolecular sensor devices for anion detection in water, which is one of the hot topics in supramolecular chemistry, are introduced at this presentation.

Oxyanions such as phosphates, phosphonates, and carboxylates play important roles in metabolism. Among them, the quantification of herbicide glyphosate is in high demand because of its potential carcinogenic activity.³ Thus, we decided to develop two small types of chemical sensor devices for rapid on-site analysis of oxyanions including glyphosate.

A chemosensor array enables simultaneous discrimination of multiple chemical species utilizing powerful pattern recognition techniques.¹ To realize easy-to-prepare colorimetric chemosensors without synthetic burden, four off-the-shelf catechol dyes and a metal ion (*i.e.*, Zn^{2+}) were employed for practical analysis (Fig. 2(a)).⁴ The spontaneously formed coordination bond-based chemosensors exhibited colorimetric changes by adding target oxyanions in water, which stemmed from competitive

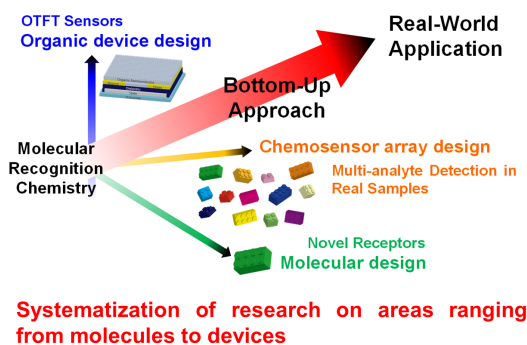


Fig. 1 Research concept.

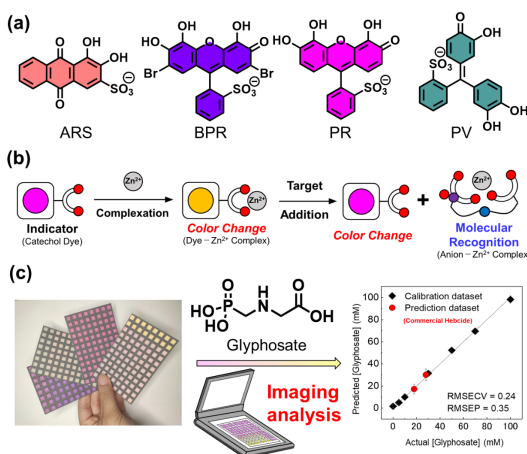


Fig. 2 (a) Chemical structures of catechol dyes. (b) Schematic illustration of a mechanism for oxyanion detection. (c) Scheme of imaging analysis-driven quantitative detection of glyphosate.

coordination binding (Fig. 2(b)). The coordination bond-based chemosensors, which showed various colorimetric responses depending on the structural differences of target oxyanions and those concentrations, were applied to imaging analysis-driven pattern recognition on paper toward on-site analysis.⁵ Notably, visible color changes on a paper-based chemosensor array were rapidly recorded using an office flatbed scanner, followed by automatic imaging analysis for accurate discrimination of oxyanions and quantification of commercial herbicides (Fig. 2(c)).⁵

A water-gated organic thin-film transistor (WG-OTFT), which can be referred to as a supramolecular device because of its transistor characteristics controlled by self-assembled structures of semiconductive polymer materials, was selected as a sensor device platform (Fig. 3(a)).² Very importantly, the WG-OTFT characteristics correspond to the accumulation and desorption of charged species at the interface, meaning that the transistor properties can be tuned by chemical stimuli. Moreover, appropriate functional side chains of π -conjugated polymers endow the semiconductive layer with two-dimensional molecular recognition sites. Therefore, a competitive assay using a carboxylate-attached polythiophene derivative (P3CPT) and a metal ion (*i.e.*, Cu^{2+}) was designed for the highly selective and sensitive detection of glyphosate (Fig. 3(b)).⁶ Indeed, the WG-OTFT-based chemical sensor displayed stepwise changes of transistor characteristics with an increase of glyphosate concentration.⁶ Furthermore, the real-time detection was also accomplished by the WG-OFET-based sensor integrated with a microfluidic system (Fig. 3(c)).⁷

In summary, we believe that proposed approaches can contribute to the real-world implementation of “supramolecular analytical devices” that further improve people’s quality of life.

1) T. Minami et al., *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 429, 213607. 2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2613 (**Cover**). 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11396, 4) *Anal. Chem.* **2019**, 91, 13627. 5) *ChemPlusChem* **2021**, 86, 798 (**Cover** and Highlighted by **Wiley ChemistryViews**). 6) *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 14525 (**Cover** and **VIP**). 7) *Langmuir* **2021**, 37, 7305 (**Cover**).

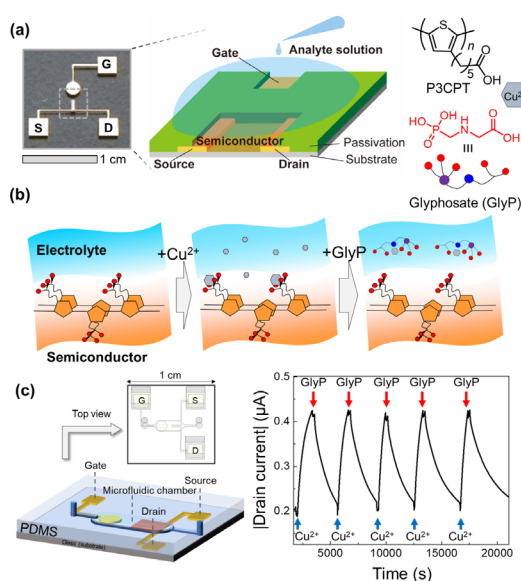


Fig. 3 (a) Photograph and schematic illustration of a WG-OTFT. (b) Schematic illustration of glyphosate sensing utilizing the competitive assay among P3CPT, the Cu^{2+} ion, and glyphosate in water. (c) Real-time monitoring of glyphosate using the microfluidic WG-OTFT device.

Separation of semiconducting carbon nanotubes using isomaltodextrin and thin-film transistor applications

(¹Research Center for Materials Science and ²Graduate School of Science, Nagoya University)○ Haruka Omachi,^{1,2}

Keywords: Carbon Nanotube; Isomaltodextrin; Semiconducting CNT; M/S Separation; Thin Film Transistor

Single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) possess a range of potential applications for high-performance electronic devices, such as thin-film transistors (TFTs), due to their excellent electronic properties, chemical/mechanical strength, flexibility, and solution processability. However, the electrical properties of SWCNTs can be modified by changing the SWCNT chirality from a semiconducting to a metallic character. As-synthesized SWCNTs typically contain one-third metallic (m-) and two thirds semiconducting (s-) SWCNTs. Therefore, high purity s-SWCNT separation techniques are required prior to their application in electronic devices. A variety of s-SWCNT separation techniques, such as density gradient ultracentrifugation,¹ gel chromatography,² electric layer formation,³ selective dispersion,⁴ and aqueous two-phase (ATP) extraction,⁵ have been reported.

Recently, we developed a rapid and single-step ATP extraction of high-purity s-SWCNTs using isomaltodextrin (IMD), which a highly branched α -glucan containing 66.3% α -1,6-glucosidic linkages (Fig 1a).⁶ IMD is produced from starch via the α -glucosyltransferase and α -amylase activities of *Paenibacillus alginolyticus*. IMD is commercially available at a low cost because it was originally developed as a water-soluble dietary fiber. The extraction of s-SWCNTs was achieved at >98% purity, as determined via optical absorption spectra and Raman spectroscopy measurements. It was revealed that the ATP separation of SWCNTs occurred due to both the hydrophobic/hydrophilic difference and the interaction with helical structures possessing continuous α -1,6-glucosidic linkages.

We also developed the cross-linking gelation of IMD, enabling the high-purity separation of s-SWCNTs (Fig 1b).⁷ The cross-linking reaction with epichlorohydrin under precisely controlled basic conditions gave the sub-micrometer porous IMD gels, which was important for achieving gel chromatographic SWCNT separation. Column chromatography performed using the IMD gel, which possessed submicrometer porous structures, provided s-SWCNTs with an excellent 98.7% purity.

Furthermore, an efficient method for the fabrication of SWCNT thin films using cross-linked methoxycarbonyl polyallylamine (Moc-PAA) was established (Fig 1c).⁸ The cross-linked Moc-PAA layer provided a smooth surface terminated with amino groups to form the s-SWCNT networks. We successfully manufactured SWCNT-TFTs on both rigid and flexible substrates. The devices exhibited good on/off ratio, carrier mobility, and on-current density with small variations. The suppression of characteristic variability of SWCNT-TFTs led to the operational stability of practical devices.

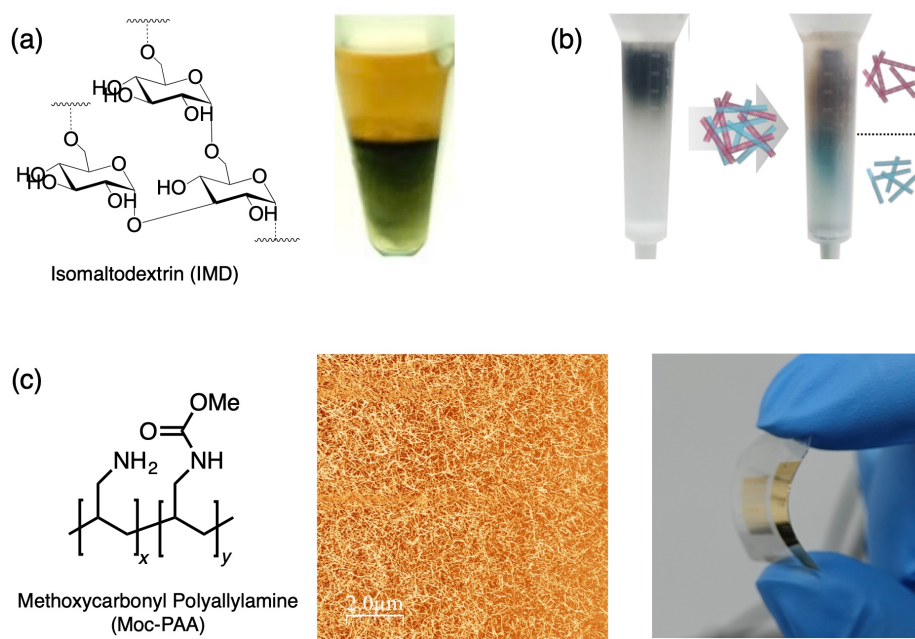


Fig 1. (a) Chemical structure of IMD and photograph of ATP extraction of SWCNTs using IMD. (b) Photographic image of column chromatography separation of SWCNTs using the IMD gel. (c) Chemical structure of Moc-PAA, atomic force microscopy (AFM) image of the fabricated s-SWCNT film, and photograph of SWCNT-TFT on the flexible PEN substrate.

- 1) M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60.
- 2) T. Tanaka, Y. Urabe, D. Nishide, H. Kataura, *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*, 125002.
- 3) K. Ihara, H. Endoh, T. Saito, F. Nihey, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22827.
- 4) K. S. Mistry, B. A. Larsen, J. L. Blackburn, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2231.
- 5) C. Y. Khrpin, J. A. Fagan, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6822.
- 6) H. Omachi, T. Komuro, K. Matsumoto, M. Nakajima, H. Watanabe, J. Hirotsu, Y. Ohno, H. Shinohara. *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*, 097003.
- 7) Y. Matsunaga, J. Hirotsu, Y. Ohno, H. Omachi, H. *Appl. Phys. Express*, **2021**, *14*, 017001.
- 8) K. Matsumoto, K. Ueno, J. Hirotsu, Y. Ohno, H. Omachi, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 6118.

Development of various functional hydrogels of imidazolium-based zwitterionic polymers

(¹Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), 77 Cheongam-Ro, Nam-Gu, Pohang, Gyeongbuk, 37673 South Korea, E-mail: ysookim@postech.ac.kr) ○Youn Soo, Kim¹

Keywords: Zwitterionic polymers, hydrogels, Hoffmeister anions, conductive hydrogels, adhesive hydrogels

Zwitterionic polymers (ZPs), which have anionic and cationic parts in the same monomer unit, have received enormous attention because of their promising properties, such as stimuli-responsiveness, remarkable hydrophilicity, and the anti-polyelectrolyte effect. Zwitterions have a higher dipole moment than other electrically neutral molecules because the cationic and anionic parts are connected by organic linkers, which restricts the distance between them. This results in remarkable ion–dipole or dipole–dipole interaction between ZPs and other molecules. Generally, polyelectrolytes (PEs), which have a net charge, have a stretched chain conformation in pure water but take on a collapsed conformation in salt solutions because of the screened electrostatic repulsion between or within the PE. This is called the polyelectrolyte effect. On the other hand, ZPs are known to show an anti-polyelectrolyte effect, in which the polymer becomes much more soluble in the salt solution, but this is highly dependent on the nature of the ZP, temperature, and concentrations of salt and ZPs. Among the common zwitterionic monomers for synthesizing ZPs, sulfobetaine methacrylate (SBMA) with quaternary ammonium and sulfonate groups, which is commercially available, is a widely used monomer for ZP synthesis. Recently, sulfobetaines based on vinyl pyridine (SBVP) and vinyl imidazole (SBVI) monomers suitable for radical polymerization have also been developed. In particular, the imidazolium cation is distinct from the ammonium cation because its positive charge is delocalized in a five-membered aromatic ring, and it can form non-covalent interactions with other molecules, including π - π , cation- π , and anion- π interactions.

Here, we newly fabricated physically cross-linked graphene hydrogels through cation- π interaction with zwitterionic imidazolium-based polymers. We established facile and novel synthetic methods for fabricating graphene hydrogels by using microwave irradiation which induces exfoliation of graphite and polymerization simultaneously.

In this presentation, extremely simple method to fabricating graphene hydrogels and their electrochemical performances, adhesive, reusable, and robustness properties will be discussed.

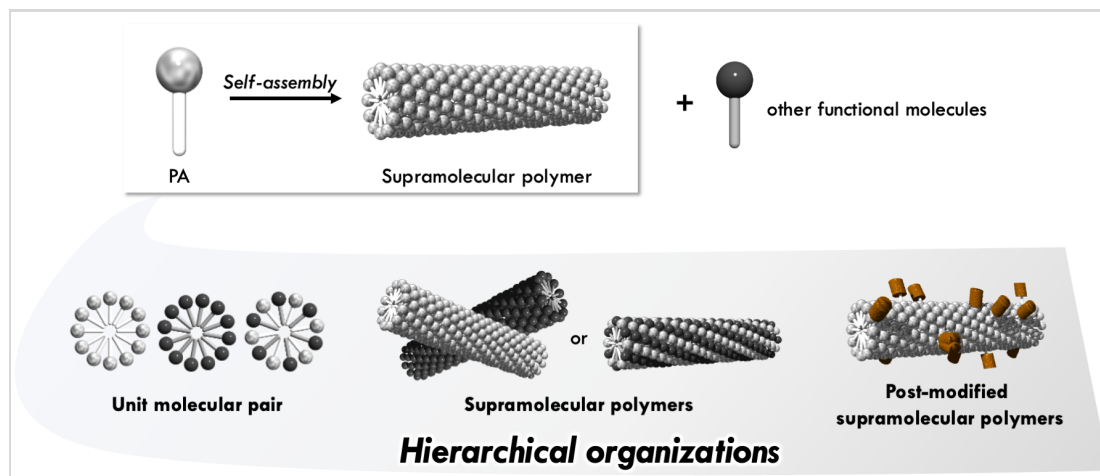
[Reference] I. K. Han, J. Han, Y. S. Kim* “Liquid-to-Solid Phase Transitions of Imidazolium-Based Zwitterionic Polymers Induced by Hofmeister Anions”, *Chem Asian J.* **2021**, *16*, 1–5.

Biofunctional materials constructed by hierarchical organization of self-assembling peptides

(¹Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Rie Wakabayashi¹

Keywords: Self-assembly; Peptides; Biofunctional materials; Enzymatic reaction; Drug delivery system

Peptide amphiphiles (PAs) self-assemble to form various nanostructures in aqueous media depending on the molecular design, assembly pathway, and environment. Supramolecular materials based on PAs show unique (bio)functions, such as binding to and/or controlling biomolecules/cells. Because the functions are highly influenced by the structures of materials, it is of importance to control the supramolecular organizations. We have focused on hierarchical organizations of self-assembling PAs: unit molecular pair, supramolecular polymers, and supramolecular polymers post-modified with functional molecules. To achieve these, we have developed novel strategies using co-assembly system^{1,2} and enzymatic reaction³. In the presentation, supramolecular strategy for hierarchical organization of self-assembling PAs and post-modification of the assemblies as well as the latest results on the applications for drug delivery system, and multi-enzymatic reactions will be discussed.



1) R. Wakabayashi *et al.*, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6997. 2) R. Wakabayashi *et al.*, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 585. 3) R. Wakabayashi *et al.*, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 640; R. Wakabayashi *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 3459.

Near-Infrared Fluorescent Polymeric Micelles for The Sentinel Lymph Node Imaging of Breast Cancer

(¹*Department of Biomedical Engineering, Chung Yuan Christian University, Taiwan,*
²*National Institute of Infectious Diseases and Vaccinology, National Health Research Institutes, Taiwan*) ○Ming-Fs Hsieh,¹ Jui-Ting Hsiao,¹ Tai-Wei Feng,¹ Ming-Hsi Huang,²

Keywords: Near Infrared Fluorescence, Surgical Navigation, Polymeric Micelle, Nanoparticles

The gold standard of sentinel lymph node for breast cancer surgery is based on the use of lymphoscintigraphy and blue-dye injection. Owing to high cost of radionuclide imaging and the short retention time of blue dye, near Infrared (NIR) fluorescent imaging receives high attention.¹ However, the random diffusion with body fluid and poor photo-stability are the main drawbacks for NIR dyes. To overcome the drawbacks, nano-sized NIR nanoparticles (NPs) are considered better solution.² In the present study, we have prepared NPs loading with newly synthesized NIR dye. The self-assembled poly (ethylene glycol)-*block*-poly(ϵ -caprolactone) micelles (PEG-PCL) having average hydrodynamic particle size of 62.7 ± 0.6 nm are found to be suitable for Interstitial/lymphatic fenestration. The *in vitro* releasing test showed that less than 10 % of NIR dyes were released from NPs in 48 hours post fabrication of NPs in phosphate buffered solution. In addition, the particle size of the NPs remained stable for at least 14 days.

It has been reported that the anti-PEG antibodies exist in the healthy people. That leads to reduced therapeutic efficacy and adverse immune response when PEGylated drugs are administered in patients. This study evaluated whether the PEGylated NPs consisting of PEG-PCL copolymer and fluorescent dye can affect the fluorescent imaging in the mice with pre-existing anti-PEG antibodies (IgG and IgM) in serum. To that purpose, we have induced anti-PEG antibodies in mice by intramuscular injection of PEG. The ELISA was used to detect the serum antibodies of mice. Then, an orthotopic breast cancer tumor in mice bearing anti-PEG antibodies was established. The PEGylated fluorescent NPs were subcutaneously injected around breast tumor. The IVIS Spectrum Imaging System was employed to observe the fluorescent images and intensity. As a control group, phosphate buffered solution was injected in mice. The concentrations of anti-PEG IgG and IgM in the serum of mice were determined by ELISA assay. When a PEGylated fluorescent NPs were injected in mice, the secondary immunity in mice was initiated. However, there was no difference in the fluorescent intensity of PEGylated NPs (around tumor) as compared with that of the control group (mice without anti-PEG IgG and IgM). In conclusion, this study found that the fluorescent intensity of PEGylated NPs was not affected when the mice were induced with anti-PEG antibodies.

1) I. Ali, *Polymers* **2020**, 12, 598. 2) N. V. Cuong, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1006.

[W2-2pm] Asian International Symposium - Colloid and Surface Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Kenichi Sakai, Hideya Kawasaki, Takanori Takiue, Ken-ichi Iimura
Thu. Mar 24, 2022 1:00 PM - 3:40 PM W2 (Online Meeting)

[W2-2pm-01] Molecular Assembly of Biomimetic Systems

○Junbai Li¹, Yi Jia¹ (1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS))
1:05 PM - 1:30 PM

[W2-2pm-02] Functionalization of Photoresponsive Molecular Assemblies Using the Inner Environments

○Masaaki Akamatsu^{1,2} (1. Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2. Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science)
1:30 PM - 1:45 PM

[W2-2pm-03] Effect of Molecular Distortion on the Optical Properties of Carotenoid-Based Nanoparticles

○Ryuju Suzuki¹ (1. IMRAM, Tohoku Univ.)
1:45 PM - 2:00 PM

[W2-2pm-04] Acquisition of the pair potential from the structure factor by the model-potential-free method: Study in monodisperse and polydisperse colloidal dispersion systems

○Ken-ichi Amano¹ (1. Meijo University)
2:00 PM - 2:15 PM

[W2-2pm-05] Self-assembled Mesoporous Nano- or Microstructure for Energy Storage and Sensing Application

○SUBRATA MAJI¹, Genki Yoshikawa¹, Lok Kumar Shrestha¹ (1. National Institute for Materials Science (NIMS))
2:15 PM - 2:30 PM

[W2-2pm-06] Colloidal Particles at Interfaces: from Fundamentals to Functional Materials

○To Ngai¹ (1. The Chinese University of Hong Kong)
2:35 PM - 2:55 PM

[W2-2pm-07] Development of Immobilized Molecular Catalysts for CO₂ Transformation Reactions

○Sangita Karanjit¹, Emiko Tanaka¹, Masaya kashihara¹, Atsushi Nakayama¹, Lok Kumar Shrestha², Katsuhiko Ariga^{2,3}, Kosuke Namba¹ (1. Tokushima University, 2. National Institute for Materials Science (NIMS), 3. The University of Tokyo)
2:55 PM - 3:10 PM

[W2-2pm-08] Deposition of Nanostructured Nickel Oxides by Amino Acid Chelated Complexes: Benefits of Mixed Side Chains on the Formation of Nanostructures for Energy-efficient Electrochromic Windows

○Ke-Hsuan Wang¹, Takeshi Kawai¹ (1. Tokyo University of Science)
3:10 PM - 3:25 PM

[W2-2pm-09] Development of new synthetic methodologies for metal
nanoparticle/MOF composites

○Yohei Takashima¹ (1. Konan University)

3:25 PM - 3:40 PM

Molecular Assembly of Biomimetic Systems

(¹*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), China*)

○Junbai Li¹, Yi Jia¹

Keywords: *Molecular assembly; Biomimetic systems; Motor proteins; Peptide*

Molecular biomimetics is mimicking the structures and functions of biological systems at the molecular scale via molecular assembly of biomolecules or synthetic components. Molecular assembly of biomimetic systems can not only serve as experimental models for guiding research on biological evolution in organisms, but also open up new avenues for the design of multifunctional materials with a wide range of applications. In this lecture, we will introduce our recent progress on the molecular assembly of natural molecular machines “motor proteins” into active biomimetic systems, as well as the controlled self-assembly or co-assembly of aromatic dipeptides. The biomedical applications of these biomimetic assemblies, including drug delivery and anticancer therapy are highlighted.

Functionalization of Photoresponsive Molecular Assemblies Using the Inner Environments

(¹Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, Japan)

○Masaaki Akamatsu¹

Keywords: *Photochromism, Surfactant, Micelle, Confined space, Controlled release*

1. Introduction

Photoresponsive molecular assemblies have promising applications, such as controlled release of drugs or active components and efficient heat transfers (Fig. 1). However, conventional systems require minutes or hours to induce significant variations in the properties, that is problematic for the practical applications. Lophine dimer that

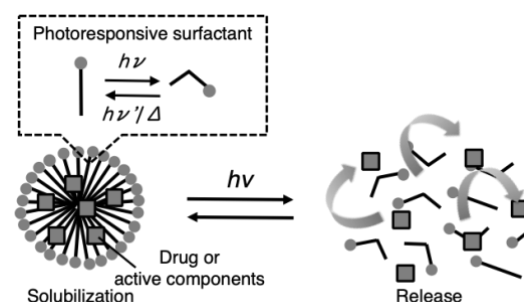


Fig. 1. Controlled release by using photoresponsive molecular assemblies.

rapidly dissociates into two lophyl radicals upon ultraviolet (UV) light irradiation, and these radical species thermally recover to the initial dimer through recombination (Fig. 2). Although this thermal recombination reaction is extremely slow owing to free diffusion of the radicals in solution, Abe accomplished rapid recombination by covalently bounding two lophine units to inhibit diffusion of the radicals¹. We also demonstrated accelerated recombination of simple lophine dimers, solubilized in a micellar solution². This result indicates that inside of the micelles are useful for rapid recombination of the lophyl radicals. In this work, we tried rapid control of interfacial properties with the amphiphilic lophine dimers upon UV light irradiation. Furthermore, we monitored rapid morphological changes in the amphiphilic lophine dimer micelles and demonstrated photo-induced rapid controlled release of a solubilize by using an *in-situ* small-angle neutron scattering (SANS).

Oc1ccc(cc1)/N=C2C(=N/C3=CC=CC=C3)C(=C2/C4=CC=CC=C4)Oc5ccc(cc5)OR
 $\xrightleftharpoons[\Delta]{UV}$
Oc1ccc(cc1)/N=C2C(=N/C3=CC=CC=C3)C(=C2)Oc4ccc(cc4)OR
 $\times 2$

$R = \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{---} \text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O})_3 \text{---}$

Fig. 2. Photoisomerization of the amphiphilic

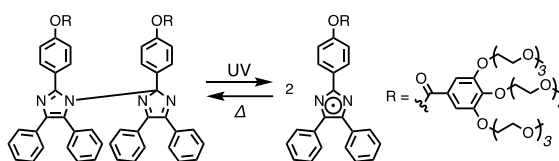


Fig. 2. Photoisomerization of the amphiphilic LPD (3TEG-LPD).

2. Experiment

The amphiphilic lophine dimer (3TEG-LPD) was synthesized (Fig. 2). Surface tension measurements were performed with the Wilhelmy plate method. SANS measurement of 5.0 mM 3TEG-LPD in D₂O was performed on SANS instrument (J-PARC MLF, BL-15 TAIKAN) equipped with an UV light irradiator and an UV/vis absorption spectrometer.

3. Results and Discussion

The photoisomerization of the amphiphilic lophine dimer (3TEG-LPD) in water was

evaluated by changes in the absorption band owing to the lophyl radical on the UV/vis absorption spectra upon UV light irradiation. The recombination rate of the lophyl radicals on a micellar solution of 3TEG-LPD was accelerated 800-fold in comparison with that in an organic solvent owing to restricted diffusion of the radical species. This result indicates that the confined and highly concentrated amphiphilic lophine dimer derivatives show rapid recombination of the lophyl radicals produced by UV light irradiation.

Rapid control of an interfacial property was investigated by using 3TEG-LPD. The static surface tension on the aqueous 3TEG-LPD solution decreased within several ten seconds upon UV light irradiation. Afterward, when the photoirradiation stopped, the surface tension immediately recovered to the original value. These reversible changes were repeatedly observed. The decrease in the surface tension value upon UV irradiation suggested that the produced lophyl radical, which is less bulky than the initial dimer form, efficiently adsorbs at the air/water interface. After the irradiation was stopped, the recombination of the lophyl radicals readily proceeded in the micelles of the bulk phase or in the Gibbs monolayer formed at the air/water interface. From these results, we successfully demonstrated reversible and quick control of the surface tension using fast dissociation of the lophine dimer upon photoirradiation and accelerated the recombination of the radicals in the micelles.

Next, we have monitored morphological changes in the 3TEG-LPD micelle by using SANS. Fig. 3 showed the *in-situ* SANS results of 3TEG-LPD in D₂O. By UV light irradiation, the SANS profiles changed rapidly and reversibly, which is due to elongation of the 3TEG-LPD micelle. Furthermore, rapid photo-induced release of calcein as a model drug, solubilized in the 3TEG-LPD micelle was successfully monitored by a fluorescence spectroscopy and the *in-situ* SANS.

In conclusion, we successfully demonstrated accelerated photoisomerization of amphiphilic lophine dimers with inside of the micelles and rapid control of surface tension of the aqueous solution by UV light irradiation. *in-situ* SANS measurements revealed rapid morphological change in the micelle and controlled release of the model drug^{3,4}.

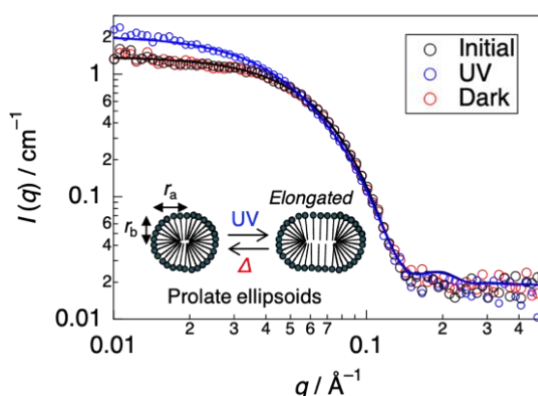


Fig. 3. SANS profiles of 3TEG-LPD in D₂O under UV light irradiation.

References 1) J. Abe et al. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 857. 2) M. Akamatsu, H. Sakai, et al. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 113. 3) M. Akamatsu, K. Kobayashi, K. Sakai, H. Sakai. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9769. *selected as outside back cover* 4) M. Akamatsu, K. Kobayashi, H. Iwase, Y. Sakaguchi, R. Tanaka, K. Sakai, H. Sakai. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 10574.

Effect of Molecular Distortion on the Optical Properties of Carotenoid-Based Nanoparticles

(Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)

○Ryuju Suzuki

Keywords: Carotenoids, Nanoparticles, Reprecipitation, Molecular Distortion

Certain vegetables and fruits produce carotenoid compounds during their ripening process, which gives them vivid yellow, orange, or reddish colors. The optical properties of carotenoids are of practical importance in the food industry as well as in nature, where they are widely used as natural pigments in various food products. Unlike typical organic pigments, which have a rigid, aromatic-based molecular structure, carotenoids have flexible molecular structures derived from polyene skeletons (**Fig. 1a**: β -carotene is one of the carotenoids found in carrots). This means carotenoid molecules are easily distorted in response to stress and change their properties. Interestingly, the absorption spectrum of carotenoid nanoparticles obtained by reprecipitation is known to be blue-shifted compared to that of bulk crystal (**Fig. 1b**). In this study, the optical properties of carotenoid-based nanoparticles was investigated through detailed structural analysis where I predicted that the structural factor of molecular distortion plays an important role in influencing carotenoid optical properties.

Carotenoid-based NPs were obtained with < 100 nm in diameter by reprecipitation method.¹ Using transmission electron microscopy, electron diffraction analyses, and powder X-ray diffraction measurements, it is revealed that obtained nanoparticles comprised two domains: a crystalline domain and an amorphous domain (**Fig. 1c**). Raman spectroscopy was then used to evaluate the effective π -conjugation length of the carotenoids. It is known that the peak position of the Raman band assigned to the C=C stretching vibration (ν_1) correlates with the length of the π -conjugation length of the carotenoid polyene chain.² Detailed analysis of ν_1 Raman band showed that NPs include the molecules that shortened effective π -conjugation in their amorphous domain, suggesting the molecules are distorted (**Fig. 1c**). Furthermore, I revealed a correlation between the absorption spectra and the extent of carotenoids distortion - labelled effective π -conjugation lengths. This led to the conclusion that molecular distortion strongly affects optical properties.

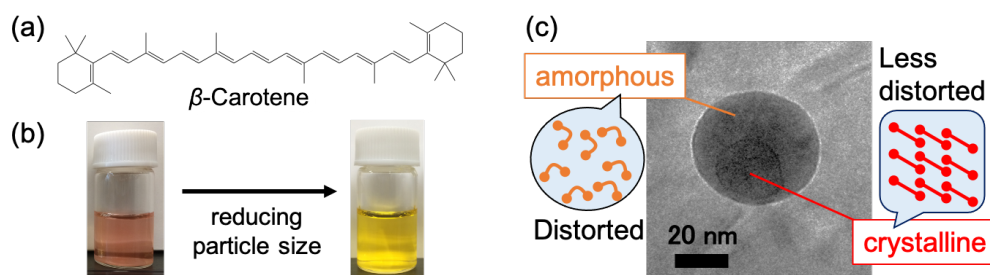


Fig. 1 (a) Chemical structure of β -carotene (b) β -carotene particles dispersion that change color as particle size reduction (c) β -carotene nanoparticle taken by a cryo-transmission electron microscope
References: 1) H. Kasai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, 31, L1132. 2) J. C. Merlin, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 785.

Acquisition of the pair potential from the structure factor by the model-potential-free method: Study in monodisperse and polydisperse colloidal dispersion systems

(¹Faculty of Agriculture, Meijo University)

○Ken-ichi Amano¹

Keywords: Inverse analysis; interaction; density distribution; monodisperse/polydisperse; Boltzmann distribution

Acquisition of the pair potential between the colloidal particles from the measured data of small angle x-ray scattering (SAXS) is an important topic for studies of electric double layers, polymer induced interactions, dispersion stabilities, and aggregations of the colloidal particles. For acquisition of the pair potential, model pair potentials such as Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) potential and Yukawa potential are generally used in the analysis. However, when shape of the real pair potential is not similar to the model pair potential, the model-potential-free analysis should be conducted. In addition, if the real pair potential is obtained from the model-potential-free analysis, it leads to more correct understanding of the interaction. Hence, we recently developed the improved-model-potential-free (IMPF) method for monodisperse colloidal dispersion systems.¹ Calculation of the pair potential without the model potential is difficult, because it is difficult to accurately obtain the structure factor (the input data) up to wide angle. Fortunately, however, the IMPF method has shown the acquisition skill by using the statistical mechanics of liquids (Ornstein-Zernike equation coupled with a closure equation: OZ-closure), Nelder-Mead ranged annealing (NMRA) method, the sparse modeling, and the power law. After development of the IMPF method, we started the challenge of the development of the IMPF method for polydisperse systems also (we call it IMPFP method), because most of the colloidal dispersion systems are polydisperse. Although the program of the IMPFP method is under construction now, we show the simple calculation flow in Fig. 1. In the presentation, we will explain the theories of the IMPF and IMPFP methods in more detail. In addition, the latest calculation results will be also shown.

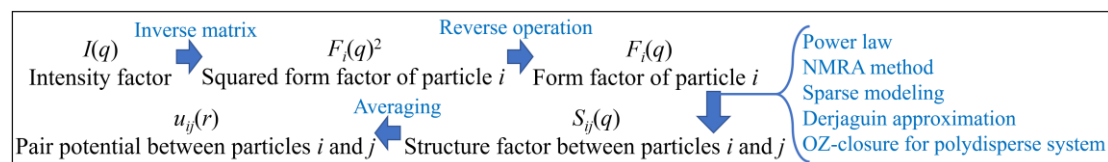


Fig. 1 Calculation flow of the IMPFP method. In the polydisperse colloidal dispersion system, there are many particles with various diameters. The particle diameters are identified with identifier i and j .
1) K. Amano, R. Sawazumi, H. Imamura, T. Sumi, K. Hashimoto, K. Fukami, H. Kitaoka, N. Nishi, and T. Sakka, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 1017.

Self-assembled Mesoporous Nano- or Microstructure for Energy Storage and Sensing Application

(¹Center for Functional Sensor & Actuator (CFSN), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan., ² International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan.) ○ Subrata Maji,¹ Genki Yoshikawa,^{1,2} Lok Kumar Shrestha²

Keywords: *Supramolecular Assembly; Fullerene; Porous architecture; Energy Storage; Sensing*

Fullerenes C₆₀ or C₇₀ could be effective building blocks as they are composed by sp² carbon atoms with extended conjugation of π -electrons and readily undergoes supramolecular self-assembly forming various microstructures from zero to higher dimensions.¹⁻³ These self-assembled fullerene micro/nanostructures can freely be controlled by solvent engineering and temperature change. Introduction of pores (micro-, meso-, or both) in fullerene crystals drastically increases the effective surface area leading to great utility in energy storage and sensing applications.^{1,3} Here, we present the fabrication of dimensionally controlled fullerene micro/nanostructures by simple liquid-liquid interfacial precipitation method (LLIP). These fullerene micro/nanostructures could be directly transformed into mesoporous structure by high temperature (900 °C) heat treatment or chemical modification. Heat treated mesoporous carbon derived from fullerene having π -electron conjugation within the sp²-carbon with robust frameworks shows excellent electrochemical supercapacitive performance far better than commercial active carbons or nanocarbons such as graphene. Porous fullerene micro/nanostructure performs as an excellent sensing system for volatile organic compounds (VOCs) owing to their easy diffusion through the mesoporous architecture and strong π - π interactions with the sp² carbon-rich pore walls. Porous fullerene structure has been used as sensing system in conjunction with a quartz crystal microbalance (QCM)⁴ and with nanomechanical Membrane-type Surface stress Sensor (MSS).⁵

1) P. Bairi, S. Maji, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 12654. 2) Q. Tang, S. Maji *ACS Nano* **2019**, 13, 14005. 3) L. K. Shrestha, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1662. 4) P. Bairi, *ACS Nano*, **2016**, 10, 6631. 5) G. Yoshikawa, *Nano Lett.* **2011**, 11, 1044.

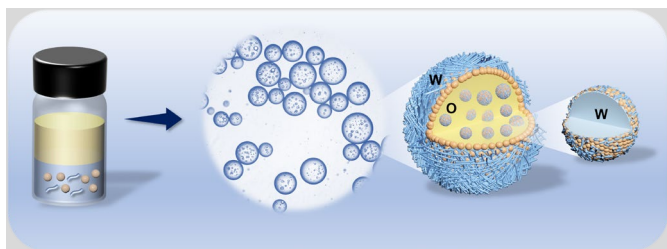
Colloidal Particles at Interfaces: from Fundamentals to Functional Materials

(¹Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, ²School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University) ○Hang Jiang,² Yunxing Li,² To Ngai¹

Keywords: *Particles at interfaces, Pickering emulsions, Colloidosomes, Interfacial catalysis*

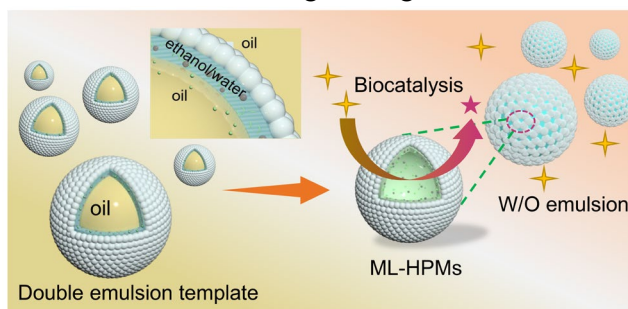
The phenomenon of adsorption of solid particles at fluid interfaces to stabilize emulsions or foams have been known for more than a century. Today, particle-stabilized emulsions, often referred to as Pickering emulsions, are receiving growing attention as they are encountered in oil recovery and have long been used in personal care products and food industry. Pickering emulsions have been stabilized by inorganic, polymer-based and protein-based particles. They are also used as template to prepare colloidosomes and hierarchically porous materials.

In the first part, we demonstrated that two types of plant-derived particles, namely zein nanoparticles (ZNPs) and cellulose nanocrystals (CNCs), can be used as stabilizers in a facile one-step emulsification process to generate an all-natural water-in-oil-in-water (w/o/w) Pickering double emulsion. The simultaneous adsorption of ZNPs and CNCs effectively stabilizes both external and internal emulsion droplets with different curvatures. The formation and stabilization mechanism of such double emulsion were shown to involve as the formation of amphiphilic aggregates by ZNPs and CNCs, as well as the phase inversion process. The co-encapsulation of both polar and apolar cargos (e.g., β -carotene and epigallocatechin gallate, EGCG) in our prepared all-natural double emulsions was achieved with better protection in different environments. This study presents a novel and efficient approach to prepare a green and renewable Pickering double emulsion, which could be valuable for potential applications in foods, pharmaceuticals and cosmetics¹.



In the second part, we reported hydrophobized proteinaceous colloidosomes to act as both colloidal emulsifier and enzyme carrier, achieving a breakthrough in protein-based w/o Pickering interface biocatalysis (PIB) system. The engineering proteinaceous colloidosome is formed using an oil-in-(ethanol/water)-in-oil double emulsion stabilized by commercially-available silica particles with zein as the skeleton, physically modifying the colloidal proteinaceous stabilizer with hydrophobicity and immobilizing enzyme simultaneously. Furthermore, magnetic responsiveness is imbedded in the colloidosome, allowing for rapid enzyme recovery. As compared with biphasic and conventional w/o emulsion (enzyme in

droplets) catalysis, this novel PIB system shows superior catalytic efficiency. In addition, from materials to synthesis, the preparation of such proteinaceous colloidosomes is facile and in accordance with the concept of green and sustainable chemistry. Therefore, it is promising for more potential applications in food and bioengineering, as well as bio-materials.²



- 1) YX. Li, SJ. Gong, X. Guan, H. Jiang, SN. Tao, Y. Cheng, T. Ngai, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 2101568, 3835. 2) H. Jiang, XF. Hu, YX. Li, Y. Cheng, T. Ngai, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 12463.

Development of Immobilized Molecular Catalysts for CO₂ Transformation Reactions

(¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, ²National Institute for Materials Science (NIMS), ³Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo) ○Sangita Karanjit,¹ Emiko Tanaka,¹ Masaya kashihara,¹ Atsushi Nakayama,¹ Lok Kumar Shrestha,² Katsuhiko Ariga,^{2,3} Kosuke Namba¹

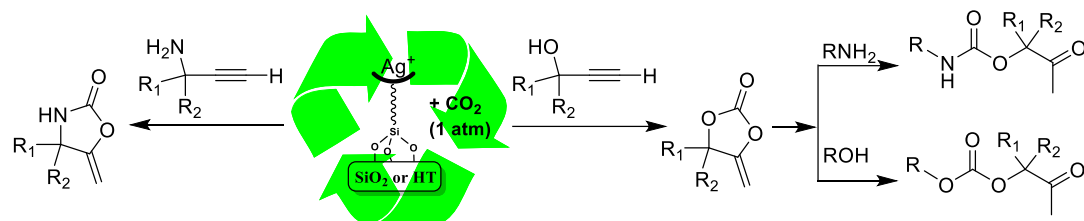
Keywords: heterogeneous catalyst, carbon dioxide conversion, Silver catalyst

CO₂ emission has been one of the greatest problems in recent years because it is the most important cause of global warming. Great efforts have been implemented for developing the strategies to reduce CO₂ levels in the atmosphere. Conversely, this gas has been regarded as a nontoxic, abundant, nonflammable, and renewable one-carbon (C1) feedstock for the synthesis of a variety of value-added chemicals. On this aspect, chemical fixation is one of the attractive and effective way to utilize CO₂, however, only small amount of such an abundant material is utilized for its conversion into various value-added products through chemical synthesis because of its high thermodynamic stability and kinetic inertness.

There have been numerous advances on the metal-catalyzed synthesis of various organic compounds utilizing CO₂ as a C1 source where major challenges have been faced for designing, evaluating and finding more efficient catalyst for the chemical transformation of CO₂. The reactions of CO₂ with unsaturated alcohols and amines to afford carbonates and carbamates through carboxylative cyclization process is a promising green route to convert CO₂. These compounds have wide range of application in organic synthesis for being important building blocks and potential biological activity. Silver has the potential to activate alkynes and has been extensively studied for chemical transformation of CO₂. Most of the studies have concentrated on homogeneous catalysis using relatively large amounts of Ag based catalysts¹. Compared to homogeneous systems, heterogeneous system is advantageous for development of green and sustainable society in terms of good activity and reusability. To date, very few heterogeneous catalysts for this transformation including Copper and Silver are reported. In this context, solid immobilized molecular catalysts with ligands supported on silica, metal oxide and polymers by covalent grafting could be an ideal choice

The solid materials such as Hydrotalcite (HT) and silica (SiO₂) are applied extensively in catalysis. The presence of hydroxyl groups makes them an active support for immobilization of various transition metals. The immobilization of catalyst on solid supports not only transfers the catalytic property of homogeneous catalyst to a heterogeneous catalyst, combining the advantages of both homogeneous and heterogeneous catalyst, but also is an important requirement of chemical industry for the ease of separation and recovery of a catalyst from the reaction mixture. Alkoxysilane linkage is one of the

easiest ways to link homogeneous or heterogonous catalyst on solid surface. Herein, we carry out the CO₂ transformation reactions with propargyl alcohols and amines using heterogeneous Silver catalyst on functionalized HT and silica. The active catalysts were synthesized or generated in situ which carry out the reaction under mild condition with good activity and reusability. The catalysts prepared were quite stable, versatile and could be stored without the need of protective atmosphere.



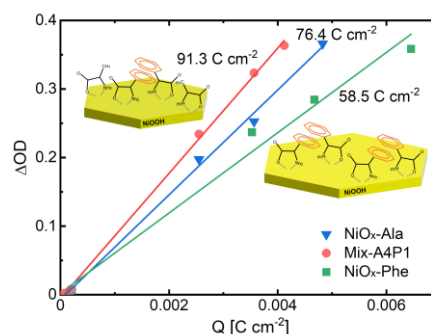
1) S. Kikuchi, S. Yoshida, Y. Sugawara, W. Yamada, H.-M. Cheng, K. Fukui, K. Sekine, I. Iwakura, T. Ikeno, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84, 698–717.

Deposition of Nanostructured Nickel Oxides by Amino Acid Chelated Complexes: Benefits of Mixed Side Chains on the Formation of Nanostructures for Energy-efficient Electrochromic Windows

(Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Science) ○KeHsuan Wang, Takeshi Kawai,

Keywords: Electrochromic metal oxides; X-ray absorption fine structure; Methyl side chain; Aromatic side chain; Energy-saving material

To accomplish specific climate control tasks in buildings, electrochromic (EC) windows must exhibit acceptable levels in specific performance indicators. Nickel oxide (NiO_x) has shown promise for use as switchable glazing in EC windows. However, the poor optical memory and cycling stability of NiO_x limited its commercial exploitation. Here, we present a strategy for electrodepositing a nanostructured EC NiO_x by controlled release of Ni(II) ions from L-alanine and phenylalanine ligands. Our main finding was that the sample deposited from rapid release of Ni(II) ions from L-alanine ligands had a relatively smooth surface morphology consisting of closely packed nanodeposits. This structure yielded great improvements in the cycling stability and coloration efficiency (CE). By contrast, the slow release of Ni(II) ions from phenylalanine ligands resulted in the formation of conglomerated island structures, which caused a low CE and poor cycling stability. However, the bulky aromatic side chains on phenylalanine could passivate the sample surface, thereby improving its optical memory. The aromatic side chains also contributed to the charge transfer between the solid-liquid interface of the sample. Critically, samples prepared from the mixed L-alanine and phenylalanine complexes showed greatly improved EC performance without compromising its superior optical memory and rapid charge transfer characteristics. We believe that this manuscript is suitable for publication by your journal because it provides new insights for the preparation of energy-saving EC oxide nanostructures via amino acid complexes, where the compositions and morphologies have the potential to be further developed.



1) Wang et al, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 568, 150914. 2) Wang et al, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3,

Development of new synthetic methodologies for metal nanoparticle/MOF composites

(Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University) ○Yohei Takashima

Keywords: Metal-Organic Framework; Metal Nanoparticle; Palladium; Silver

Metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) are new types of porous materials composed of metal ions and organic ligands. Unlike to conventional porous materials such as zeolite and mesoporous silica, their porous properties can be more easily designed by judicious choice of metal ions and organic linkers¹. Until now, countless numbers of MOFs have been synthesized as host materials not only for gas molecules² but also for other bigger compounds such as organic dyes³, polymers⁴, metal nanoparticles⁵ and so on to obtain functional composites.

Among various kinds of composites with MOFs, the hybrids with metal nanoparticles have attracted great attention over the years because of their high catalytic activities or unique plasmonic properties. Typically, metal NPs were synthesized by the reduction of metal NP precursors inside MOF pores with H₂ gas or NaBH₄ aqueous solution. Especially, gas phase reduction is advantageous from the point of homogeneity; the gas would easily spread over the MOF pores for the following reduction. Actually, many kinds of metal NPs-MOF hybrids have been synthesized with H₂ gas⁶. However, precise or perfect control of metal nanoparticle generation inside MOFs are still not easy.

In this presentation, I would introduce our recent examples⁷ aiming for the precise control of metal nanoparticle generation inside MOFs. Their syntheses and functionalities would be discussed in detail.



1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334. 2) M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8227. 3) R. W. Larsen, L. Wojtas, J. Perman, R. L. Musselman, M. J. Zaworotko, C. M. Vetromile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10356. 4) T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 3108. 5) Q.-L. Zhu and Q. Xu, *Chem*, **2016**, *1*, 220. 6) Y. Huang, Z. Lin, R. Cao, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12706. 7) Y. Takashima, Y. Sato, T. Tsuruoka and K. Akamatsu, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 17169; Y. Takashima, Y. Sato, N. Kubo, T. Tsuruoka and K. Akamatsu, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 244.

Symposium | Special Program | Creation of Functional Materials Based on Coordination Templatology

[B103-2am] Creation of Functional Materials Based on Coordination Templatology

Chair, Symposium organizer: Hitoshi Miyasaka, Tetsuro Murahashi

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-2am-01] Fabrication of Functional Polymers Based on Coordination Templatology

○Takashi Uemura¹ (1. The University of Tokyo)

9:05 AM - 9:35 AM

[B103-2am-02] Development of Coordination Nanospaces for Molecular Recognition Tools

○Michito YOSHIKAWA¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Inst. of Tech.)

9:35 AM - 10:05 AM

[B103-2am-03] Template effects of huge colloidal lattices in water

○Yasuhiro Ishida¹ (1. RIKEN)

10:05 AM - 10:35 AM

[B103-2am-04] Highly functional carbon materials based on templatology

○Hiroto Nishihara¹ (1. Tohoku Univ.)

10:35 AM - 11:05 AM

[B103-2am-05] Toward templatology of photo-excited triplet state

○Nobuhiro Yanai^{1,2} (1. Kyushu Univ., 2. JST-PRESTO)

11:05 AM - 11:35 AM

配位テンプレートロジーによる機能性高分子の創出

(東大院工¹) ○植村 卓史¹

Fabrication of Functional Polymers Based on Coordination Templatology

(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Takashi Uemura¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands have been extensively studied. The characteristic features of MOFs are highly regular channel structures with controllable pore sizes approximating molecular dimensions and designable surface functionality. Use of their regulated and tunable channels as hierarchical templates can allow multi-level controls of resulting polymers via in-situ polymerization or polymer separation.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Polymer

近年、金属イオンと有機配位子との自己集合によって得られる多孔性金属錯体 (Metal-organic framework: MOF) が注目を集めている。MOF は配位子と金属イオンの無限の組み合わせが存在することから、構成単位を合理的に設計することで、骨格内の細孔構造における次元性やサイズ制御だけではなく、空間形状の制御や官能基の導入まで可能になる。我々はこのような MOF ナノ空間の特徴を捉え、超階層的に機能する多重テンプレートとして利用することで、その空間情報を精細に解説・転写する化学システムを開拓している。ここでは機能性高分子創製の間として活用することで、従来法では不可能な高分子の合成や分離ができることについて述べる¹⁾。

【MOF のナノ空間を鋳型とした高分子合成】

MOF のマイクロ孔を高分子合成の間として利用すれば、得られる高分子の反応位置、立体規則性、分子量などの一次構造の精密制御が可能になる (図 1)。例えば、一次元のナノ空間内でビニルモノマーのラジカル重合を行うと、狭いナノ空間中で成長ラジカルが効果的に保護されるため、リビング重合的に進行していることが明らかになった^{2a)}。得られた高分子の一次構造は、空間のサイズや形状、表面状態に応じて変化し、高イソタクチック高分子の合成やキラル高分子の合成も可能にした^{2b,c)}。最近では、MOF 空間内で共重合を行うと、通常では達成できない組成・定序性を持った共重合体が得られることも明らかになった^{2d)}。

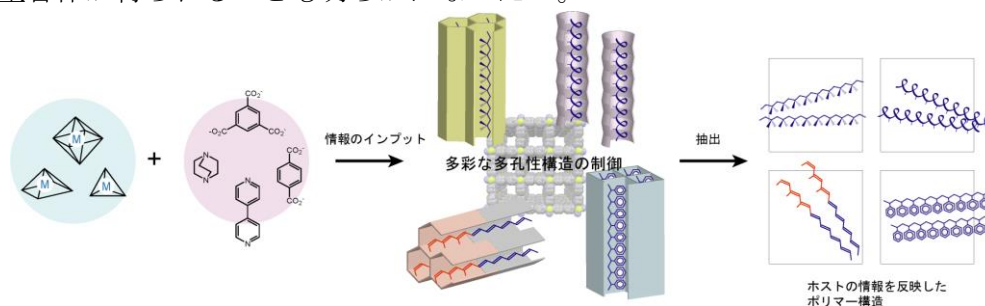


Figure 1. Controlled polymerization using MOF templates.

MOF を鋳型とすることで、高分子の集積状態を制御することも可能になる³⁾。例えば、MOF の骨格内で架橋重合を施すことで、鎖の配向が完全に一方向に完全に制御された高分子集積体や、単一モノマー分子の厚みしか持たない二次元超薄膜高分子の開発に成功した^{3a,b)}。MOF の細孔内に異種高分子を取り込み、その鋳型を除去するという非平衡的なアプローチにより、種々の非相溶性高分子を分子レベルで混合できることを初めて実証した^{3c)}。

【MOF を利用した高分子の精密分離】

モノマーが無数につながった高分子は多種多彩な構造を持つ。単一モノマーのみの重合体であったとしても、生成高分子の分子量には分布が生じ、複数のモノマーを使用した場合はシーケンスの乱れが出る。反応位置および立体規則性の制御も困難なことが多く、日常的に使用されている高分子材料は、様々な高分子鎖が混じった混合物となっている。言うまでもなく、高分子の構造がその物性を決定するので、欲しい高分子のみを取り出し、分離精製を行うことは学術的・産業的にも非常に重要な課題となっている。我々は MOF の規則性細孔を用いることで、高分子鎖における末端 1 ユニットの違いを厳密に見極め、精密に分離することを可能にした^{4a,b)}。MOF の細孔サイズや形状、柔軟性などを設計することで、構造の違いがほとんどない高分子混合物を高純度に精製する手法を開発し、これまでの常識では成しえない分離技術を開拓した (図 2)^{4c,d)}。

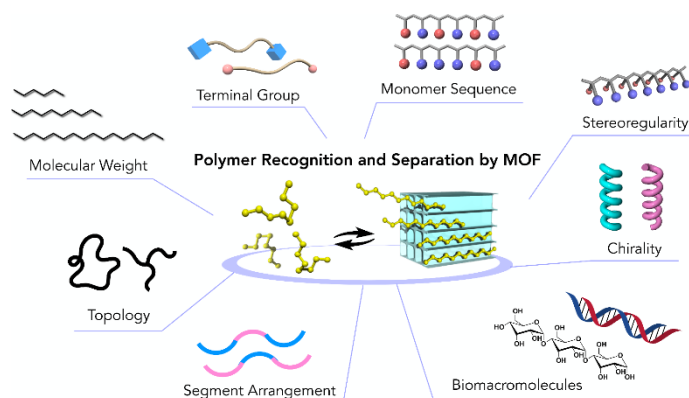


Figure 2. Polymer Recognition and Separation Using MOFs

References

- (1) (a) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1228 (2009). (b) T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3108 (2017). (c) S. Mochizuki, T. Kitao, T. Uemura, *Chem. Commun.* **54**, 11843, (2018). (d) N. Hosono, T. Uemura, *Matter* **3**, 652, (2020).
- (2) (a) T. Uemura, *et al.*, *Chem. Commun.* 5968 (2005). (b) T. Uemura, Y. Ono, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4917 (2010). (c) T. Kitao, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19565 (2019). (d) S. Mochizuki *et al.*, *Nature Commun.*, **9**, 329 (2018).
- (3) (a) G. Distefano, *et al.*, *Nature Chem.* **5**, 335 (2013). (b) N. Hosono, S. Mochizuki, Y. Hayashi, T. Uemura, *Nature Commun.* **11**, 3573 (2020). (c) T. Uemura, *et al.*, *Nature Commun.* **6**, 7473 (2015).
- (4) (a) B. Le Ouay, *et al.*, *Nature Commun.* **9**, 3635 (2018). (b) N. Mizutani, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701 (2020). (c) N. Oe, N. Hosono, T. Uemura, *Chem. Sci.* **12**, 12576 (2021). (d) T. Sawayama, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 11830 (2021).

配位空間をテンプレートとした分子捕捉技術の開発

(東工大 化生研) ○吉沢道人

Development of Coordination Nanospaces for Molecular Recognition Tools

(Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech) ○Michito Yoshizawa

Abstract: The coordination bond is a useful chemical tool for the facile preparation of three-dimensional nanostructures. There have been numerous reports on coordination-driven capsules and cages with organic ligands consisting of small aromatic rings (e.g., benzene and naphthalene) and/or wire-like spacers (e.g., acetylene and amide). However, coordination nanostructures bearing ligands with large polyaromatic panels remained uncommon until around 2010. Thus, we envisioned that the successful development of coordination-based capsules and cages comprising polyaromatic frameworks would engender unique host abilities, toward not only synthetic molecules but also biomolecules, in a new class of the coordination nanospaces. Here we report on our recent investigation into the syntheses and host functions (e.g., molecular recognition ability) of coordination nanostructures with well-defined cavities surrounded by multiple polyaromatic panels.

Keywords: Coordination bond; Nanospace; Molecular recognition; Template

配位結合は、金属イオンと有機配位子から様々な形や大きさの三次元構造体を簡便に作製できる便利なツールである。とりわけ、数ナノメートルサイズのカプセル型やケージ型構造体の合成では、空間の周囲で複数の分子パーツを多点で連結する必要があるため、不可逆な共有結合や溶媒効果を受け易い水素結合や π - π 相互作用などと比較して、配位結合はより有効に機能する。

私達の研究グループでは、シンプルな M_2L_4 や M_2L_2 組成 (M: 金属イオン, L: 有機配位子) の三次元構造体に着目して、それらの骨格に比較的大きな「芳香環パネル」を組み込むことで、新しいタイプの配位空間となる『芳香環空間』を作製してきた^[1,2]。実際に、アントラセンパネルを組み込んだ M_2L_4 組成の芳香環カプセルやケージ、2つのカプセルを連結した芳香環ダブルカプセルなどの構築を達成した (図1)。同様の M_2L_4 組成で、他の芳香環パネル (アクリジニウムやジヒドロフェナジン、ナフタレンなど) を活用した芳香環カプセルも作製できる。さらに、適度な剛直性と柔軟性を併せ持つ、これらの芳香環空間をテンプレート (= 鋳型) として利用することで、大小様々な合成分子や生体分子を効率的にかつ選択的に捕捉できることを見出した。その鍵は、疎水効果や CH- π / π - π 相互作用、水素結合などが空間内で多点に働くことに起因する。これらの特異な分子捕捉能は、芳香環パネルを含まない既報の配位空間や配位結合以外からなる合成空間では達成できていない。本発表では、「配位空間」と「芳香環パネル」のハイブリッドに着目した私達の研究戦略と展開を紹介する^[3-11]。

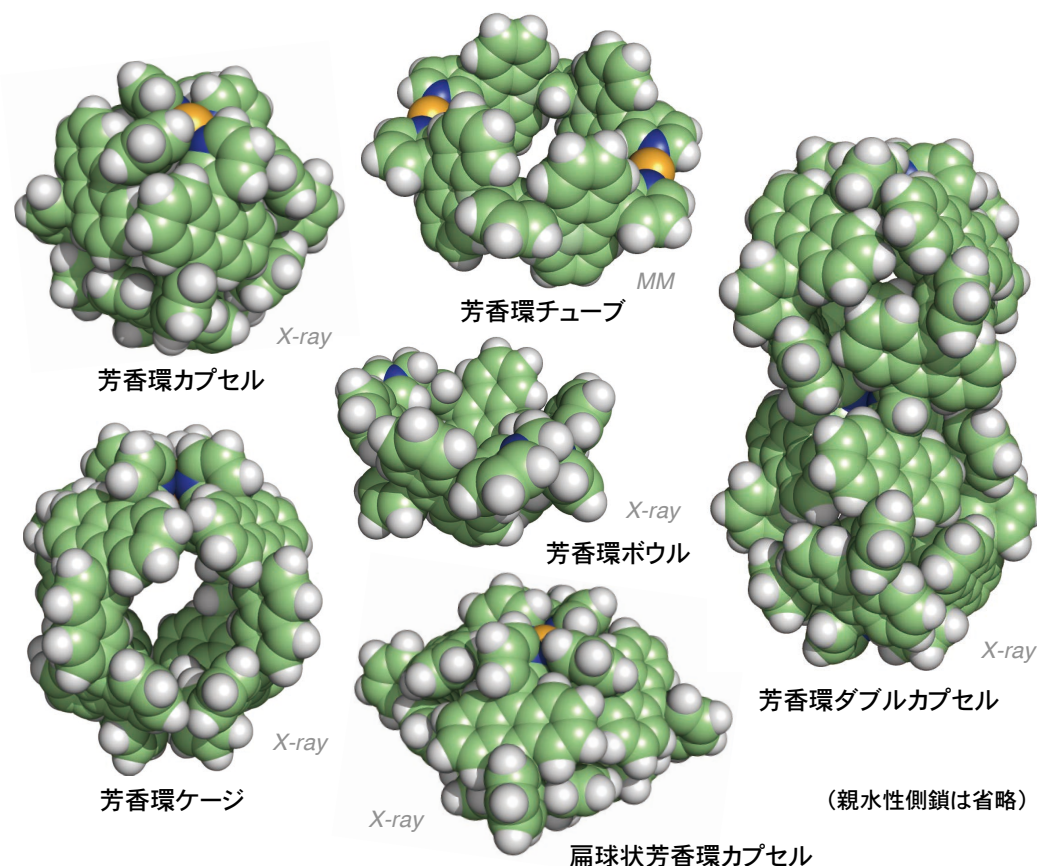


図1 芳香環空間を有する様々な三次元構造体

References: [1] N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438–11441. [2] M. Yoshizawa, L. Catti, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404. [3] M. Yamashina, T. Tsutsui, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav3179. [4] K. Matsumoto, S. Kusaba, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, K. Aritani, M. Haga, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8463–8467. [5] K. Niki, T. Tsutsui, M. Yamashina, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10489–10492. [6] H. Dobashi, L. Catti, Y. Tanaka, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11881–11885. [7] N. Kishida, K. Matsumoto, Y. Tanaka, M. Akita, H. Sakurai, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9599–9603. [8] T. Tsutsui, L. Catti, K. Yoza, M. Yoshizawa, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8145–8150. [9] R. Sumida, Y. Tanaka, K. Niki, Y. Sei, S. Toyota, M. Yoshizawa, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9946–9951. [10] Y. Katagiri, Y. Tsuchida, Y. Matsuo, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21492–21496. [11] M. Yuasa, R. Sumida, Y. Tanaka, M. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, in press.

コロイドが水中につくる巨大格子のテンプレート機能

(理研) 石田 康博

Template Effects of Huge Colloidal Lattices in Water

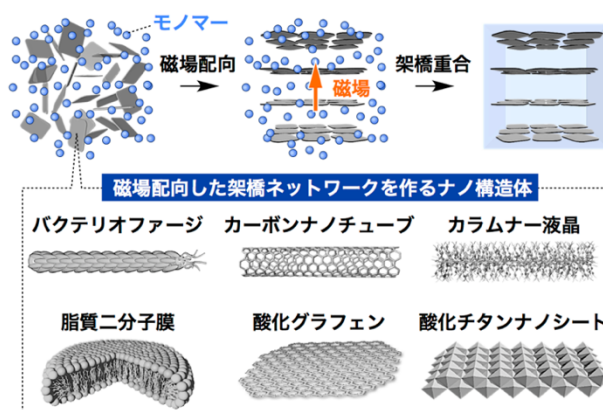
(RIKEN) Yasuhiro Ishida

We have been studying huge lattice structures formed by various colloids dispersed in water, which are magnetically oriented over a macroscopic size scale. In the lattices, colloidal particles strongly interfere with each other via van der Waals attraction and electrostatic repulsion, so that the whole system behaves like a huge single crystal. In this talk, unique structures and functions of such lattices will be discussed.

Keywords : Colloids; Anisotropy; Alignment; Periodic Structures; Template Effects

軽量・柔軟で生体に似た「ソフトマテリアル」が、各方面から注目を集め、様々な材料が開発されている。が、今日の人工ソフトマテリアルは、果たして本当に生体に似ているのだろうか？ 改めて見比べると、「構造の異方性」において、両者が決定的に異なることに気づく。殆どの人工ソフトマテリアルは等方的である一方、多くの生体組織は巨視的に異方的である。筋肉・骨・神経に代表されるように、異方構造はしばしば驚異の機能の根源となる。コロイド状の構成ユニットの異方的物性を、相殺せず集積できるからである。言い換えると、全ての構成ユニットが一軸配向した「巨大単結晶」のような構造こそ、人工ソフトマテリアルが次に目指すべき目標である。

我々のグループでは、水中に分散したナノ構造体を強磁場で一軸配向させた後、この構造を鋳型として物理固定・化学固定することにより、異方構造をもつソフトマテリアルを開発してきた。得られたソフトマテリアルの内部では、ナノ構造体の相互干渉が最大化され、巨大な格子構造を自発的に形成される結果、この構造を反映した特異な機能が発現される¹⁻¹⁴⁾。本講演では、着想に至る経緯とともに、最近の成果について紹介する。



1) *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2462.

3) *Nature* **2015**, 517, 68.

5) *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8418.

7) *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12559.

9) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12508.

11) *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17807.

13) *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16356.

2) *ACS Nano* **2014**, 8, 4640.

4) *Nat. Mater.* **2015**, 14, 1002–1007.

6) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13284.

8) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2532.

9) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15772.

12) *Nat. Commun.* **2020**, 11, 2311.

14) *Nat. Commun.* **2021**, 12, 6771.

テンプレートロジーに基づく高機能カーボン材料

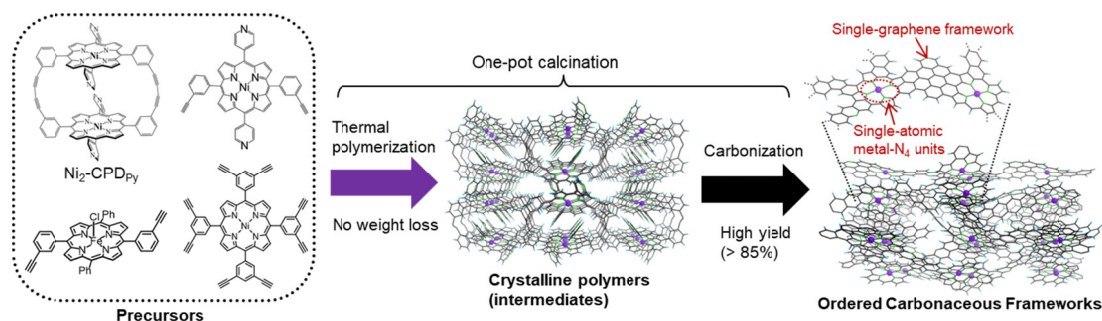
(東北大 AIMR) ○西原 洋知

Highly functional carbon materials based on templatology (*Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University*) ○Hiroto Nishihara

It is possible to synthesize three-dimensionally tailored carbon materials which are replicated from template substances such as zeolites and organic micelles. While such conventional template method focuses simply on the nanostructure replication, our group extends the concept to the replication including not only nanostructures but also molecular-level information, for example molecular-structure replication of organic crystals, and replication of graphene-growth sites on inorganic nanoparticles. This lecture will focus on the highly functional carbon materials synthesized by such a new methodology, namely "templatology". The bottom Figure shows an example of the synthesis scheme for ordered carbonaceous framework (OCF) via carbonization of porphyrins. While it has been difficult to control pyrolysis of organic substances as well as the formation reactions of carbonaceous matters, we have demonstrated that a proper molecular design enables the formation of crystalline OCFs which inherit the structural information of parent molecular crystals.¹⁾

Keywords : Graphene; Porous Carbons; Ordered Carbonaceous Frameworks; Catalysis; Batteries

ゼオライトや有機ミセルといったナノ構造体をテンプレートにすれば、これらの構造が転写された 3 次元のナノカーボン構造体を合成できる。「構造転写」に注目した従来のテンプレート法に対し、我々のグループでは、有機結晶の分子レベルの構造情報の転写、無機ナノ粒子のグラフェン成長起点の情報の転写など、より高度な情報の転写を含む操作を「テンプレートロジー」と位置づけ、高機能カーボン材料の合成に取り組んでいる。例として、ポルフィリン類の焼成による規則性炭素化物構造体 (ordered carbonaceous framework; OCF) の調製スキームを下図に示す。焼成に伴う有機物の分解と炭素質固体生成反応の緻密な制御は従来困難であったが、適切な分子設計を行えば分子性結晶の構造情報を引き継いだ結晶性 OCF の調製が可能となる。¹⁾



1) H. Nishihara *et al.*, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 109; H. Nishihara *et al.*, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 619; F. Shixin *et al.*, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 5866; K. Chida *et al.*, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6007.

光励起三重項のテンプレートロジーに向けて

(九大院工¹・JST さきがけ²) ○楊井 伸浩^{1,2}

Toward templatology of photo-excited triplet state (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²JST-PRESTO) ○Nobuhiro Yanai^{1,2}

Photo-excited triplet state of organic molecules has interesting features such as a long excitation lifetime of about milliseconds and a large electron spin polarization at room temperature. Taking advantage of these features, it is expected to create functions that can be achieved only with molecular excited triplet. In this talk, I will introduce recent topics of triplet-based functions including photon upconversion, which is a wavelength conversion from low energy light to higher energy light, and nuclear hyperpolarization, which improves the sensitivity of NMR and MRI. I will also discuss the possibility that structural control by templatology can bring about further control of the triplet functions.

Keywords : Photo-excited triplet; Photon upconversion; Hyperpolarization; Templatology

有機分子の光励起三重項はミリ秒程度の長い励起寿命を有し、また室温で偏極した電子スピンを生成するという興味深い特徴がある。これらの特徴を生かし、「分子」の「励起三重項」だからこそ達成できる機能の創出が期待されている。本講演においては励起三重項が発現する多彩な機能の中でも、低エネルギー光から高エネルギー光への波長変換であるフォトン・アップコンバージョンや、核磁気共鳴分光法 (NMR) や磁気共鳴画像法 (MRI) の感度を向上させる超核偏極について最近のトピックスを紹介した上で、テンプレートロジーによる構造制御が励起三重項の機能制御にもたらす可能性について議論したい。

フォトン・アップコンバージョンとは長波長光を短波長光へと変換する現象であり、低エネルギー光の利用により様々な創エネルギー技術を高効率化し、また生体透過性の高い近赤外光を体内で可視光に変換する光源として期待されている。一般的な三重項-三重項消滅機構に基づくアップコンバージョン (TTA-UC) のメカニズムを Fig. 1 に示す。ドナーが光を吸収し、励起一重項状態 (S_1) からの系間交差 (ISC) により励起三重項状態 (T_1) を与える。その後、ドナーからアクセプターへの三重項エネルギー移動 (TET)

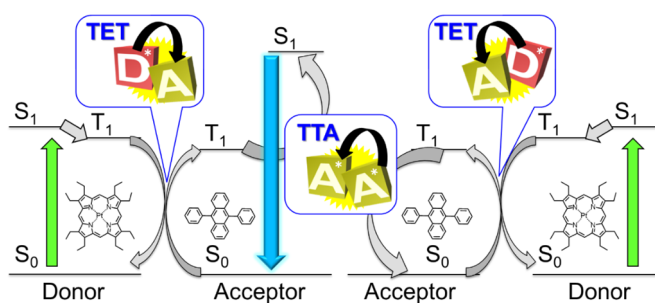


Fig. 1. Mechanism of TTA-UC.

により、アクセプターの三重項励起状態 (T_1) が生成する。2分子のアクセプター T_1 が拡散・衝突して TTA を起こすことにより、ドナー S_1 より高いエネルギーレベルのアクセプター S_1 が生成し、アップコンバージョン発光を発する。

最近の TTA とその逆過程であるシングレットフィッションの研究において、それ

らに共通する中間状態であるトリプレットペア状態に関する理解が深まったことにより、TTA-UCの理論上取り得る最大効率に関して見直しが行われている。従来は考慮されていなかった弱く交換相互作用するトリプレットペアの一重項状態と五重項状態の間の混合により、従来40%と考えられていたTTAによる S_1 の生成効率は66%まで向上しうることが示され、またTTAを起こす際の分子間配向の制御の重要性が指摘された²⁾。

室温における核スピンの偏極率が低いため、NMRやMRIの感度は非常に低い。この問題を解決する方法として、より大きな電子スピンの偏極を核スピンへと移行する動的核偏極法(DNP)がある。中でも励起三重項電子を偏極源として用いるtriplet-DNPは、室温付近でNMRやMRIを高感度化できるとして注目を集めている。

Fig. 2にtriplet-DNPの機構を示す³⁾。ペンタセンなどの偏極源分子が光励起された後、系間交差により偏極した励起三重項を生成する。マイクロ波の照射により三重項電子スピンから核スピンへと偏極を移行し、核スピンは系中を拡散していく。この一連のプロセスを繰り返すことで、核スピンの偏極が系中に蓄積される。

しかし、従来のtriplet-DNPの対象は主に密な有機結晶に限られ、高感度化したい生体分子を取り込むことが難しかった。そこでtriplet-DNP分野に材料化学を導入することにより、ターゲット分子への偏極移行を可能にする表面積の大きなナノ材料や、生体分子との親和性の高い水溶性偏極源の開発を行ってきた³⁾。例えば我々は最近、多孔性金属錯体(MOF)中に取り込んだゲスト分子のNMR信号強度を室温でtriplet-DNPにより増強することに初めて成功した。MOFが結晶構造を柔軟に変化させてゲスト分子である抗がん剤のフルオロウラシルにフィットすることで、室温であるにも関わらずフルオロウラシルの動きを固定出来、triplet-DNPとcross polarizationによってフルオロウラシルの ^{19}F 核NMR信号の増強を達成した⁴⁾。

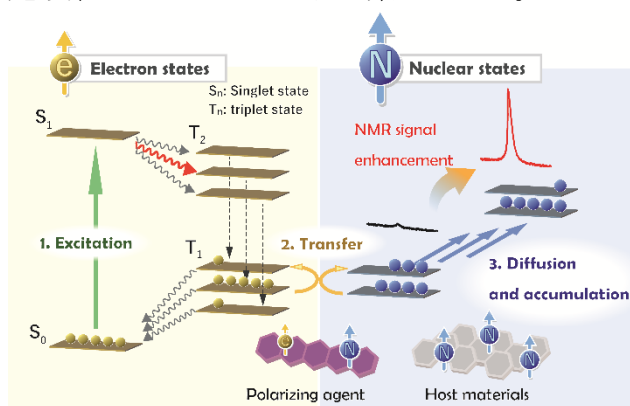


Fig. 2. Mechanism of triplet-DNP. Adapted with permission from ref. 3. Copyrights 2020 Royal Society of Chemistry.

1) N. Yanai, N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2487–2495.

2) D. G. Bossanyi, Y. Sasaki, S. Wang, D. Chekulaev, N. Kimizuka, N. Yanai, J. Clark, *JACS Au* **2021**, *1*, 2188–2201.

3) K. Nishimura, H. Kouno, Y. Kawashima, K. Orihashi, S. Fujiwara, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Kimizuka and N. Yanai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7217–7232.

4) S. Fujiwara, N. Matsumoto, K. Nishimura, N. Kimizuka, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Yanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, DOI: 10.1002/anie.202115792.

[B103-3pm] Frontier in photochemistry: manipulation of charge-transfer states

Chair, Symposium organizer: Yutaka Ie, Akinori Saeki, Hiroko Yamada

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B103 (Online Meeting)

[B103-3pm-01] Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States

○Hiroshi Imahori¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[B103-3pm-02] Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells

○Hideo Ohkita¹ (1. Kyoto University)

1:30 PM - 1:50 PM

[B103-3pm-03] Grasping motions of spins in charge-transfer states

○Yasuhiro Kobori¹ (1. Kobe University)

1:50 PM - 2:15 PM

[B103-3pm-04] Development of Luminescent Organic Molecules Based on Diverse Charge Transfer States Synergistically Generated from Molecular Shape and Elemental Property

○Youhei Takeda¹ (1. Osaka University)

2:15 PM - 2:35 PM

[B103-3pm-05] Artificial photosynthesis utilizing photosensitizers for hydrogen and hydrogen peroxide production

○Yusuke Yamada¹ (1. Osaka City Univ.)

2:35 PM - 2:55 PM

[B103-3pm-06] Cancer theranostic using optical functions of photosynthetic bacteria

○Eijiro Miyako¹ (1. JAIST)

2:55 PM - 3:15 PM

[B103-3pm-07] Material design and precise analysis for realization of excellent organic light-emitting diodes

○Hironori Kaji¹ (1. Kyoto Univ.)

3:15 PM - 3:40 PM

励起、電荷移動、電荷分離状態を操る分子工学

(京大院工¹・京大アイセムス²) ○今堀 博^{1,2}

Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*WPI-iCeMS, Kyoto University*)
○Hiroshi Imahori^{1,2}

In recent years, the importance of dynamic fluctuations and vibrations in molecular donor–acceptor systems involved in the excited-state generation, charge separation, and charge dissociation has gradually been revealed. Accordingly, by focusing on these dynamic effects on behavior of electrons and spins associated with atomic nucleus and their collective movements and introducing them into molecular design, we will be able to open up a new molecular science and creative innovation. On the basis of the progress on the charge-transfer photochemistry of porphyrin–fullerene linked systems as well as related donor–acceptor ones, we have launched a transformative research project, “Dynamic Exciton: Emerging Science and Innovation” where charge-transfer states are manipulated elaborately for energy conversion such as high-performance organic photovoltaics and organic light-emitting diodes.

Keywords : *Excited State; Charge-Transfer State; Charge-Separated State; Photochemistry; Organic Photovoltaics*

演者は過去20年以上に渡って、ポルフィリン・フラレーン連結系の光化学に携わってきた。フラレーンが3次元的に閉じた球状のパイ系を有することに着目し、ポルフィリン・フラレーン連結系の光化学を開始した。その結果、ポルフィリンの励起一重項状態からフラレーンへ電子移動が起こること、従来のアクセプターを用いた場合よりも光電荷分離過程が加速され、電荷再結合過程が遅くなることを見出した。そして、この挙動がフラレーンの小さな再配列エネルギー(λ : 電子移動前後の構造変化及び周囲の環境変化に対応するエネルギー)に由来することを提案し、実験的に証明した¹⁻⁴⁾。光合成反応中心では、最終の電荷分離状態が秒レベルの寿命を有し、ほぼ100%の電荷分離効率で生成することが知られている。演者らはポルフィリン・フラレーンを含むドナー(D)・アクセプター(A)連結系において、多段階電子移動を精密に分子設計することで、この長寿命・高効率電荷分離を再現することに成功している¹⁻⁴⁾。これらの研究成果はマークス型電子移動を巧みに操った結果であり、現在も多段階電子移動を用いた一分子中の電荷分離寿命としては最長である。一方で、強いまたは中程度のD・A間電子的相互作用(electronic coupling (V))を示す系では、これらに当てはまらない実験結果も多数見出してきた^{5, 6)}。これらの系では電荷分離(CS)状態だけでなく、電荷移動(CT)状態(DからAに部分的に電荷移動し、かつD、Aの局所励起状態の性質を有している)が頻繁に現れる。演者らは以上を背景に2020年度から、学術変革領域研究A「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」に領域代表者として携わっている。

光電荷分離においてCT状態は電荷分離効率・寿命に大きな影響を与える一方で、CT状態を自在に操ることができれば、有機太陽電池(OPV)、有機発光素子(EL)などの多様な機能開拓・向上にもつながると予測される。例えば、OPVではD/A界面でのCTにより、ドナーまたはアクセプターの励起1重項状態のエネルギーからCTに必要なエネルギー分(エネルギーオフセット)を失う。無機太陽電池と比較して、OPVではこれに対応する電圧損失が大きいことが知られている。さらに振動緩和の無輻射過程に

よる電圧損失が起こるが、OPVでは、これも大きな電圧損失を生み出す。以上の解決策として、CT状態の操作が挙げられる。すなわち、CT状態のエネルギーを上げてやれば、エネルギーオフセットは小さくなり、同時にエネルギーギャップ則、あるいはマーカスの逆転領域の関係から無輻射過程に由来する電荷再結合を抑制できるはずである。実際に、無輻射失活過程由来の電圧損失はこのエネルギーオフセットが小さくなると減少する傾向にあることが知られている。これはエネルギーオフセットが小さくなると、励起状態とCT状態が近接し、相互作用による混合が起こるためと説明されている。発光性の励起状態の寄与でCT状態の発光性が高まり、無輻射過程による電荷再結合が抑制され、結果として電圧損失が小さくなる。演者らもアクセプター分子の励起状態の長寿命化でこの問題に取り組んでいる⁷⁾。

有機 EL においても、CT 状態操作の重要性が認識されている。例えば、熱活性化遅延蛍光(TADF)分子では励起三重項状態から励起一重項状態への高速逆系間交差を実現することで、発光特性を高めている。上記の TADF は電荷分離過程と逆向きであるが、CT 性状態を介した類似の変換過程とみなせる。原子核の運動(回転、振動、揺らぎ)やそれらの集団運動(特に、エンタルピー効果)と電子とスピンの振る舞いととの時間発展的な相互作用(これを「動的」効果とする)を導入することで、励起状態、CT 状態、CS 状態(これらの状態のホール・電子対に着目し、統合的総称して、「エキシトン」と定義する)を相互に自在に操れば、さらなる高機能化が期待できる。これらを背景に演者、小堀、梶が中心となって発足させた学術変革領域研究 A では、各学術分野で別々に発展してきた「エキシトン」を統合的、包括的に扱い、さらに時間発展的に働く「動的」要素を加えた「動的エキシトン」を提案している⁸⁾。すなわち、動的エキシトンを取り入れた光化学の学理を再構築し、動的要素に着目した学術変革を達成することで、有機化学、物理化学、分子科学、材料科学、生命科学、光化学の領域で新たな領域を切り開き、さらに、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料などの多様な光機能開拓の実現を目指している。本講演では、「動的エキシトン」に関連した代表的な例のいくつかを紹介する予定である。

- 1) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11771 (1996).
- 2) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000).
- 3) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607-2617 (2001).
- 4) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
- 5) T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, and H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 629 (2016).
- 6) T. Miura, R. Tao, S. Shibata, T. Umeyama, T. Tachikawa, H. Imahori, and Y. Kobori, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5879 (2016).
- 7) T. Umeyama, K. Igarashi, D. Sasada, Y. Tamai, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, H. Ohkita, and H. Imahori, *Chem. Sci.*, **11**, 3250 (2020).
- 8) H. Imahori, Y. Kobori, and H. Kaji, *Acc. Mater. Res.*, **2**, 501 (2021).

高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する電荷移動状態

(京大院工) 大北英生

Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hideo Ohkita

Charge transfer states formed at heterojunction interface in polymer solar cells are one of the most important transient intermediate species, which have a great impact on open-circuit voltage as well as photocurrent generation in the devices. Herein, I will share with you our recent study on the improvement in open-circuit voltage based on molecular design of conjugated polymers for controlling charge transfer state formed at heterojunction interface in polymer solar cells.

Keywords : Charge Transfer State; Heterojunction Interface; Polymer Solar Cell, Open-Circuit Voltage, Molecular Design

高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する電荷移動 (CT) 状態は、電荷生成ならびに電荷再結合の鍵となる過渡中間体であり、太陽電池素子の電流発生効率のみならず開放電圧 (V_{oc}) を決定づけている。本講演では、高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する CT 状態の電子状態を高分子側鎖の分子設計により制御することで、 V_{oc} の向上が実現可能であることを示す研究例¹⁾を紹介する。

この研究で用いた二種類のドナー性の結晶性共役高分子 PTzBT の構造を図 1 に示す。アクセプターにはフラーレン誘導体の PCBM を用いた。二種の PTzBT の主鎖共役の分子構造はまったく同じであり、側鎖の構造のみ異なる。そのため PCBM とのブレンド膜の吸収スペクトルは両者ともほぼ同じ形状を示し顕著な違いは見

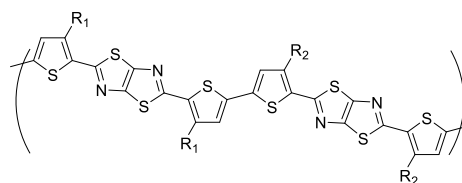


Fig. 1. Crystalline PTzBTs employed in this study: BOHD (R_1 = 2-butylloctyl (BO), R_2 = 2-hexyldodecyl (HD)) and 12OD (R_1 = dodecyl (12), R_2 = 2-octyldodecyl (OD)).

られない。また、枝分かれ構造の側鎖のみを有する BOHD と直鎖構造と枝分かれ構造の側鎖を両方有する 12OD では、後者の方がやや高い結晶性を示すものの結晶構造に差はみられない。PYS 測定により評価したブレンド膜のイオン化ポテンシャルも両者は一致しており、HOMO 準位は両者で同じであるといえる。

高分子太陽電池の V_{oc} は、一般にドナー性材料の HOMO 準位とアクセプター性材料の LUMO 準位の差と線形関係を示す。したがって、PTzBT のように HOMO 準位が同じドナー性共役高分子を用いて PCBM アクセプターとのブレンド膜を形成した高分子太陽電池ではほぼ同じ V_{oc} を示すと考えられる。しかし、興味深いことに BOHD/PCBM と 12OD/PCBM の V_{oc} はそれぞれ 0.89 V と 0.81 V であり 0.1 V 近い有意な差がみられることが尾坂らにより報告されている²⁾。

この V_{oc} の違いの起源を明らかにするためヘテロ接合界面に生成する CT 状態について詳しく検討した。まず、開放電圧を支配するヘテロ接合界面に形成する CT 状態

のエネルギー準位 (E_{CT}) を見積もるため V_{OC} の温度依存を測定した。擬フェルミ分裂モデルによると、 V_{OC} の 0 K における外挿値が E_{CT} (eV) に対応する。図 2 に示すように、両ブレンド素子の外挿値には明確な差があり、BOHD/PCBM の方が 70 mV 程度大きいことが分かった。この結果は、PYS 測定により見積もった HOMO 準位が等しいことと一見矛盾しているように見えるが、PYS 測定では膜表面の結晶性の高い領域を観測するために違いが出たと考えられる。すなわちヘテロ接合界面では CT 準位に違いがあることを示している。詳細は割愛するが、ブレンド膜中における PTzBT の HOMO 準位を CV 測定により評価すると、結晶相と非晶相に帰属される酸化波が観測される。結晶相に帰属される酸化電位は BOHD と 12OD に差はみられず PYS 測定の結果と一致した。一方、非晶相に帰属される酸化電位から見積もられる HOMO 準位は BOHD の方が 12OD よりも 80 meV 深く、 E_{CT} の差 70 mV とよい一致を示すことが分かった。したがって、 E_{CT} の違いはヘテロ接合界面における PTzBT 鎖の HOMO 準位の違いに起因すると考えられる。

非晶相における PTzBT 鎖の HOMO 準位の違いの起源を検討するために、モノマーモデル化合物に対して DFT 計算を行った。その結果、HOMO 準位は BOHD モデル化合物では -6.357 eV、12OD モデル化合物では -6.285 eV であり、BOHD の方がおよそ 70 meV 深く、 E_{CT} や CV の結果と一致することが分かった。この差の要因を主鎖共役構造の違いと側鎖効果の違いの観点から検討した結果、側鎖効果の影響が大きいことが分かった。図 3 に示すように、直鎖状側鎖の dodecyl 基ではチオフェン環の硫黄と相互作用するのに対して、枝分かれ側鎖の BO 基では嵩だかさにより同一平面をとることができず相互作用が見られない。この違いにより BOHD の HOMO が低下したと考えられる。以上の結果より、側鎖構造を適切に設計することにより高分子太陽電池のヘテロ接合界面に形成する CT 状態の準位を任意に制御できることを示している。

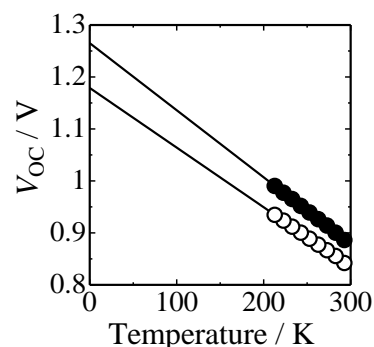


Fig. 2. Temperature dependence of V_{OC} in PTzBT/PCBM solar cells: BOHD (solid circles) and 12OD (open circles).

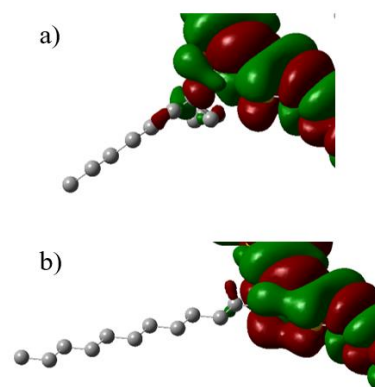


Fig. 3. Spatial distribution of HOMO in the optimized monomer model compounds for a) BO b) dodecyl side chains.

- 1) T. Fukuhara, K. Yamazaki, T. Hidani, M. Saito, Y. Tamai, I. Osaka, H. Ohkita, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 34357–34366.
- 2) I. Osaka, M. Saito, M. T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 331–338.

電荷移動によるスピンの動きを捉える

(神戸大分子フォト¹・神戸大院理²) ○小堀 康博^{1,2}

Grasping motions of spins in charge-transfer states (¹*Molecular Photoscience Research Center and* ²*Graduate School of Science, Kobe University, Yasuhiro Kobori* ^{1,2}

Elucidating donor-acceptor interactions in the field of photochemistry is one of the most important highlights for applications to the electronics and energy conversions and can be extended to resolve several medical issues like photodynamic therapy in view of the material science. “Dynamic exciton”, an umbrella term concept in photochemistry, plays an important role in several fields and is strongly related to nuclear motions, phonon modes and spin-orbit interactions in the photochemical phenomena.¹⁾ In this respect, we have developed a novel tool of the electron spin polarization imaging (ESPI) method that maps the transverse magnetization for all possible magnetic field directions to visualize molecular conformations of the transient states in a direct way using the nanosecond time-resolved electron paramagnetic resonance measurements.²⁾ We herein show examples of the “visualizations of motions of spins” by analyzing the ESPI mappings of the spins in the multiexcitons produced by the intramolecular singlet-fissions³⁾ and in inhomogeneous charge-separated states²⁾ in organic solar cell.

Keywords : Organic Solar Cell; Charge-transfer; Singlet Fission; EPR; 3D Visualization

光化学の根幹を司る有機分子系のドナー・アクセプター相互作用は、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料など現代社会において多様な貢献を期待されている。核や格子の運動、スピンと軌道の相互作用などの動的効果が時間発展的に働く「動的エキシトン」¹⁾の解明がこれら次世代光エネルギー変換材料の創成に向けた重要な鍵となる。我々は、核やスピンによる動的効果が、有機薄膜太陽電池などデバイス中の複雑・不均一系において発揮する様子を実時間と実空間の両領域で観測することを目指し、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法による計測から、一重項励起子分裂(シングレットフィッション:SF)や、光電荷分離過程で生成する中間体の立体構造や電子状態を、世界最高性能の極めて高い空間分解能(オングストローム領域)で三次元映像として表示する「ナノ秒時間分解電子スピン分極映像化(TR-ESPI)法」を開発してきた²⁾。この手法を用いた「スピンの動き」の観測より明らかになってきたSFによる高効率な三重項励起子対³⁾の生成や、有機薄膜における界面電荷解離過程²⁾に対する分子振動効果の詳細について紹介する。

- 1) H. Imahori, Y. Kobori, H. Kaji, Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton”. *Acc. Mat. Res.* **2021**, 2, 501-514.
- 2) Y. Kobori, T. Ako, S. Oyama, et al., Transient Electron Spin Polarization Imaging of Heterogeneous Charge-Separation Geometries at Bulk-Heterojunction Interfaces in Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 13472-13481.
- 3) T. Hasobe, S. Nakamura, N. V. Tkachenko, Y. Kobori, Molecular Design Strategy for High-Yield and Long-Lived Individual Doubled Triplet Excitons through Intramolecular Singlet Fission. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 390-400.

「分子の形」と「元素の性質」が織りなす多彩な電荷移動状態に基づく発光有機分子の創製

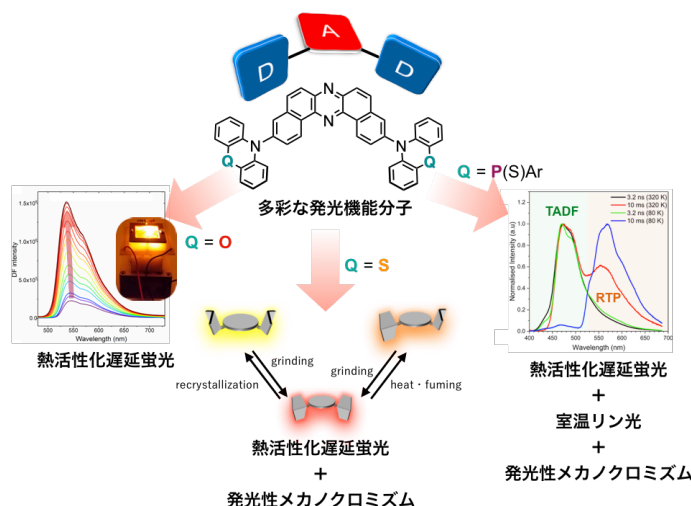
(阪大院工) ○武田 洋平

Development of Luminescent Organic Molecules Based on Diverse Charge Transfer States Synergistically Generated from Molecular Shape and Elemental Property (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Youhei Takeda

The exploration of new photo-functions through controlling charge-transfer excited states generating from electron donor-acceptor systems is an important research topic for the progress of photonics and materials chemistry fields. By synergistically utilizing "molecular shape (conformation)" and "elemental property" to design photofunctional molecules within our original twisted donor-acceptor-donor scaffold, we have succeeded in developing a variety of luminescent molecules such as stimuli-responsive thermally activated delayed fluorescence via charge-transfer states and so on.

Keywords : Charge-Transfer State; Donor-Acceptor; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Stimulus Responsiveness; Conformation

電子ドナー・アクセプター系から生じる電荷移動励起状態を制御し、新たな光機能を開拓することは、光・材料化学分野の発展に欠かせない重要課題である。我々は独自に開発した捻れ型ドナー・アクセプター・ドナー系において、「分子の形（配座）」と「元素の性質」を協奏的に分子設計に取り入れることで、電荷移動状態を経由する熱活性化遅延蛍光^{1,2)}に加えて刺激応答性を兼ね備えた熱活性化遅延蛍光³⁾および室温リン光分子⁴⁾をはじめとする多彩な発光分子の創出に成功した⁵⁻⁷⁾。



1) Data, P.; Takeda, Y. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 5739. 2) Data, P.; Takeda, Y.; Minakata, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1482. 3) Takeda, Y.; Data, P.; Minakata, S. et al. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2677. 4) Takeda, Y.; Data, P. et al. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6847. 5) Takeda, Y.; Albrecht, K.; Yamamoto, Y. et al. *Commun. Chem.* **2020**, 3, 118. 6) de Silva, P.; Takeda, Y.; Data, P. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 2899. 7) 総説 : Takeda, Y.; Data, P. et al. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8884.

光増感剤を用いた人工光合成反応：水素ならびに過酸化水素合成を中心に

(阪市大院工) ○山田 裕介

Artificial Photosynthesis Utilizing Photosensitizers for Hydrogen and Hydrogen Peroxide Production (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Yusuke Yamada

In order to realize a sustainable society, it is necessary to transform the conventional society structure that solely relies on fossil fuels into one that focuses on natural energy such as solar energy. However, sunlight intensity varies greatly with time and season so that energy leveling technology is required. From this viewpoint, artificial photosynthesis has been attracting much attention. This presentation will focus on the topics on hydrogen and hydrogen peroxide synthesis using artificial photosynthesis systems using photosensitizers.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Hydrogen Peroxide; Hydrogen; Photosensitizer

持続発展可能な社会を実現するためには、これまでの化石燃料に依存したエネルギー社会構造を光エネルギーなどの自然エネルギーを中心としたものへと変革する必要がある。しかしながら太陽光は時間や季節による変動が大きいので、エネルギー平準化の技術が必要である。そのような観点から光エネルギーを利用して燃料となる高エネルギー化学物質の合成を行う人工光合成研究が注目されている。可視光応答型の光触媒系を構築する手軽な方法は、光増感剤とともに適当な触媒を利用する方法である。本講演では、水素または過酸化水合成系において、光増感剤と触媒が相互作用するのに適した触媒構造ならびに複合化のための触媒調製手法について紹介する。

人工光合成反応において鍵となる反応の1つが、光触媒的な水の酸化反応である。この反応に対してよく用いられている光増感剤の1つに $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine)がある。これまで $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を増感剤、過硫酸イオンを電子アクセプターに用いた水の光酸化反応系において、水の酸化触媒としてコバルトイオンを含むシアノ架橋金属錯体($\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$)が高い活性を示すことが示されてきたが、その理由については明らかとなっていなかった。我々はその理由がシアノ架橋錯体が多くの欠陥を持つ多孔構造を持つため、通常の金属酸化物などの固体触媒では利用することができない表面下層に含まれるコバルトイオンも $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と接触でき、活性点として機能するためではないかと考えた (Fig. 1)¹⁾。この仮説を証明するためにコア-シェル構造を持つシアノ架橋錯体の利用を考えた。すなわち、活性がないナノ粒子コアの上に、コバルトイオンを含むシアノ架橋錯体のシェルを積層

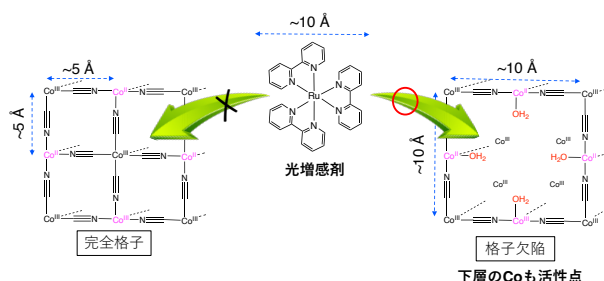


Fig. 1. The sizes of the photosensitizer and the window of defect sites in catalysts

させ、そのシェルの厚みが活性に及ぼす影響を調べた。その結果、シェルの厚みが 7 nm と単層よりもかなり厚くなるまで触媒活性は向上しつづけたことから、光増感剤が触媒表面の下層にまで入り込むことでみかけの触媒活性を向上させていることが明らかとなった。この結果は、触媒の構造によっては、光増感剤の大きさが触媒活性に影響を与えることを示している。

次に光増感剤と水素発生触媒を近接固定化する触媒調製法について紹介する。光触媒的な水分解を可能とするためには、光増感剤と水の酸化触媒に加えてプロトン還元触媒を組み合わせて利用する必要がある。しかしながら、溶液中でこれら 3 つの化学種を混合するだけでは、電子移動が効率よく進まないため反応が進行しない。従って、適当な固体担体の表面に、電子移動が可能な配置でこれらの 3 つの化学種を固定化する必要がある。まずはカチオン性の有機光増感剤 (2-フェニル-4-(1-ナフチル)-1-メチルキノリニウムイオン($\text{QuPh}^+\text{-NA}$)) をカチオン交換サイトを持つ多孔性シリカ-アルミナ上に固定化した ($\text{QuPh}^+\text{-NA/Al-MCM-41}$)²⁾。 $\text{QuPh}^+\text{-NA/Al-MCM-41}$ をシュウ酸などの適当な電子源と水素発生触媒の前駆体となる白金錯体を含む水溶液に分散させ、光照射を行ったところ、Al-MCM-41 上で光励起された $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ は電子源により還元され $\text{QuPh}^\bullet\text{-NA}$ となった後、白金錯体を還元して白金ナノ粒子を生じさせることがわかった。このような触媒調製手法を用いることで固体表面で $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ の近傍に水素発生触媒を固定化することが可能である。しかしながら、この方法では水の酸化触媒をさらに近接固定化させることが難しい。

そこで、新たな方法として光増感剤と触媒ナノ粒子を物理的に近接させるための方法を考えた。すなわち大きさが揃ったナノ粒子集合体の表面に光増感剤を固定化させた後、このナノ粒子と同じかそれより小さい大きさのナノ粒子触媒を混合し、集合化させる方法である(Fig. 2)³⁾。この方法を用いると光増感剤と複数の触媒ナノ粒子を近接させることが可能となる。

そこでシリカ-アルミナナノ粒子の表面にカチオン性の光増感剤を固定化した後、水素発生触媒である白金ナノ粒子ならびに水の酸化触媒である水酸化イリジウムナノ粒子を加えて集合化させた光触媒を調製した。この複合化触媒は、犠牲的な電子源あるいは酸化剤を共存させると光照射下で水素発生または酸素発生が可能であることが明らかとなった⁴⁾。

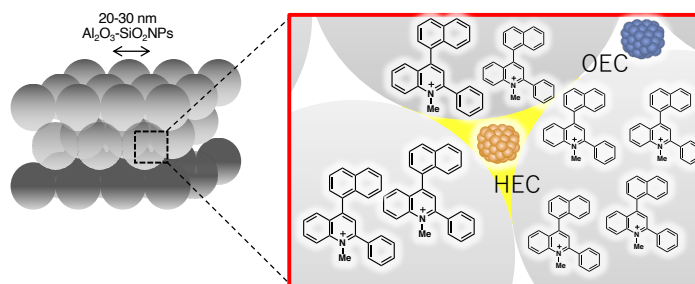


Fig. 2. Nanoparticles assembly for artificial photosynthesis

- 1) H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada, *Appl. Catal. B.* **2020**, 262, 118101.
- 2) Y. Yamada, H. Tadokoro, S. Fukuzumi, *Catal. Today* **2016**, 278, 303.
- 3) Y. Yamada, et al. *ChemPlusChem*, **2016**, 81, 521.
- 4) G. Sakamoto, H. Tabe, Y. Yamada, *Catalysts*, **2020**, 10, 1015.

光合成細菌の光機能を活用する癌診断・治療法の創出

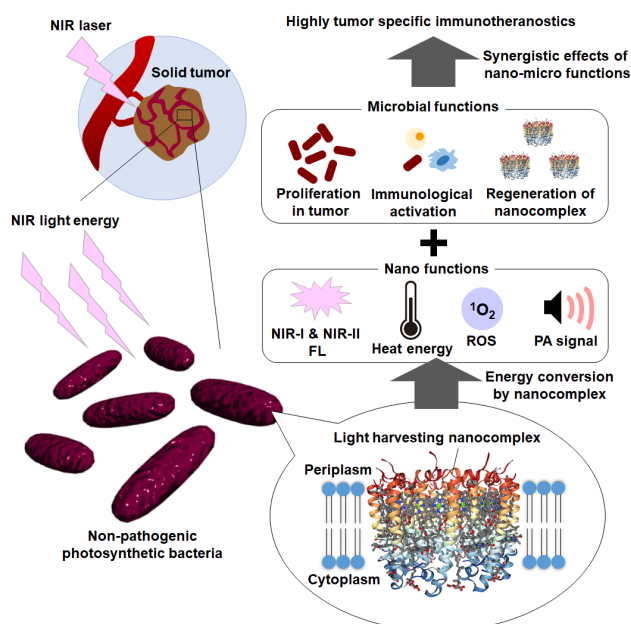
(北陸先端大¹⁾) ○都 英次郎¹

Cancer theranostic using optical functions of photosynthetic bacteria (¹*Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology*)○
Eijiro Miyako¹

Despite the growing promise of bacterial therapy, due to the tumor targeting effect, in solid tumor treatment, most conventional therapeutic bacteria exhibit pathogenicity and insufficient therapeutic efficacy in the tumor milieu. The living photosynthetic bacteria are applied in cancer theranostics, using near-infrared (NIR) light. Photosynthetic bacteria exhibit strong NIR reporter fluorescence, powerful photothermal conversion, excellent reactive oxygen species generation, and contrasting photo-acoustic effects, via the energy transfer system of light harvesting nanocomplexes in bacterial membranes, making photosynthetic bacteria useful for highly targeted tumor elimination and precisely marking tumor location with the help of immune system.

Keywords : *Cancer; Photosynthetic Bacteria*

体内の高精度な癌細胞検出技術ならびに癌細胞を根絶可能な治療法の開発は、癌医療における究極の目的である。本研究では、低酸素状態の腫瘍環境内で高選択的に集積・増殖が可能で、かつ生体透過性の高い近赤外光によって様々な機能を発現する非病原性の光合成細菌を発見した¹⁾。当該細菌の特性を活用することで体内の腫瘍を高選択的に蛍光あるいは光音響検出し、標的部位のみをレーザー照射により効果的に排除することが可能である。



1) Optically activatable photosynthetic bacteria-based highly tumor specific immunotheranostics. X. Yang, S. Komatsu, S. Reghu, E. Miyako, *Nano Today* **2021**, 37, 101100.

高性能有機 EL 実現のための分子デザインと精密解析

(京大化研) ○梶 弘典

Material Design and Precise Analysis for Realization of Excellent Organic Light-Emitting Diodes (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Hironori Kaji

Conversion of originally dark triplet excitons into light is very important to realize highly efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) and thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials enable the conversion via reverse intersystem crossing (RISC). However, the RISC in TADF materials has been slow and the rate-limiting process. Here, we show a new material design concept realizing very fast RISC with a rate constant (k_{RISC}) exceeding 10^7 s^{-1} . We also show different two design concepts for excellent OLEDs; one realizes accelerations of both RISC and radiative decay by dynamic (and/or static) fluctuation effects and the other is acceleration of RISC by the introduction of sulfur resulting in k_{RISC} over 10^8 s^{-1} . I will also talk about a multiscale simulation method for predicting carrier transport and a high-throughput material screening method for predicting rate constants of all relevant electronic transitions.

Keywords : OLEDs; TADF; RISC; High-throughput screening; Fermi golden rule

軽元素のみからなる有機化合物において三重項励起子を光に変換することは、高効率の有機 EL 素子を実現するうえで極めて重要である。熱活性化遅延蛍光(TADF)は、逆項間交差(RISC)によりその変換を可能とするもので、九州大学安達研究室で開発されて以来¹⁾我々も含め²⁾、世界中で極めて活発な研究・開発が行われてきた³⁾。しかし、RISC は TADF の中で律速過程にあり、高輝度域での効率向上や素子寿命向上の観点から、その高速化が求められている。我々は最近、RISC を高速化するための“*tilted face-to-face alignment with optimal distance*” (tFFO)と名付けた新たな分子設計指針を提案し、実際に 10^7 s^{-1} を超える RISC 速度定数(k_{RISC})を実現した⁴⁾。また、それとは異なる 2 つの設計指針も提案した。1 つは、動的(あるいは静的)ゆらぎにより RISC と輻射緩和の両方を高速化できることを示した^{5,6)}。もう 1 つは、硫黄を導入することにより 10^8 s^{-1} を超える k_{RISC} を実現した⁷⁾。当日は、これらに加え、優れた特性を有する分子設計のための新たな high-throughput material screening 法⁸⁾、電荷移動度予測のための multiscale simulation 法⁹⁾についても紹介する。

本研究全体に関し、関係各位に深く感謝する。また、本研究は、JSPS 科研費 JP20H05840 (学術変革領域研究「動的エキシトン」)、JP17H01231(基盤研究(A))、京大化研 国際共同利用・共同研究プログラム等により助成された。計算には京大化研および京大 ACCMS のスパコンシステムを利用した。

1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234. 2) H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8476. 3) M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605444. 4) Y. Wada, H. Nakagawa, S. Matsumoto, Y. Wakisaka, H. Kaji, *Nat. Photon.* **2020**, 14, 643. 5) Y. Wada, Y. Wakisaka, H. Kaji, *ChemPhysChem* **2021**, 22, 625. 6) Y. Wada, K. Shizu, H. Kaji, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 4534. 7) Y. Ren, Y. Wada, K. Suzuki, Y. Kusakabe, J. Geldsetzer, H. Kaji, *Appl. Phys. Express* **2021**, 14, 071003. 8) K. Shizu, H. Kaji, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 9000. 9) S. Kubo, H. Kaji, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 13462.

Symposium | Special Program | Photo and electric functions of low dimensional material

[B103-1am] Photo and electric functions of low dimensional material

Chair, Symposium organizer: Takuya Fujimura, Yasutaka Suzuki

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-1am-01] Stabilizing and aligning Aqua-Fe Complexes for Replacing TiO_2 Nanoparticles

○Yusuke Ide¹ (1. National Institute for Materials Science)

9:05 AM - 9:28 AM

[B103-1am-02] Magnetic Property of Heterostructured Nanosheets Film

○Takashi Yamamoto¹ (1. Keio Univ.)

9:28 AM - 9:51 AM

[B103-1am-03] Self-Repairing Electrocatalysts for Alkaline Water Electrolysis Using Hybrid Metal Hydroxides

○Yoshiyuki Kuroda¹ (1. Yokohama National University)

9:51 AM - 10:14 AM

[B103-1am-04] Enhanced Photochemical Reactions on Low-dimensional Materials

○Tatsuto Yui¹ (1. Niigata University)

10:26 AM - 10:49 AM

[B103-1am-05] Structural colors of inorganic nanosheets

○Nobuyoshi Miyamoto¹ (1. Fukuoka Institute of Technology)

10:49 AM - 11:12 AM

[B103-1am-06] Speculation of formation pathway of zeolite using ESI-MS and NMR

○Nao Tsunoji¹ (1. Hiroshima University)

11:12 AM - 11:35 AM

酸化チタン代替素材開発を指向した鉄アコ錯体の安定化・構造制御

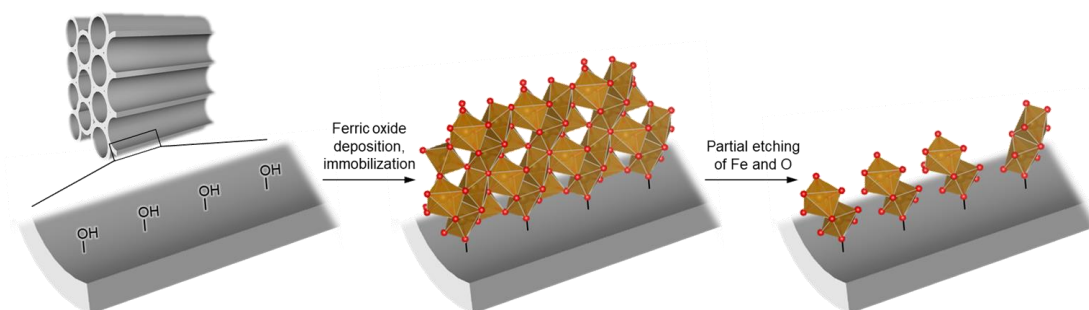
(物材機構 MANA) 井出 裕介

Stabilization and Design of Aqua-Iron Complexes for Replacing TiO_2 (International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Sciences) Yusuke Ide

Despite the ubiquity of aqua-Fe(III) complexes in biological enzymes and their useful properties and cost-effectiveness for many applications, artificially stabilising these fleeting molecules for practical use remains challenging in terms of their stability, the precise control of aqua-Fe(III) complex structures, and the safety of supports. Herein, we demonstrate that dimeric aqua-Fe(III) species can be stabilised/controlled using mesoporous silicas or layered silicates to produce UV absorbers or photocatalysts whose performances exceed to that of commercial TiO_2 nanoparticles. We also report that an exceptional type of green rust, which is a Fe(II)/Fe(III) mixed-valent iron mineral and previously thought to be very instable against oxidation, shows high oxidation stability and good photocatalytic activity higher than that of a benchmark TiO_2 nanoparticle.

Keywords : Iron Oxide; Aqua-Iron Complex; Mesoporous Silica; Layered Silicate; Green Rust

鉄アコ錯体は酵素などの生態系では遍在しているが、通常は不安定で人工的に安定化させることが難しい。担体を使い安定化させた例はあるものの、生成物の安定性や担体の安全性、分子構造の設計性には課題が残っており、鉄ならではの安さと安全性を活かした材料開発には至っていない。我々は、層状珪酸塩や多孔質シリカを巧く用いて酵素で見られるような鉄アコ錯体二量体を設計・安定化させることに成功した^{1,2)}。また、通常は酸化に対して不安定と考えられてきたグリーンラスト ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 系層状複水酸化物、単層はアコ錯体の二次元配向物と見なせる) を酸化に対して安定な状態で合成することにも成功した³⁾。得られた材料は、市販の TiO_2 ナノ粒子を凌駕する光触媒機能、UV 遮蔽機能を示し、人体への安全性が懸念されている TiO_2 ナノ粒子の代替品となる可能性を秘めている。



1) Ide et al., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6604. 2) H. El-Hosainy et al., submitted. 3) R. Tahawy et al., *Appl. Catal. B* **2021**, *286*, 119854.

異種ナノシート集積膜の磁気特性

(慶大理工) ○山本 崇史

Magnetic Property of Heterostructured Nanosheets Film

(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Takashi Yamamoto

The concept of an “organic-inorganic” hybrid is relatively old but still effective for fabricating functional materials. Recently, in the field of molecule-based magnetism, the approach of an “inorganic-inorganic” heterostructure is growing considerably, where synergistic magnetic properties are emerged. In particular, utilization of two-dimensional materials as a building block is one of the straightforward strategy due to their fascinating electronic properties. Overall, integration of appropriate molecular building blocks leads to develop an innovative functional material. Herein, I would like to introduce our recent examples of heterostructured magnetic materials based on layered double hydroxides (LDH): (i) intercalation compounds exhibiting tunable magnetic properties and (ii) stacked nanosheets assemblies exhibiting a photoamplification of perpendicular magnetic anisotropy.

Keywords: Two-Dimensional Material; Layered Double Hydroxides; Molecule-Based Magnet; Photochemical Reaction; Layer-by-Layer Assembly

機能性材料の創出において、「有機－無機」ハイブリッドと呼ばれる概念は比較的古いものの、依然として有効なアプローチである¹⁾。近年、分子磁性の分野において、「無機－無機」ヘテロ構造の創出によって協奏的な磁気特性を発現させる試みが盛んに行われている²⁾。特に、多彩な電子物性を示す2次元材料をヘテロ構造のビルディングブロックとして利用することは、直截的なアプローチのひとつとして位置づけられる。以上を踏まえると、適切なビルディングブロックを集積することが革新的な機能性材料の創出につながると言える。本講演では、層状複水酸化物 (LDH) をビルディングブロックとした磁性ヘテロ構造の創出に関する我々の研究例を紹介する。

[1] 磁性 LDH をホストとした層間化合物における磁気特性の変調³⁾

インターカレーションによって、Co イオンと Ni イオンを含む LDH (Co-Ni LDH) の層間にアルキル鎖長の異なるスルホン酸アニオンを導入 (Co-Ni- C_n SO₃ LDH) した。粉末 X 線回折による構造評価から、Co-Ni- C_n SO₃ LDH の面間隔が n に対して直線的に増加していることが確認され、Co-Ni LDH の層間距離が系統的に変化した磁性体を揃えることができた。2 K における磁化の磁場依存性では、 n 、すなわち層間距離に応じて保磁力が変化した。これは、Co-Ni LDH の層内に働く超交換相互作用と層間に働く磁気双極子相互作用の競合によって説明できる。層間距離が十分に大きい磁性体においては反強磁性の磁気双極子相互作用による寄与が無視できるほど小さくなる結果、強磁性の超交換相互作用が支配的となり、保磁力が強められたと考えられる。

[2] Co-Ni LDH ナノシート積層体における垂直磁気異方性の光増強^{4,5)}

ナノシートの層電荷を駆動力とした layer-by-layer 法によって、Co-Ni LDH ナノシートとスメクタイト (SSA) ナノシートの集積膜 ([Co-Ni LDH / SSA]) を作製した。原子間力顕微鏡 (AFM) および斜入射 X 線回折 (GIXD) により、Co-Ni LDH と SSA の単一ナノシートの厚みの和を反映した構造周期が確認されたことから、それぞれのナノシートが交互に積層されていることが示唆された。2 K における磁化の磁場依存性では、面直方向に磁場を印加した場合 (H_{\perp}) が面内方向のそれ (H_{\parallel}) よりも磁化されやすく、保磁力は H_{\perp} で 270 Oe であったのに対して H_{\parallel} では 140 Oe であったことから、[Co-Ni LDH / SSA] は垂直磁気異方性を示した (Figure 1a)。

ナノシートの層電荷を駆動力とした layer-by-layer 法によって、Co-Ni LDH ナノシートとチタン酸 (TO) ナノシートの集積膜 ([Co-Ni LDH / TO]) を作製した。GIXD により、Co-Ni LDH と TO の単一ナノシートの厚みの和を反映した構造周期が確認されたことから、それぞれのナノシートが交互に積層されていることが示唆された。2 K における磁化の磁場依存性では、磁化の立ち上がりが H_{\perp} の場合が H_{\parallel} よりも鋭く、[Co-Ni LDH / TO] は垂直磁気異方性を示した (Figure 1b)。次に、TO ナノシートバンドギャップ励起を行い、2 K における磁化の磁場依存性を測定したところ、磁化率が著しく減少した。減少した磁化率は大気中に放置することによって回復した。X 線光電子分光 (XPS) 測定から、光照射によって Co-Ni LDH 中の Co(III) イオンの一部が還元されていることが確認された。すなわち、[Co-Ni LDH / TO] における垂直磁気異方性の光変調は TO の励起電子が Co-Ni LDH に注入されたことに起因し、実際に光照射前後で垂直磁気異方性の度合いは約 300% 増幅された。

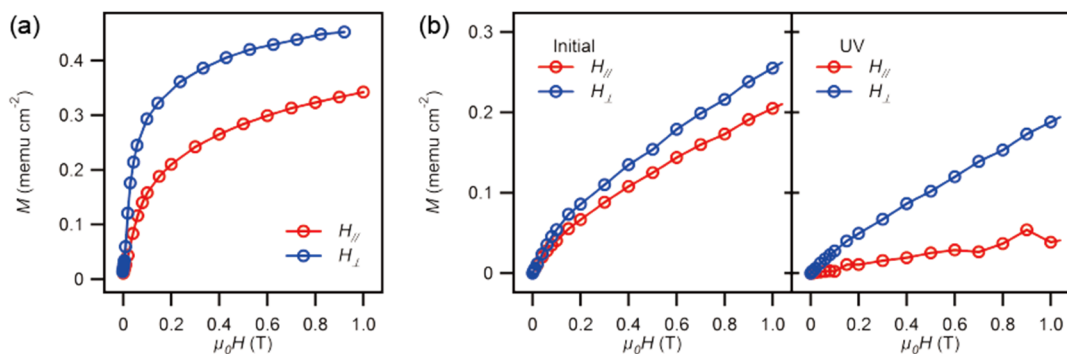


Figure 1. Field-Dependent magnetization at 2 K: (a) [Co-Ni LDH / SSA] and (b) [Co-Ni LDH / TO]

- 1) K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 980.
- 2) a) E. Coronado, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 5, 87; b) G. Abellán, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, E. Coronado, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1601.
- 3) C. Zhang, T. Tsuboi, H. Namba, Y. Einaga, T. Yamamoto, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13324.
- 4) T. Yamamoto, H. Namba, H. Ogawa, S. Sasaki, Y. Einaga, *under review*.
- 5) T. Yamamoto, T. Tsuboi, H. Ogawa, Y. Umemura, Y. Einaga, *in preparation*.

ハイブリッド水酸化物による水電解用自己修復電極触媒

(横浜国立大学¹⁾) ○黒田義之¹

Self-Repairing Electrocatalyst Consisting of Hybrid Metal Hydroxides for Alkaline Water Electrolysis (¹*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*)

○Yoshiyuki Kuroda¹

Production of H₂ from renewable energy is highly demanded to solve global warming. Alkaline water electrolysis is promising because of its low cost and scalability; however, degradation of electrocatalysts due to suspension of an electrolyzer is problematic. In this study, self-repairing electrocatalyst by the electrodeposition of hybrid cobalt hydroxide nanosheets (Co-ns) with the 2-D morphology is demonstrated. Deposition of Co-ns on a Ni substrate by electrolysis is applicable for in-situ repair of degraded catalyst film. The accelerated durability test of a Ni electrode coated with Co-ns exhibited quite high durability with the help of short electrolysis to repair electrode. Consequently, the self-repairing catalyst is useful to improve lifetime of alkaline water electrolysis powered by renewable energy.

Keywords : alkaline water electrolysis, oxygen evolution reaction, metal hydroxides, hybrid materials

地球温暖化問題の解決に向け、再生可能エネルギーの普及が急務である。再生可能エネルギーを有効利用するため、水電解による水素製造が注目されている。アルカリ水電解は低コストで大規模製造に適した方法だが、停止時に逆電流が発生し、電極が劣化してしまう。逆電流は電解により充電された電極が、停止時に放電する現象であり、電極触媒や Ni 基材のレドックスが繰り返すことで触媒の剥離、溶出、変質等が進行する。電極基材を導電性酸化物で被覆することで劣化を抑制することができるが、安定な酸化物は触媒活性が低い傾向にあり、活性と耐久性の両立に課題がある。

アルカリ水電解用アノードは主に Ni や Fe からなる金属がアノード酸化して生じた金属水酸化物が酸素発生反応 (OER) 触媒となる。これらは二次元の層状化合物であり、剥離し、電解液に分散させれば、外部から電極表面に輸送可能な電極触媒としての利用が期待できる。すなわち、逆電流により劣化した電極を、電解液に分散させた触媒を用いて修復する自己修復的システムが構築できる。特に二次元構造体は電解液に分散する様々な微粒子の中でも、特に基材の保護に適した構造と考えられる。

本研究では、有機修飾により表面積、分散性を高めたハイブリッド水酸化コバルトナノシート (Co-ns) を用いた、自己修復電極触媒システムについて紹介する。¹⁾ 遷移金属水酸化物を高濃度のアルカリ電解液に分散させることは難しいが、水酸化物層を三脚型配位子により選択的に修飾することで、剥離能、分散能を向上させた。これを用い、アルカリ水電解の起動停止を模した加速劣化試験により、耐久性を評価した。

Co-ns は CoCl₂·6H₂O の水溶液と tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris-NH₂, 図 1(a)) との反応により容易に合成することができる。²⁾ Tris-NH₂ は 3 つのアルコール部位 (CH₂OH) を有し、これが水酸化コバルトのブルーサイト層表面の水酸基と三重の強

固なアルコキシドを結合する。Tris-NH₂は水酸化物を生ずるための塩基兼修飾剤として働き、層の両面が修飾されたハイブリッド構造（図 1(b)）を one-pot で形成する。

次に、1 M KOH 中で Co-ns を触媒とした OER 試験および耐久試験を行った。試験は作用極に金属 Ni を用いたハーフセルで行い、電解液に約 40 ppm の Co-ns を分散させた。参照極には可逆水素電極（RHE）を用いた。このセルで 800 mA cm⁻² の定電流電解を行うと、作用極上に Co-ns が体積し、活性な触媒層を形成した。電気化学的に触媒層を形成できるということは、電極劣化時に電解液から触媒成分を補充し、再形成できることを意味している。また興味深いことに、通常の多孔体であれば、電流密度の増大により内部の活性点は利用不可能となるが、Co-ns からなる多孔質触媒層では層内部まで活性点として機能していることがわかった。

アルカリ水電解の起動停止を模した加速劣化試験は、高速 CV により行った。CV の上限電位は電解状態を模した 1.8 V vs. RHE とし、下限電位は逆電流による放電後を模した 0.5 V vs. RHE とした。これを 500 mV s⁻¹ で繰り返し、2000 サイクル毎に OER 活性を測定した。また、触媒の修復のため、2000 サイクル毎に 800 mA cm⁻² で電解を 30 min 行った。Fig. x に示す様に、触媒を被覆していない Ni 電極では、10000 サイクルまでに大幅な過電圧の増加が認められたが、Co-ns を被覆した電極では過電圧の増加が約 9 mV と軽微であった（図 1(c)）。さらに、修復プロセスを加えた加速劣化試験では、過電圧の増加は認められず、半永久的な活性を示すことがわかった。また、より高活性な OER 触媒として知られる NiFe LDH など、遷移金属を複合したハイブリッド水酸化物触媒では、さらに高い活性を維持することができた。

以上より、二次元ナノシート構造を有するハイブリッド水酸化コバルトナノシートにより、再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解において高耐久性を実現できる可能性が示された。

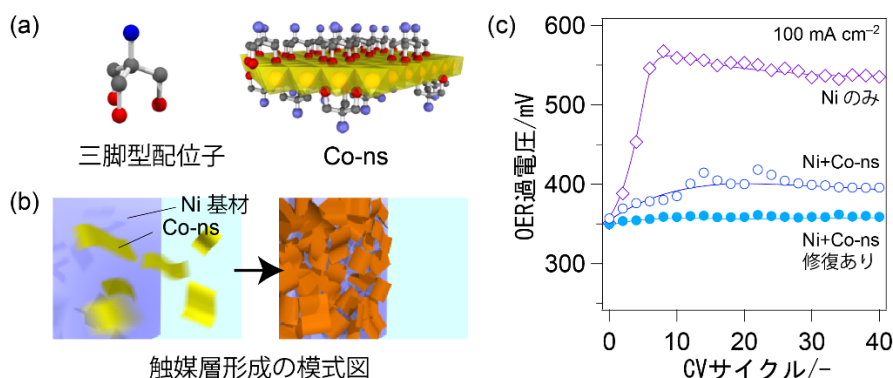


図 1. (a) 三脚型配位子、Co-ns の構造モデル、(b) 触媒層形成プロセスの模式図、(c) 耐久試験における OER 過電圧と CV サイクル数の関係。

1) Y. Kuroda, T. Nishimoto, S. Mitsushima, *Electrochim. Acta* **2019**, 323, 134812.

2) Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5023.

低次元材料の光反応促進現象

(新潟大自然¹) ○由井 樹人¹

Enhanced Photochemical Reactions on Low-dimensional Materials (¹ *Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Niigata University*) ○Tatsuto YUI,¹

The chemical reaction in homogeneous solution proceeds via diffusion and collision processes. In many cases, chemical reactions do not proceed the diffusion and collision processes. Especially, photoreactions strongly affects the diffusion processes, due to the photoreaction starts the electrically excited state having very short lifetime. Thus, this is a one of the important factors in lowering the efficiency and selectivity of photochemical reactions. On the other hand, selective and highly efficient reactions proceed in the bio systems, due to the nano-ordered fixation of reactant within the systems. We have reported that the molecular fixation techniques of dyes on the low-dimensional materials, such as clay minerals, and found that unique photochemical reactions. We will present here the nano-ordered molecular orientation and enhancement the photochemical reactions on the surface of the low dimensional materials.

Keywords : Photoreaction; Low-dimensional Materials; Clay; Dyes; Molecular Orientation

均一溶液の化学反応は、溶質の自由拡散に支配されるため、基本的には拡散速度以上の化学反応は進行しない。特に光化学反応は、短寿命な光励起状態からその反応が進行するため拡散の影響を顕著に受ける。一方、生体における化学反応は、反応基質をナノレベルで精密に配置することで、高効率かつ高選択的な化学反応を進行させている。我々は、分子のナノ配列技術として粘土鉱物をはじめとする様々な低次元材料と光機能性分子との複合化をおこなってきた。本発表では、低次元材料への分子の固定・配列化技術および配列・固定化に伴う光反応の促進現象に関して論ずる予定である。

Liquid Crystalline Nanosheets/Polymer Composite Gels with Structural Colors

(Graduate School of Engineering, Fukuoka Institute of Technology) ○ Nobuyoshi Miyamoto

Keywords: *Structural Colors; Inorganic Nanosheets; Liquid Crystals; Nanocomposite Gels*

Inorganic nanosheets obtained by exfoliation of layered crystals have been investigated as intriguing nanomaterials for various functional materials. Under a certain condition, nanosheets dispersed in a solvent are spontaneously ordered to form crystal phase with regulated superstructures¹. In this study, we prepared the layered perovskite nanosheet liquid crystals with lamellar-like periodic structure that show structural colors and immobilized them in polymer gel by in-situ polymerization technique,² in view of applications as stimuli-responsive soft materials.

The perovskite nanosheets colloids were synthesized using the method reported previously.¹ To obtain the composite gels, monomers (e.g., *N*-isopropylacrylamide), crosslinker and photoinitiator were dissolved into the nanosheet colloid and the mixture was irradiated with UV-light to proceed photo polymerization.

The nanosheet colloid (3 wt%) showed pearl-like structural color, giving the maximum reflectance wavelength (λ_{max}) of 450 nm in the visible reflectance spectrum. As the monomer was added, λ_{max} shifted to 439 nm, indicating the slight change of the interactions between nanosheets. Even after polymerization and swelling to equilibrium state, the structural color was retained ($\lambda_{\text{max}} = 567$ nm), indicating successful immobilization of the superstructure of the liquid crystalline nanosheets. The color of the gel was reversibly changed by mechanically compressing the gel.

Acknowledgment: This research was supported by KAKENHI (#24104005 and #15K05657) and Network Joint Research Center for Materials and Devices (#20191350).

References

- [1] N. Miyamoto, S. Yamamoto, K. Shimasaki, K. Harada, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 2936
- [2] W. Yang, S. Yamamoto, K. Sueyoshi, T. Inadomi, R. Kato, N. Miyamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 8466.

ESI-MS および NMR によるゼオライト形成過程の調査

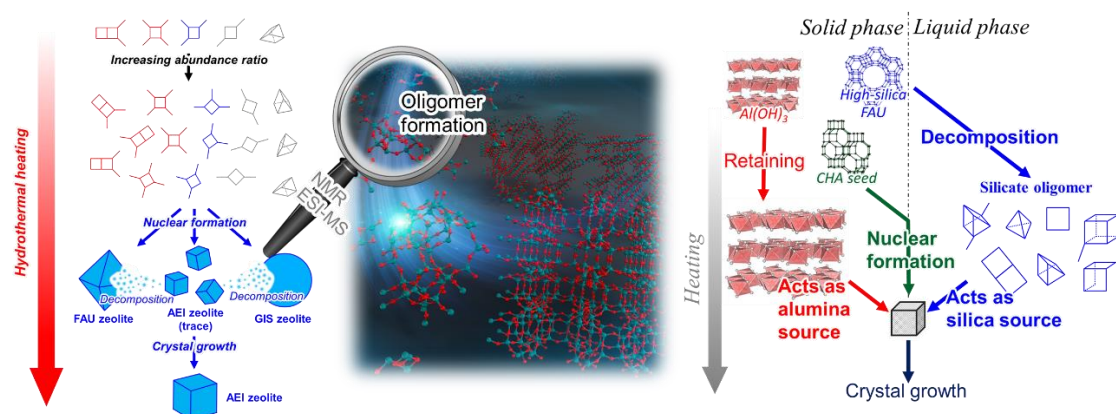
(広島大¹⁾ ○津野地 直¹

Speculation of formation pathway of zeolite using ESI-MS and NMR (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)○Nao Tsunoji,¹

Zeolite is porous material used in the industry as a catalyst and adsorbent. Despite of the various application fields of zeolite, because of the complicated formation scheme of the framework, to control the synthesis system of zeolite is still difficult, limiting the rational development of the new function and property. Numerous efforts using various analytical methods have been paid to speculate the crystallization mechanism of zeolite. However, the molecular level insight of synthesis intermediate and their relation to zeolite formation is still not clear completely. Herein, we show the analytical method to investigate the formation pathway of AEI and CHA zeolites combining the electrospray ionization mass and NMR spectroscopies to get molecular level insight for more precise zeolite synthesis^{1,2)}.

Keywords : Zeolite; Electrospray Ionization Mass Spectroscopy; Intermediate Oligomer; Hydrothermal Synthesis; Crystallization mechanism

ゼオライトは、触媒や吸着材として様々な産業で利用されている多孔質材料である。しかし、ゼオライトの応用用途が様々な存在するにもかかわらず、その骨格形成過程が複雑であるため合成系の制御が難しく、合理的な機能・特性開拓が妨げられている。これまでに、様々な分析法を用いたゼオライトの結晶化メカニズムの提唱が行われてきたが、合成中間体の分子レベルの構造知見とその構造と結晶化現象のかかわりに関しては未だに全容が明らかになっていない。本講演では、分子レベルの構造知見に基づくより精密なゼオライト合成の確立を目標として、AEI および CHA ゼオライトの合成過程をエレクトロスプレーイオン化質量分析およびNMRを組み合わせて調査した内容を紹介する^{1,2)}。



- 1) Formation pathway of AEI zeolites as a basis for a streamlined synthesis. N. Tsunoji, D. Shimono, K. Tsuchiya, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 60.
- 2) High-quality synthesis of nanosized CHA zeolite by combination of starting FAU zeolite and aluminum sources. T. Tanigawa, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, *Dalton. Trans.* **2020**, 49, 9972.

Symposium | Special Program | Challenges for the analysis of extracellular vesicles and intracellular phase-separated droplets

[B202-2pm] Challenges for the analysis of extracellular vesicles and intracellular phase-separated droplets

Chair, Symposium organizer: Yusuke Sato, Shunsuke Tomita

Thu. Mar 24, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)

[B202-2pm-01] Design of molecular probes targeting highly-curved membranes for the analysis of extracellular vesicles

○Yusuke Sato^{1,2} (1. Tohoku University, 2. JST,PRESTO)

1:05 PM - 1:25 PM

[B202-2pm-02] Single-cell imaging of release activity of extracellular vesicles

○Yoshitaka Shirasaki¹ (1. The university of Tokyo)

1:25 PM - 1:45 PM

[B202-2pm-03] Characteristic components of bacterial extracellular vesicles and their molecular properties

○Yosuke Tashiro^{1,2} (1. Shizuoka Univ., 2. JST PRESTO)

1:45 PM - 2:05 PM

[B202-2pm-04] Mechanism of formation, regulation, and dysregulation of protein droplet

○Tomohide Saio¹ (1. Tokushima University)

2:20 PM - 2:40 PM

[B202-2pm-05] Phase separating RNA binding proteins and its regulators

○Takuya Yoshizawa¹, Ayano Fujiwara¹, Takeru Uehara¹, Fumika Ide¹, Naoya Sasahara¹, Hiroyoshi Matsumura¹ (1. Ritsumeikan Univ.)

2:40 PM - 3:00 PM

[B202-2pm-06] Synthetic phase separation tools for manipulating cell function

○Shinya Tsukiji¹ (1. Nagoya Inst. of Technol.)

3:00 PM - 3:20 PM

[B202-2pm-07] Product of micro-device for liquid liquid phase separation.

○Hidekatsu Tazawa¹ (1. Institute of Microchemical Technology)

3:20 PM - 3:30 PM

細胞外微粒子の曲率に着目した分子プローブの設計と応用

(東北大院理¹・JST, さきがけ²) ○佐藤雄介^{1,2}

Design of molecular probes targeting highly-curved membranes for the analysis of extracellular vesicles (*¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, ²JST, PRESTO*) Yusuke Sato^{1,2}

With increasing knowledge about the diverse roles of extracellular vesicles (EVs), much attention has been paid to chemical tools for analyzing the biological functions of EVs. Recently, we developed new class of amphipathic helical (AH) peptide-based fluorescent probes targeting exosomes, a subgroup of EVs that generally range from 30 to 150 nm. Our probes are designed so as to selectively bind to highly-curved membranes of exosomes through the recognition of lipid packing defects in the membrane surface via the hydrophobic insertion of the α -helix structure of the AH peptide unit. These probes facilitate the fluorescent detection and quantification of exosomes without the use of the protein markers on the exosomal membranes, which stands in sharp contrast to traditional immunoassays. I present the details on the probe design and its binding and fluorescence signaling ability with a view toward the practical application to exosome analysis.

Keywords : *Extracellular Vesicles; Membrane Curvature Sensing; Amphipathic Helical Peptides; Fluorescence probes*

ほぼ全ての細胞から放出される小胞（細胞外小胞）は他の細胞との相互作用を介して多種多様な生命現象に関与することが分かってきている。このうち直径 30-150nm 程度のエクソソームは特に疾患におけるバイオマーカーとして有用であることから、その解析・定量法の開発は重要な課題である。これまで主にエクソソーム表面にある膜タンパク質を標的とした抗体法（イムノアッセイ）が広く用いられているが、この手法では原理上抗原が発現しているエクソソーム種類のみ検出可能であるため、その有用性は限定的である。本研究では、こうしたイムノアッセイの問題点を解決したあらゆる種類のエクソソームに適用しうる新たな分析手法を目指して、エクソソームの高曲率性脂質膜を標的とした新たな分子プローブを開発した。具体的には高曲率性膜に見られる脂質パッキング欠損を結合反応場とする両親媒性 α -helix(AH)ペプチドをベースとした蛍光応答性プローブを設計・合成した。開発したプローブは小胞の曲率に依存した発蛍光応答を示し、強くかつ選択的に高曲率性膜に結合する特徴がある。本講演では、AH ペプチド型蛍光プローブの設計方法論ならびにこれらを用いたエクソソーム検出・定量法について紹介する。

細胞外微粒子放出動態の 1 細胞イメージング

(東大院薬¹) ○白崎 善隆¹

Single-cell imaging of release activity of extracellular vesicles (¹*Graduate School of Pharmaceutical sciences, The university of Tokyo*) ○Yoshitaka SHirasaki¹

The response of the organism is highly regulated through various intercellular messengers. In recent years, a variety of endogenous and exogenous fine particles have also come to be known as these messengers. Endogenous fine particles include extracellular vesicles (EVs) with lipid membranes, nucleic acid particles, and oil droplets. The biogenesis mechanism and biological response analysis of these fine particles have been studied in vivo using laboratory animals and in vitro using a large number of cultured cells. However, for understanding how the diversified fine particles are produced, it is necessary to analyze them in association with the diversity of cellular states. We have developed LCI-S (Live Cell Imaging of Secretion activity) to visualize the diversity of the production dynamics of messenger molecules in single cells. In this study, we applied LCI-S to EVs, one of the endogenous fine particles. By comparing the characteristics of EV release from individual cells, we found not only a variety of quantities of EVs among cells, but also a variety of release activities depending on the state of the producing cells.

Keywords : *Extracellular vesicles; Single-cell imaging; LCI-S*

生体の応答は、様々な細胞間メッセンジャーを介して高度に制御されている。近年、内因性、外因性の様々な微粒子もこのメッセンジャーとして知られるようになった。内因性の微粒子としては、脂質二重膜に包まれたエクソソームなどの細胞外小胞 (EVs) や Cell free DNA などの核酸粒子、油滴などが挙げられる。これらの微粒子の産生機序や微粒子に対する生体応答解析は、実験動物を用いた in vivo 試験や多数の培養細胞を用いた in vitro 試験が行われている。しかしながら、多様な微粒子がどのように産生されているのかを理解するためには、多様性に富む細胞の状態と付き合わせて解析する必要がある。

我々はこれまでに 1 細胞の分泌を実時間で観察する手法 LCI-S (Live Cell Imaging of Secretion activity) を開発し、様々な細胞が示すメッセンジャー分子の産生動態の可視化を実施してきた。本研究では、この LCI-S を内因性微粒子の一つである EV に適応した。個々の細胞からの EV の放出動態を比較したところ、細胞間において量的な多様性が見られただけでなく、産生細胞の状態に依存した多様な産生動態を見出すことができた。

1) Microfluidic Immunoassays for Time-Resolved Measurement of Protein Secretion from Single Cells. M. Yamagishi, O. Ohara, Y. Shirasaki, *Annu Rev Anal Chem.* 13(1):67-84(2020)

細菌の細胞外微粒子に特徴的な構成因子とその分子特性

(静大院総合科技) ○田代 陽介

Characteristic components of bacterial extracellular vesicles and their molecular properties

(¹Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University,)

○Yosuke Tashiro

Bacteria release membrane vesicles, which are microparticles with diameters ranging from 20 to 400 nm, from their outer membranes. The outer membrane of bacteria is not homogeneous, and it is unclear from which part of the surface layer the membrane vesicles are released. *Pseudomonas aeruginosa* has been used as a model bacterium for the analysis of membrane vesicle components, and we have identified small-molecule compounds that specifically accumulate in membrane vesicles. In this talk, I will introduce the unique biogenesis of membrane vesicles based on their molecular characteristics, including *Pseudomonas* quinolone signal, cardiolipin and *cis*-2-decenoic acid.

Keywords : membrane vesicles; *Pseudomonas aeruginosa*; cardiolipin; quinolone; fatty acid

細菌は直径 20-400 nm の微粒子である膜小胞を細胞外に放出しており、膜小胞は病原因子の運搬や細胞間シグナル伝達としての機能を有している。細菌外膜は均一ではないため、表層のどの部位から膜小胞が放出されるのか、その多くは謎に包まれている。演者らは緑膿菌をモデル細菌としてその膜小胞構成因子の特定に挑み、膜小胞に特異的に集積する低分子化合物の存在を見出した。本講演では、その分子特性から明らかになってきた膜小胞形成メカニズムについて紹介する。

緑膿菌の細胞膜を構成するリン脂質を解析したところ、膜小胞放出が誘発されるバイオフィーム条件でカルジオリピン (CL) の比率が向上した。また、細菌における CL の局在を解析したところ、細胞極ならびに膜小胞放出部位に蓄積することが示された。さらにバイオフィーム状態では不飽和脂肪酸の比率も高まっており、不飽和脂肪酸を有するカルジオリピンが膜湾曲部位に局在して、膜小胞が放出されるモデルが提唱された。

また、膜小胞に含有されるシグナル物質の一つとして *Pseudomonas* quinolone signal (PQS: 2-heptyl-3-hydroxy-4-quinolone) が知られている。PQS は疎水性物質で膜に挿入することで膜小胞形成を増加させる。一粒子ごとの PQS の有無を解析したところ、PQS は全ての膜小胞には含有されておらず、PQS 以外の要因によっても膜小胞形成が誘発される可能性が示された。

一方、膜小胞の形成を誘発させる新たなシグナル物質として遊離脂肪酸である *cis*-2-decenoic acid (CDA) を我々は遺伝学的解析から特定した。CDA 合成遺伝子の欠損株では膜小胞形成の低下が見られた。CDA はバイオフィーム構造を制御する脂肪酸シグナルであるが、膜小胞形成制御の機構詳細は現時点では不明である。

以上により、緑膿菌バイオフィームでは細胞膜の CL 蓄積部位に PQS や CDA が作用し膜小胞が放出される機構が本研究では示された。

タンパク質液滴の形成・制御・破綻の分子メカニズム

(徳島大先端酵素¹⁾ ○齋尾 智英¹

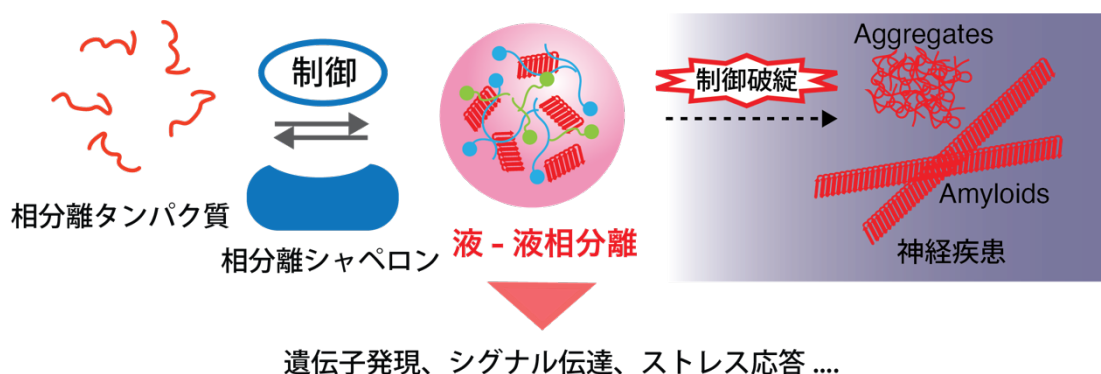
Mechanism of formation, regulation, and dysregulation of protein droplet (¹*Institute of Advanced Medical Sciences, Tokushima University*) ○Tomohide Saio¹

Liquid-liquid phase-separation (LLPS) into droplets is driven by weak and dynamic interactions of proteins, especially intrinsically disordered proteins, and plays diverse functions, such as gene expression, signal transduction, and stress response. However, their molecular mechanisms remain unclear. In this presentation, I will report the results of the studies aiming to elucidate the mechanisms of droplet formation, regulation by LLPS chaperones, and disruption by disease-related factors.

Keywords : *Liquid-liquid phase-separation (LLPS); chaperone; Protein interaction; NMR; neurodegenerative disease; intrinsically disordered protein*

タンパク質、特に高次構造を持たない天然変性タンパク質の弱く動的な相互作用によって形成される液-液相分離液滴は、細胞内夾雑環境において特定の因子を集積させ、遺伝子発現、シグナル伝達、ストレス応答など、多くの生命イベントを駆動する。相分離の形成と解消は、「相分離シャペロン」と呼ばれるタンパク質が担い、相分離タンパク質の集合・離散の均衡を保つが、その制御破綻がタンパク質凝集体やアミロイド線維の形成を引き起こすと考えられている。しかし、タンパク質の相分離液滴形成、制御、制御破綻の分子メカニズムはほとんど明らかにされていない。

本研究では、筋萎縮性側索硬化症 (ALS) 関連因子である相分離タンパク質 fused in sarcoma (FUS)、FUS の相分離シャペロン Kapβ2、相分離破綻因子である Pro-Arg リピートジペプチド (PR_n) を対象とし、FUS 相分離の制御と破綻の分子メカニズムを明らかにすることを目指した¹⁾。本発表では、NMR を用いた相互作用解析の結果などに基づき、相分離シャペロン Kapβ2 の機能が PR_n によって阻害されるメカニズムについて議論する。



1) C9orf72-derived arginine-rich poly-dipeptides impede phase modifiers. Nanaura H, Kawamukai H, (29 名), *Saio T, *Yoshizawa T, *Mori E. *Nat Commun.* 12, 5301, 2021.

相分離する RNA 結合タンパク質と相分離を制御する核輸送タンパク質

(立命館大学) ○吉澤 拓也・藤原 彩乃・上原 武尊・井手 郁佳・笹原 直哉・松村 浩由

Phase separating RNA binding proteins and its regulators (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Takuya Yoshizawa, Ayano Fujiwara, Takeru Uehara, Fumika Ide, Naoya Sasahara, Hiroyoshi Matsumura

RNAs and RNA binding proteins undergo liquid-liquid phase separation, forming membrane-less organelles regulate multiple cellular functions. Fused in Sarcoma (FUS) is one of the most common targets in the biological phase separation study. FUS forms liquid-like droplets sensitive to temperature, pH, pressure, etc. We will discuss our new approach for understanding phase separation tendency of FUS (1,2). FUS is also known to form irreversible aggregates induced by aberrant phase separation. FUS aggregates relate to fatal neurodegenerative diseases, Amyotrophic lateral sclerosis (ALS) and Frontotemporal lobar degeneration (FTLD). We found that nuclear import receptor, Karyopherin- β 2 blocks FUS phase separation. We also revealed that toxic poly-dipeptides inhibit Karyopherin- β 2 and accelerate FUS phase separation (1,3,4).

Keywords : *Biological phase separation, RNA binding protein, Nuclear import receptor*

RNA と RNA 結合タンパク質の相分離による膜のないオルガネラが、細胞内の多様な機能の調節をすることが明らかとなり注目を集めている。Fused in Sarcoma (FUS) は相分離する RNA 結合タンパク質の代表格として、さまざまな観点から盛んに研究が進められている。FUS は単独で相分離による液滴が形成するが、この液滴は極めて流動的であり、温度、pH、圧力などによる影響を受ける。本講演では、我々が行なった FUS の相分離の物理化学的解析を紹介する (1,2)。

また、FUS は異常な相分離によるものと考えられる不可逆的な凝集体形成をすることも知られている。FUS の凝集化は、筋萎縮性側索硬化症 (ALS) や前頭側頭葉変性症 (FTLD) などの重篤な神経変性疾患と関わることを示唆されている。我々は、FUS の相分離を制御するタンパク質として核内輸送受容体 Karyopherin- β 2 を見出した。さらに、遺伝性 ALS の主要な因子である繰り返し配列ポリジペプチドが Karyopherin- β 2 を阻害することを分子レベルで明らかとした。

1) Yoshizawa et al., *Cell* **2018**, 173(3), 693

2) Kitahara et al., *J Am Chem Soc* **2021**, 143(47), 19697

3) Gonzalez et al., *Sci Rep* **2021**, 11(1), 3754

4) Nanaura et al., *Nat Commun* **2021**, 12, 5301

細胞機能を操作する人工相分離ツール

(名工大院工) ○築地 真也

Synthetic phase separation tools for manipulating cell function (¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Shinya Tsukiji

Compartmentation of proteins into biomolecular condensates or membraneless organelles formed by phase separation is an emerging principle for the regulation of cellular processes. Creating synthetic organelles that can accommodate specific intracellular proteins would provide a new approach for artificially manipulating signaling and biochemical processes in cells. In this presentation, I will report the construction of synthetic phase separation tools (synthetic protein condensates) capable of recruiting and/or releasing proteins of interest in living mammalian cells in response to a small molecule or light.

Keywords: *phase separation; synthetic protein condensate; chemogenetics; optogenetics; signal transduction*

細胞に新しい機能を付与することは合成生物学の大きな課題の一つである。生きた細胞内の特定のシグナル伝達や生化学プロセスを望みのタイミングで迅速に調節することのできる人工分子スイッチは、そのような合成生物学・細胞工学のための強力なツールとなる。そこで、近年、小分子や光といった外部刺激によって機能（活性・局在・分解など）を人為的に操作することのできる人工タンパク質の創製が盛んに行われるようになってきた。しかし、小分子や光によってコントロールできる人工タンパク質の創製には多くの試行錯誤を要し、また必ずしも成功するわけではない。そのため、合成生物学のさらなる発展のためには、さまざまなタンパク質の機能制御に応用できる汎用性の高いプラットフォームを拡張していく必要がある。

本研究では、細胞内に“人工メンブレンレスオルガネラ”を構築し、その内部に標的タンパク質を隔離するという原理に基づいた新しいタンパク質制御システムを考案した^{1,2)}。具体的にはまず、オリゴマーを形成するタンパク質を2種類タンデムに連結した人工タンパク質を設計した。これを動物細胞に発現させると、多点相互作用によって自己集合し、細胞内に人工オルガネラとなる相分離構造体（人工タンパク質コンデンセート）を構築することができた。さらに、この人工相分離タンパク質と化学誘導二量化法を組み合わせることで、特定の標的タンパク質を小分子の添加によって人工オルガネラに取り込むことのできるシステムを開発した。また、あらかじめ人工オルガネラ内に封入しておいた標的タンパク質を小分子添加や光によって細胞質に迅速に放出するシステムも開発した。これらのシステムを用いることで、細胞運動やRas/ERKシグナルを数分オーダーで切り替えることが可能であった。本発表では、最新のデータも紹介しつつ、合成生物学における人工相分離ツールの可能性と展望について議論したい。

1) M. Yoshikawa, T. Yoshii, M. Ikuta, S. Tsukiji, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6434. 2) M. Yoshikawa, S. Tsukiji, *Biochemistry*. **2021**, *60*, 3273.

バイオ市場から見た細胞外小胞・細胞内相分離液滴解析用マイクロデバイス

(マイクロ化学技研株式会社) 田澤 英克

近年、マイクロ流体デバイスの発展により、バイオ分析機器の微量化、高感度化が行われてきている。代表的なアプリケーションと製品として、次世代シーケンサーの前処理に用いられる単一細胞解析用のマイクロ流体デバイスや液滴作製デバイスなどが挙げられる。本発表では、これらに続いて研究分野にて注目を集めている液液相分離（LLPS）にも用いられるマイクロ流体デバイスを紹介する。

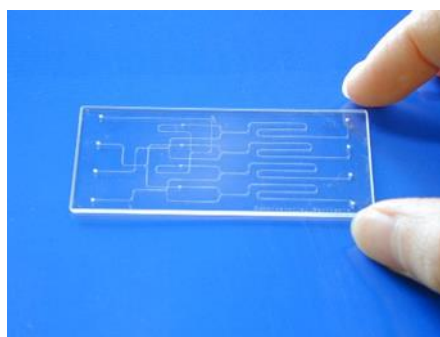


図1 ガラス製マイクロ化学チップ

実用化されているマイクロフレイディクス製品はアプリケーションの動向と共に遷移している。現在は液滴作製を用いたデバイスや装置が多数を占めており、アプリケーションはLLPSのみならず、COVID-19のワクチン開発にも用いられている。主なアプリケーションごとに分類すると表1に分類される。2010年以降は対象としては細胞解析中心とされる。

表1 主なマイクロフレイディクス製品の対象アプリケーション

種類	概要
2000～2005年 電気泳動	電気泳動によるDNA分離用製品。
2005～2010年 免疫アッセイ	少量のサンプルからのPOCT用製品。
2010～2015年 NGS前処理	NGSによる1細胞解析の前処理用製品。
2015～2020年 マイクロ/ナノ液滴	NGS解析の前処理用製品およびCOVID-19ワクチン開発用製品。

また、マイクロフレイディクスに用いられるデバイスは、材質ごとに表2に分類される。現状では試作用途は PDMS、単純な液滴作製デバイスとしては COP 製を用いるケースが多い。

表2 マイクロフレイディクスデバイスの材質の種類と特徴

種類	特徴
ガラス	表面は親水性なことから油滴作製に向く。 水滴作製の場合はシラン化剤などによる表面処理を要する。 コストは高いが耐薬品性や光学特性に優れる。
PDMS	表面は疎水性、プラズマ等の処理により一時的に親水化も可能。 簡易型による製造なことから、試作コストは安く、ラボレベルの試作用途としてはトップのシェアを持つ。
樹脂(COP など)	表面は疎水性なことから水滴作製に向く。 金型による製造なことから、アプリケーションを限定して液滴作製のみを用いるケースも多く、コスト性に優れる。

実用化されている製品は、個々の単位操作は非常にシンプルなものが採用されている。マイクロフレイディクス全体の市場としては、2019年～2025年にかけてはCAGR（年平均成長率）は引き続き15～20%と予測されており、今後は、スループットやコストを考慮した製品が求められると考えられる。また、これまであまり注目されていなかった、量産時の加工精度や、表面処理など、付加価値を備えたデバイスへの需要も高まると予測される。市場展開としては、現在中心のNGS用前処理装置から、ワクチン開発のみならず、メタボロミクス系を含むバイオ研究一般に使用される機器が上市されることが予想される。

Symposium | Special Program | XAFS Analysis for Chemists—Fundamental Guidance and the Cutting-Edge Applications

[B202-3pm] XAFS Analysis for Chemists— Fundamental Guidance and the Cutting-Edge Applications

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)

[B202-3pm-01] Introduction to XAFS - its authorized measurement and analysis.

○Kiyotaka Asakura¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

[B202-3pm-02] Fundamental Guidance of High-Energy Resolution XAFS and their Applications

○Naomi Kawamura¹ (1. Japan Synchrotron Radiation Research Institute)

1:35 PM - 2:05 PM

[B202-3pm-03] XAFS imaging measurement using X-ray microscopy

○Oki Sekizawa¹ (1. JASRI)

2:05 PM - 2:35 PM

[B202-3pm-04] Analysis of lithium-ion batteries using synchrotron X-ray imaging

○Hisao Yamashige¹ (1. Toyota Motor Corporation)

2:35 PM - 3:05 PM

[B202-3pm-05] Sparse modeling of extended X-ray absorption fine structure

○Ichiro Akai¹, Hiroyuki Kumazoe¹, Yasuhiko Igarashi², Fabio Iesari³, Kazunori Iwamitsu¹, Toshihiro Okajima³, Yoshiki Seno⁴, Masato Okada⁵ (1. Kumamoto Univ., 2. Univ. of Tsukuba, 3. Aichi SR, 4. SAGA-LS, 5. The Univ. of Tokyo)

3:05 PM - 3:35 PM

XAFS の基礎 — XAFS の一般的な測定法と解析法

(北海道大学) 朝倉清高

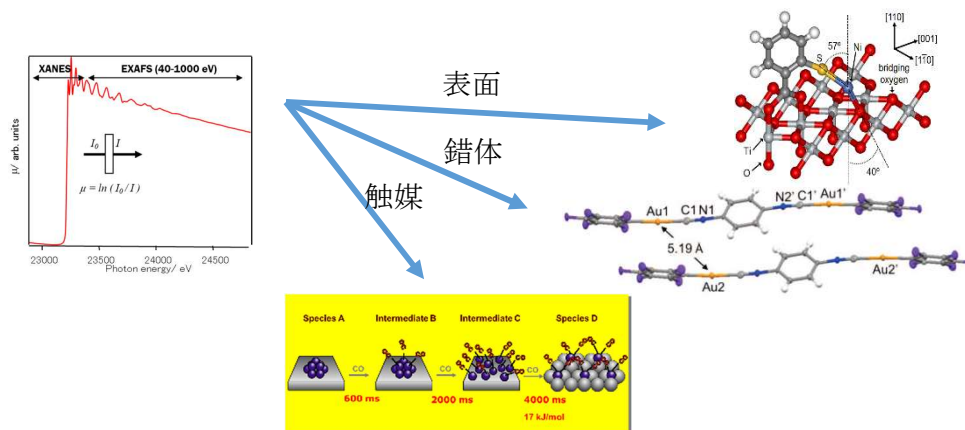
Introduction to XAFS - its measurement and analysis

(Hokkaido Univ.) Kiyotaka Asakura

XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy is a powerful technique to identify the local structure and the electronic state of X-ray absorbing atom. It has an element specific tool and does not require the special measurement environment. Consequently, it is used to wide fields of chemistry such as catalysis, surface, environmental science and metal complex dissolved in solution. Advent of the new third generation synchrotron radiation XAFS has made a great progress in the recent decade. In this short symposium many advanced techniques are presented. In this talk, I will give an introductory talk about XAFS and provide the fundamentals of measurements and analysis of XAFS for the convenience to the audience.

Keywords : X-ray absorption fine structure

XAFS(X-ray absorption fine structure) 分光法は、X線吸収原子周辺の局所構造や電子状態を決定できる有力な手法である。元素選択的な特徴を有し、結晶性であることや特殊な測定環境(真空)を必要としないことから、化学の様々な分野-触媒、環境、表面、溶液中錯体構造—などで広く応用されている。最近第3世代放射光の利用が可能になり、この10年間著しく進歩を遂げた。本シンポジウムでは、その最先端のXAFSについて様々な話が用意されている。本講演では、XAFSの基礎として、測定法と解析法について述べ、参加者の理解の助けにしたいと思う。



XAFS スペクトルとその応用例

- 1) 日本 XAFS 研究会編, “XAFS の基礎と応用” (2017)

高分解能 XAFS の基礎とその応用

(公益財団法人 高輝度光科学研究センター¹) ○河村 直己¹

Fundamental Guidance of High-Energy Resolution XAFS and their Applications (¹*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Naomi Kawamura¹

X-ray absorption spectroscopy (XAFS) is one of useful tools to provide information of chemical states for the specific element. However, the spectrum has a limitation of energy resolution due to the lifetime effect of core hole. To suppress the limitation, high-energy resolution fluorescence detection (HERFD)-XAFS method using X-ray emission spectroscopy has attracted much attention and has been actively used at synchrotron radiation facilities around the world in recent years. In this presentation, the basic principle of HERFD-XAFS and its applications will be briefly introduced.

Keywords : *X-ray Emission Spectroscopy (XES); X-ray Absorption Fine Structure (XAFS); High-Energy Resolution Fluorescence Detected XAFS;*

X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法は、対象とする元素の吸収端を利用することによって (1) 元素選択的、(2) 電子軌道選択的な電子状態に関する情報を抽出でき、さらに電子間相互作用による化学効果によって (3) 価数、結合、配位といった化学状態の決定できる有用な手法の一つである。XAFS 分光が盛んに行われるようになったのは、放射光による X 線エネルギーの可変な分光法の実現と上述の化学状態の決定に加え、気体・液体・固体・非晶質といった状態を問わずに特定元素の局所構造の決定ができる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の手法が確立されたことに由来する。

XAFS 分光法は、吸収端近傍で観測される微細構造 (XANES) に電子状態に関する詳細な情報が含まれている。従来の XAFS 分光法では、そのスペクトル構造は電子の励起過程で生じる内殻正孔の寿命幅の効果によってぼやけを生じるため、そのエネルギー分解能は制限を受けている。これは実験分解能 (特に X 線光学系) をいくら向上させても原理的に抑制することはできない。一方で、その寿命幅の効果を抑制する手法として、最近、X 線発光分光 (XES) を用いた高エネルギー分解能 (HERFD)-XAFS 分光法[1]が注目されており、世界の放射光施設で盛んに利用されている[2-5]。HERFD-XAFS 分光法は、X 線吸収過程で生じる内殻正孔を埋めるように、それよりもエネルギー的に高い準位の電子が遷移 (脱励起) した際に発生する X 線 (蛍光 X 線) を分光結晶などにより比較的高いエネルギー分解能で検出することで、XAFS スペクトルを取得する方法である。この方法では、終状態となる内殻正孔が吸収過程で生じる内殻正孔よりもエネルギー的に浅い準位になるため、寿命幅の効果によるエネルギーのぼやけが抑制されることで、エネルギー分解能の高い XAFS スペクトルが得られる。本手法は、原理的には重元素の内殻電子による励起ほど、また浅い内殻からの蛍光 X 線を利用するほど、その効果は大きくなる。

HERFD-XAFS 分光法は、従来の XAFS 分光法と比較してエネルギー分解能の高いスペクトルが得られるだけでなく、分光結晶による蛍光 X 線の高エネルギー分解能

化の恩恵を受けることによって、例えば、吸収端を跨ぐような XAFS 測定、半導体検出器 (SSD や SDD) では分離できない蛍光 X 線を利用した XAFS 測定にも適用可能となる[6]。一方で、XES 法そのものが二次光学過程である上、その高エネルギー分解能化による感度の低さが弱点となっている。その弱点を克服するため、近年、HERFD-XAFS 分光法は複数の分光結晶を利用する高感度化が進められており、日本国内では SPring-8 BL39XU において高感度型 X 線発光分光器の開発が行われた[7]。本講演では、HERFD-XAFS 分光法の原理と高感度型 X 線発光分光器の紹介、およびそれを利用した応用研究について紹介する。

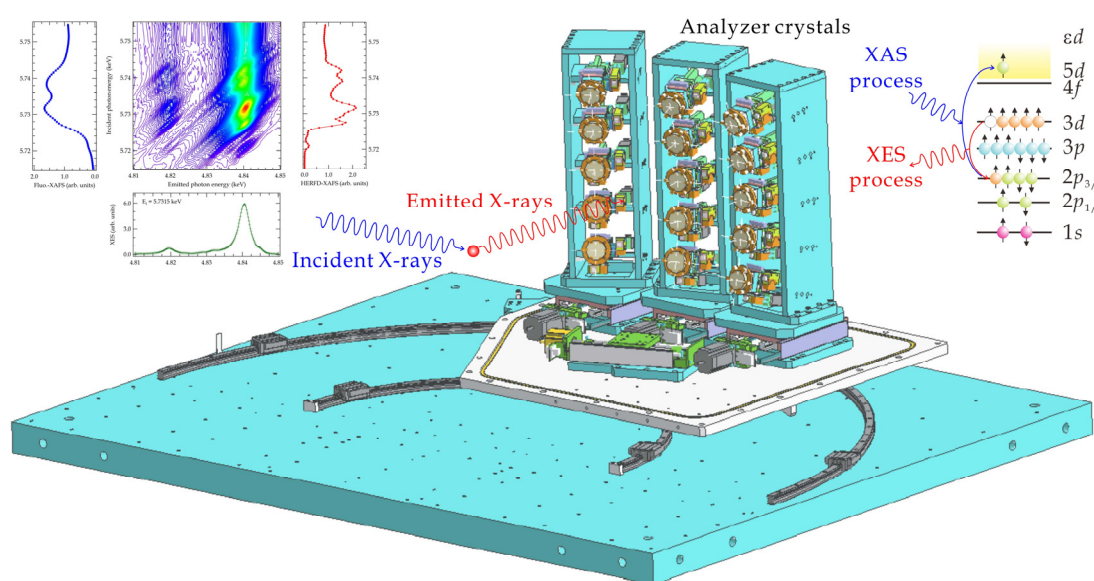


Fig. Illustration of X-ray emission spectrometer installed at BL39XU of SPring-8. Right top and left top show a simple diagram of XAS and XES process and a 2D map of XES spectra for Ce $La_{1,2}$ emission in CeO_2 , respectively.

- 1) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2850.
- 2) P. Glatzel and U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 65-95.
- 3) P. Glatzel, A. Haris, P. Maion, M. Sikora, T.-Ch. Weng, C. Guilloud, S. Lafuerza, M. Rovezzi, B. Detlefs, and L. Ducotté, *J. Synchrotron Rad.* **2021**, 28, 362-371.
- 4) Y. M. Xiao, P. Chow, G. Boman, L. G. Bai, E. Rod, A. Bommannavar, C. Kenney-Benson, S. Sinogeikin, and G. Y. Shen, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, 86, 072206.
- 5) S. Hayama, R. Boada, J. Chaboy, A. Birt, G. Duller, L. Cahill, A. Freeman, M. Amboage, L. Keenan, and S. Diaz-Moreno, *J. Phys.: Condens. Matter* **2021**, 33, 284003.
- 6) R. Konagaya, N. Kawamura, A. Yamaguchi, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1570-1572.
- 7) N. Kawamura, EBS Workshop on X-ray Emission Spectroscopy, **2019**, ESRF, France, P11.

X 線顕微鏡を利用した XAFS イメージング計測とその利用

(JASRI) ○関澤央輝

XAFS imaging measurement using X-ray microscopy (Japan Synchrotron Radiation Research Institute) ○Oki Sekizawa

SPRING-8 BL37XU is a hard X-ray undulator beamline for trace element analysis and chemical/elemental imaging dedicated to various X-ray spectroscopy methods such as scanning X-ray micro-spectroscopy, full-field spectroscopic imaging and ultratrace element analysis. In this presentation, we introduce the current status of microspectroscopic imaging methods and their applications.

Keywords : X-ray microscopy, X-ray absorption fine structure, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray microspectroscopy

SPRING-8 BL37XU は高輝度アンジュレーター光を光源とし、分光計測に適した光学系によって構成されていることから、X 線顕微法と XAFS 法を組み合わせた顕微分光イメージング法が多くユーザーによって利用されている。本発表では BL37XU において現在利用されている様々な顕微分光イメージング法(表 1)の現状とその利用例を紹介する。

走査型顕微分光イメージング法

本手法は X 線用の集光光学素子を利用して X 線を集光して行う顕微分光法である。空間分解能は集光された X 線のサイズによって決定し、視野はステージを走査するパラメータによって任意に決定できる。最大 55 keV までのエネルギー領域で KB ミラーによる 100 nm の集光ビームが利用可能となっている。本手法の利点としては蛍光検出器の併用が可能であり、他の手法に比べて格段に試料や測定環境の適用範囲が広がっていることがあげられる。本手法の欠点としては集光した X 線を試料の各座標に対して 1 点 1 点当てて計測するため計測時間が非常に大きい。近年ではステージを連続駆動させながら計測を行う on the fly 方式の導入などによる計測時間の短縮により 2 次元 XAFS 計測が現実的な時間で計測可能となり、既に複数のユーザーによる走査型 2D-XAFS 計測が実施されている。

全視野型顕微分光イメージング法

本手法は試料を透過した X 線を 2 次元検出器で計測する顕微分光法である。本手法の利点は試料を走査することなく計測可能な点であり、1 度に計測できる視野も 100 μm ~ 1 mm と比較的大きい。ただし本手法の欠点としては透過法であることから XAFS 計測を行うためには試料の厚みに通常の XAFS 計測と同等の制約がある。

投影像を直接 2 次元検出器で計測する全視野投影型分光イメージング法は、X 線可視光変換型の CMOS カメラによる空間分解能は 1 μm 、撮像時間は 1 枚あたり 10 ms 程度と高速計測が可能となっている。特に 3 次元計測については 1 エネルギー点あたりの計測時間が 30 s 程度と現実的な時間スケールでの XAFS 計測が可能であり、既に複数のユーザーによる 3 次元 XAFS 計測が実施されている。

全視野結像型顕微分光イメージング法は試料の前後に集光/結像光学素子を配置することにより拡大光学系を構築し、2次元検出器の素子サイズ以下の空間分解能を達成する方法である。集光光学素子としてキャピラリレンズやコンデンサゾーンプレート、結像光学素子としてフレネルゾーンプレートを用いた計測システムを整備しており、空間分解能 50 nm での顕微 XAFS 計測が可能となっている。光学素子には色収差があるほか X 線の回折効率が比較的悪いいため、撮像時間は1枚あたり 1 ~ 10 s と投影型と比べて計測時間が長くなっているが、高空間分解能 3 次元 XAFS 計測も実施されている。

表 1 SPring-8 BL37XU で展開している顕微分光イメージング法

手法	エネルギー	空間分解能	視野	測定時間/枚	測定対象	利点
走査型	5 ~ 55 keV	100 nm	$\mu\text{m} \sim \text{mm}$	視野に依存	バルク 希薄	高感度 高分解能
全視野 投影型	5 ~ 100 keV	1 μm	1 mm	10 ms ~	バルク	高速 広視野
全視野 結像型	7 ~ 15 keV	50 nm	$\sim 100 \mu\text{m}$	1 s ~	バルク	高分解能

放射光 X 線イメージングを用いたリチウムイオン電池の解析

(トヨタ自動車¹⁾) ○山重 寿夫¹

Analysis of lithium-ion batteries using synchrotron X-ray imaging (¹ *Material Foundation Development Dept., Electrification & Environment Material Engineering Div., Toyota Motor Corp.*) ○Hisao Yamashige¹

We have studied potential distribution in the positive electrode of a Li-ion battery by using a micro XAFS method. In the previous studies, we observed the three-dimensional distribution of various Co-oxidation states in LiCoO₂ (LCO) active materials. We also found that as a LCO electrode is charged, the surface of the electrode is preferentially oxidized than the inside area.

This study compares the reaction distributions of two different electrodes (LiFePO₄ (LFP) and LCO) during the relaxation. Immediately after the LFP was charged (1C CC charge to 4.3V), the edge of the surface shifted to higher energy than did that of the inside. This positive shift indicates that the oxidation state of Fe increased with lithium extraction and that the potential mal-distribution occurred between the surface and inside of the electrode. 24-hour after the charge, the same edge positive shift was also observed in the XANES spectra of the LFP electrode. These results suggest that the potential mal-distribution in the entire LFP electrode did not relax in the experimental period. In contrast, the potential mal-distribution between the surface and inside of a LCO electrode, which existed immediately after the electrode was charged, did relax 24-hour after the charge, due to the effect of “potential relaxation”. I shall elaborate on this phenomenon at the conference.

Keywords : *Synchrotron Radiation, X-ray Imaging, Lithium-ion Battery*

我々は、マイクロ XAFS 法を用いて、リチウムイオン電池の正極における電位分布を調べた。これまでの研究で、LiCoO₂ (LCO) 活物質における様々な Co 酸化状態の 3 次元的な分布を観察してきた。また、LCO 電極が充電されると、電極の表面が内部に比べて優先的に酸化されることを明らかにした¹⁾。

本研究では、2 種類の電極 (LiFePO₄ (LFP) と LCO) の緩和時における反応分布状態およびその挙動を比較した。LFP を充電した直後 (4.3V まで 1C CC 充電)、表面の吸収端は、内部よりも高エネルギー側へシフトしていた。この高エネルギー側へのシフトは、リチウムイオンの脱離に伴って Fe の酸化状態が増加し、電極の表面と内部において電位分布が発生したことを示している。充電から 24 時間後、LFP 電極の XANES スペクトルにも同じ吸収端の高エネルギー側へのシフトが確認された。これらの結果は、LFP 電極全体の電位分布が実験中に緩和されなかったことを示している。一方、LCO 電極では、充電直後には表面と内部に存在していた電位分布において、充電後 24 時間後には「電位緩和」の効果が見られた。この現象については、当日詳しく解説する。

1) H. Yamashige, et al. 52th Battery Symposium, Nagoya, 9th Nov 2010.

EXAFS のスパースモデリング

(¹熊大・²筑波大・³あいち SR・⁴SAGA-LS・⁵東大)

○赤井一郎¹・熊添博之¹・五十嵐康彦²・Fabio Iesari³・岩満一功¹・岡島敏浩³・妹尾与志木⁴・岡田真人⁵

Sparse modeling of extended X-ray absorption fine structure

(¹Kumamoto Univ., ²Univ. Tsukuba, ³Aichi SR, ⁴SAGA-LS, ⁵Univ. Tokyo)

○Ichiro Akai,¹ Hiroyuki Kumazoe,¹ Yasuhiko Igarashi,² Fabio Iesari,³ Kazunori Iwamitsu,¹ Toshihiro Okajima,³ Yoshiki Seno,⁴ Masato Okada⁵

To analyze extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data, we propose a Bayesian sparse modeling method with basis functions¹⁾ representing two-body multiple scattering of photoelectron waves by the Hedin-Lundqvist potential²⁾. This method does not require a structural model in advance, and we can analyze the respective long-range partial distribution function with the correct interatomic distances together with identifying the respective elements. In addition, this method has high noise tolerance and is especially useful for the materials with weak X-ray absorption and for analysis of severe signal-to-noise ratio EXAFS data. By applying this method to analyze the EXAFS data measured at the K-edge of Y atoms in a YO_xH_y epitaxial thin-film crystal³⁾, the radial distances of the first nearest O atom (Y-O) and the second nearest Y atoms (Y-Y) were correctly estimated, and the ratio of these radial distances indicated that the interstitial O-site is tetrahedral⁴⁾ in the fcc lattice structure of Y atoms. These results are based on the research supported by JST, CREST, JPMJCR1861 and JPMJCR1761.

Keywords : EXAFS; Sparse modeling; Bayesian inference; Information criterion

本発表では、Hedin-Lundqvist ポテンシャル²⁾による光電子波の2体多重散乱を表す基底関数¹⁾を用いて、拡張X線吸収微細構造(EXAFS)データを解析するベイジアン・スパースモデリングについて報告する。この解析法では、材料の構造モデルを事前に必要とせず、配位原子の元素種を識別した上で、正しい原子間距離で長距離の部分動径分布関数を高いノイズ耐性で解析することが可能で、特に、X線吸収量が弱く、S/N比が厳しいEXAFSデータの解析に有効である。また本解析法を、 YO_xH_y エピタキシャル薄膜結晶³⁾でY原子のK吸収端において計測されたEXAFS解析に適用して、第1近接O原子(Y-O)と第2近接Y原子との動径距離(Y-Y)を正しく推定し、その原子間距離の比から、Y原子のfcc格子構造の中で、O原子が四面体配置で位置する⁴⁾ことが分かった。本講演の成果は、JST, CREST, JPMJCR1861, JPMJCR1761の支援を受けた研究に基づく。

- 1) A. Filipponi, *J. Phys.: Cond. Mat.* **1994**, 6, 8415; A. Di Cicco, GNXAS: Extended Suite of Programs for Advanced X-Ray Absorption Data-Analysis: Methodology and Practice, TASK Publishing, Gdansk, Poland, 2009.
- 2) L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1971**, 4, 2064.
- 3) R. Shimizu, H. Oguchi, T. Hitosugi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2020**, 89, 051012.
- 4) H. Kumazoe, Y. Igarashi, F. Iesari, R. Shimizu, Y. Komatsu, T. Hitosugi, D. Matsumura, H. Saitoh, K. Iwamitsu, T. Okajima, Y. Seno, M. Okada, I. Akai, *AIP Adv.* **2021**, 11, 125013.

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: Diverse Exciton Chemistry for Future Science

[B303-4pm] Luminescence Chemistry Ensemble: Diverse Exciton Chemistry for Future Science

Chair, Symposium organizer: Tomoaki Miura, Taro Uematsu, Kazuki Nakamura, Katsumi Tokumaru, Naoki Umeda, Shuzo Hirata, Takashi Tachikawa

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-4pm-01] Luminescent properties of lanthanide complexes with phosphine oxide ligands containing polyaromatic frameworks.

○Yuichi Kitagawa¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

[B303-4pm-02] Spin-correlated luminescence of organic radicals and radical-based metal complexes

○Tetsuro Kusamoto^{1,2} (1. Institute for Molecular Science, 2. PRESTO, JST)

1:35 PM - 2:05 PM

[B303-4pm-03] Spontaneous dissociation of charge-transfer type excitons in organic solid-state films

○Hajime Nakanotani¹ (1. Kyushu University)

2:05 PM - 2:35 PM

[B303-4pm-04] Post-synthetic surface modification of perovskite nanocrystals for LED applications

○Takayuki Chiba¹ (1. Yamagata University)

2:35 PM - 3:05 PM

[B303-4pm-05] Synthesis strategy of Ag-based multinary quantum dots from the perspective of controlling emission properties

○Tatsuya Kameyama^{1,2} (1. Nagoya Univ., 2. JST-PRESTO)

3:05 PM - 3:35 PM

Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Phosphine Oxide Ligands Containing Polyaromatic Frameworks

(Faculty of Engineering, Hokkaido University) ○Yuichi Kitagawa

Keywords: Lanthanide complex; Luminescence; Europium; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Sensor

Lanthanides include 15 elements (Figure 1a, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu), which form stable trivalent ions. The lanthanide ions are characterized by an incompletely filled 4f shell (with the exception of Lu(III)). The 4f orbitals are shielded from the surrounding by the filled 5s and 5p orbitals. Therefore, 4f–4f electronic transitions produce sharp emission lines

(full width at half-maximum, (fwhm) < 10 nm).¹⁻² Lanthanide(III) complexes, composed of lanthanide(III) ions (with a luminescent center) and organic ligands (strong light absorbers), provide strong luminescence (Figure 1b–c). Organic ligand design is a key factor for the enhancement of brightness. Recently, I have built some model systems of strongly luminescent lanthanide complexes with phosphine oxide ligands based on polycyclic aromatic hydrocarbons.³⁻⁷ These complexes displayed both bright emission³⁻⁴ and physical sensing properties.⁵⁻⁷ In this presentation, I will showcase a novel molecular design strategy for bright luminescent lanthanide complexes with polyaromatic-based ligands.

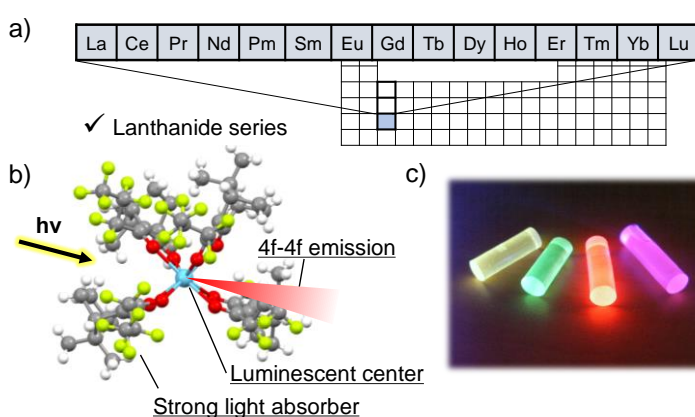


Fig. 1 (a) Lanthanides in the periodic table, (b) Structure of the luminescent lanthanide complex (c) Luminescent photograph based on lanthanide complexes.

- 1) J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **293**, 19-47 (2015).
- 2) J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2729–2755.
- 3) Y. Kitagawa, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Dalton Trans.* **47**, 7327-7332 (2020).
- 4) Y. Kitagawa, F. Suzue, T. Nakanishi, K. Fushimi, T. Seki, H. Ito, Y. Hasegawa, *Commun. Chem.* **3**, 1–7 (2020).
- 5) Y. Kitagawa, M. Kumagai, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Inorg. Chem.* **59**, 5865–5871 (2020).
- 6) Y. Kitagawa, M. Kumagai, P. P. Ferreira da Rosa, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur.-J.* **27**, 264-269 (2021).
- 7) Y. Kitagawa, A. Naito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur.-J.* **27**, 2279-2283 (2021).

Spin-correlated Luminescence of Organic Radicals and Radical-based Metal Complexes

(¹*Institute for Molecular Science*, ²*JST-PRESTO*) ○Tetsuro Kusamoto

Keywords: Radicals; Luminescence; Spin; Magnetic field effect

Introduction

Stable organic radicals have long been considered as non-emissive or highly light-sensitive species. Recent developments of luminescent radicals have revealed their unique emission characteristics based on the doublet states, such as efficient exciton generation in electroluminescent devices and the absence of heavy atom effect.¹ We have developed a highly photostable luminescent radical PyBTM (Figure 1a).² The photofunctions of PyBTM can be enhanced by coordination to metal ions; for example, the photoluminescence quantum yield, fluorescence wavelength, and the stability in the photoexcited state all increases upon coordination to Au¹.³

One of the important challenges that remains unexplored in the studies of luminescent radicals is to develop photofunctions based on the interplay between luminescence and spin, which are difficult (or impossible) for conventional closed-shell photoemissive molecules to achieve. To tackle this challenge, I focus on magnetic-field-controlled photofunctions of radicals as their novel spin-correlated luminescence properties. Here I show recent progress on magnetic-field-responsive luminescence (i.e., magnetoluminescence) of radicals.

Magnetoluminescence of radicals doped into solid matrix

We investigated the emission properties of PyBTM that was doped into host molecular crystals.⁴ The 0.05 wt%-doped crystals displayed luminescence attributed to a radical monomer with a room-temperature emission quantum yield of 89%, which is exceptionally high among organic radicals. A new broad emission band assignable to an excimer emerged at longer wavelength region as the doping concentration increased. The 10 wt%-doped crystals displayed both PyBTM monomer-like and excimer-centered emission bands, and the intensity ratio of the two bands changed drastically by applying a magnetic field of up to 18 T at 4.2 K (Figure 1b). This is the first observation of magnetoluminescence of organic

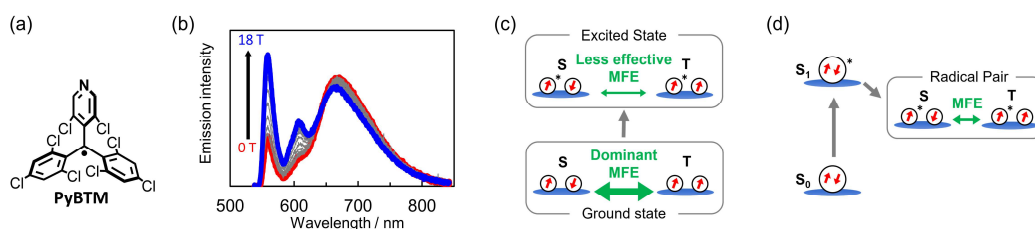


Figure 1. (a) Chemical structure of PyBTM. (b) Magnetic field dependence of emission spectra of 10 wt%-doped crystals at 4.2 K. (c,d) Scheme of magnetic field effects on (c) radicals in the present system and (d) conventional ground-state closed-shell molecules.

radicals. Detailed investigations on time-resolved emission and quantum mechanical simulations allowed to establish a plausible mechanism for the magnetoluminescence, then disclosed the role of the magnetic field; it dominantly affects the spin sublevel population of radical dimers in the ground states.⁵ This situation is distinctly different from that in conventional closed-shell molecules, where the magnetic field modulate their excited-state spin multiplicity (Figures 1c,d). Namely, the spin degree of freedom of ground-state open-shell molecules is a new key for achieving magnetic-field-controlled molecular photofunctions. The magnetoluminescence could also be observed in the other radical or radical-Zn complex doping systems,^{6,7} suggesting the generality of magnetic field effects on the luminescence of radicals.

Magnetoluminescence of radical-based 1D and 2D coordination polymers

Magnetoluminescence was shown to be achieved not only by radicals doped in host matrices but also by radicals periodically arranged in crystal lattices.⁸ The luminescence properties of bisPyTM and trisPyM radicals and their 1D and 2D Zn^{II} coordination polymers (CPs) were investigated (Figure 2). Although solid-state emissions of bisPyTM and trisPyM were not affected significantly by external magnetic field at 4.2 K, those of CPs were greatly modulated. We propose that the reduction of radical–radical interactions in CPs is a key for achieving magnetoluminescence. Because CPs have advantages in the molecular designability and property tunability, including inter-/intramolecular electronic and magnetic interactions, over randomly dispersed doping systems, the methodology developed here would contribute to molecular designs for developing spin-luminescence correlated phenomena.

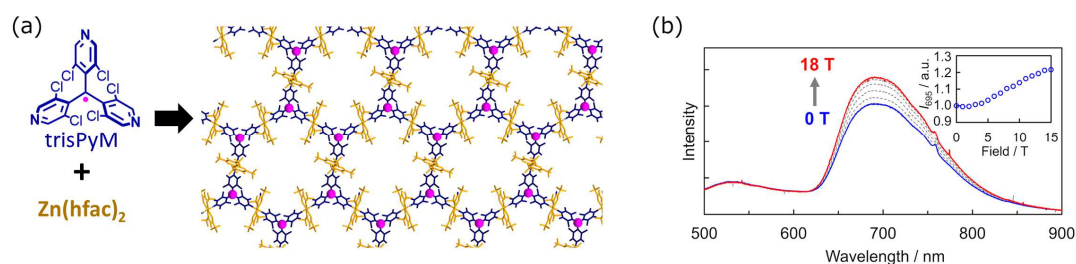


Figure 2. (a) Crystal structure of trisPyM-based 2D CP and chemical structures of its components (b) Magnetic field dependence of emission spectra of the 2D CP at 4.2 K.

1) T. Kusamoto and S. Kimura, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 1445. 2) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 11845. 3) Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2015, **54**, 3731. 4) S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki and H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 12711. 5) S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 2025. 6) S. Kimura, S. Kimura, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 11195. 7) R. Matsuoka, S. Kimura and T. Kusamoto, *ChemPhotoChem*, 2021, **5**, 669. 8) S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara and T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 5610.

Spontaneous dissociation of charge-transfer type excitons in organic solid-state films

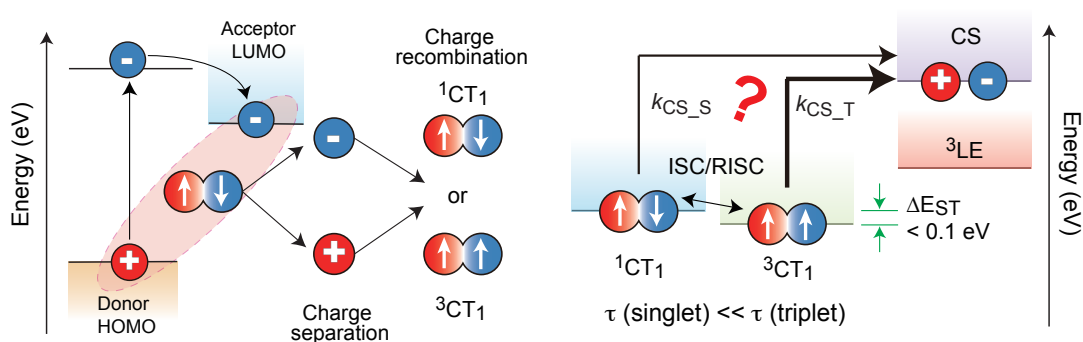
(Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University)

○Hajime Nakanotani

Keywords: charge-transfer type exciton; exciton dissociation; thermally-activated delayed fluorescence; spontaneous orientation polarization

Clarification of the role of the spin-state that initiates exciton dissociation is critical to attaining a fundamental understanding of the mechanism of organic optoelectronics devices. For example, the formation of low-energy triplet excitons *via* recombination of photogenerated carriers is generally considered a major energy-loss pathway in donor–acceptor (D–A) blend-type organic photovoltaics (1), leading to a low carrier extraction yield. Indeed, an excited spin-triplet state with an energy lower than that of excited spin-singlet state is disadvantageous in exciton dissociation. However, a small electron exchange integral results in small singlet-triplet energy splitting in some material systems (2). Therefore, if the energy level of an excited spin-triplet is nearly isoenergetically aligned with that of an excited spin-singlet, the question arises as to which excited spin state is advantageous for the dissociation events following the formation of the exciton (**Fig. 1**).

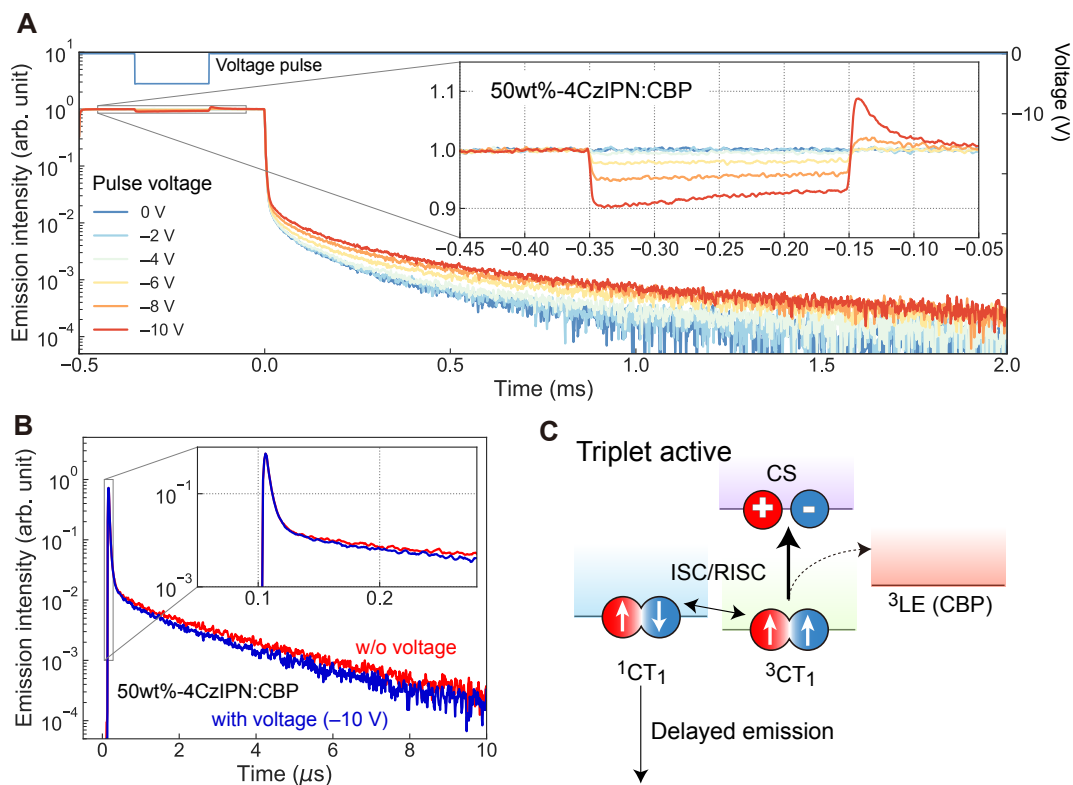
In this work, we therefore focused on the exciton dissociation dynamics of a highly-doped polar organic molecules exhibiting thermally-activated delayed fluorescence (TADF) in host molecules, *i.e.*, 2,4,5,6-tetra(9H-carbazol-9-yl)iso-phthalonitrile (4CzIPN) doped CBP film, because the excited spin-triplet is nearly isoenergetically aligned with that of an excited spin-singlet. **Figure 2a** shows the transient photoluminescence (TRPL) profiles for 4CzIPN:CBP film. After the photoexcitation light was turned off, two components in the emission decay were observed in the measurement time range of ~ 2 ms: an inherent radiative decay due to 4CzIPN and a long-lived emission decay arising from slow recombination of charge carriers dissociated from the 4CzIPN excitons (3). Notably, the excitons of 4CzIPN can also dissociate upon application of an external voltage to the films, and the long-lived emission intensity become stronger with increasing of the voltage,



indicating that the charge carriers generated by the dissociation of excitons can essentially maintain a stable state at least on the millisecond time scale in the film.

We then evaluated the electrical-field-modulated TRPL in the 50-wt%-4CzIPN:CBP film to directly confirm the spin-selective exciton dissociation. The delayed component (intrinsic delayed fluorescence lifetime *via* $^3\text{CT}_1$) in the 50-wt%-4CzIPN:CBP film with a negative voltage was appreciably attenuated compared with that of the device without an electric field, whereas the prompt decay component was unchanged (**Fig. 2b**). These results clearly suggest that the charge separation event after the formation of the excitonic states occurs selectively *via* the excited spin-triplet state and that the dissociation probability of the singlet excitons, contributing to the rapid radiative relaxation, is negligibly low (**Fig. 2c**). In fact, the relaxation time of the PL quenching after applying the external electric field is over several microseconds in the 4CzIPN:CBP film, indicating that the charge carriers are formed slowly (**Fig. 2a**).

We believe that our observations highlight that the charge separation following the exciton dissociation from the triplet CT states rather than the singlet CT states is inherently critical (4). In this presentation, we will discuss the experimental results in more detail.



- 1) T. M. Clarke, et al., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6736. 2) H. Nakanotani, et al., *Chem. Lett.* **2021**, 50, 938. 3) T. Yamanaka, et al., *Nat. Comm.* **2019**, 10, 5748. 4) T. Yamanaka, et al., (in press)

ペロブスカイトナノ結晶の表面処理と発光デバイスへの応用

(山形大院有機) ○千葉 貴之¹

Post-synthetic surface modification of perovskite nanocrystals for LED applications

(¹Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University,) ○Takayuki Chiba¹

Cesium lead halide perovskites nanocrystals (NCs), CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), have attracted much attention for apply in light-emitting devices (LEDs), owing to their high color purity and narrow full width at half maximum over the entire visible-wavelength range as well as their low-cost solution processing¹⁻³). Recently, metal halide treatment of perovskite nanocrystals (NCs) have explored to improve photoluminescence quantum efficiency (PLQY), colloidal stability, and performance of light-emitting devices (LEDs)⁴⁻⁵). In this work, we demonstrate the lead(II) bromide (PbBr_2) doping CsPbBr_3 NCs by post-synthetic treatment⁵). In general, PbBr_2 is insoluble in non-polar solvent such as toluene. The use of quaternary ammonium salt, didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB), enabled the complete dissolution of PbBr_2 in toluene. The PbBr_2 -DDAB doping treatment facilitated surface crystal growth and simultaneously enhanced the colloidal stability (more than 6 months). The PbBr_2 doped NCs exhibited a high PLQY (83.9% solution, 66.6% for film), excellent thermal stability, and enhancement of LED performances.

Keywords : perovskite nanocrystal, post-synthetic treatment, light-emitting devices

メタルハライドペロブスカイトナノ結晶 (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) は、高い発光量子収率と半値幅の狭い発光スペクトルを示し、塗布成膜が可能であることから、発光ダイオード (LED) 材料として期待されている¹⁻³)。近年、ハロゲンアニオン欠陥の補填や結晶構造の安定化を企図したナノ結晶の表面処理が検討されている⁴)。

本講演では、ペロブスカイトナノ結晶の高い分散安定性と LED 特性の向上を指向した金属ハライド塩のドーピング手法を紹介する⁵)。一般的に、臭化鉛は無極性溶媒であるトルエンに不溶であるが、四級アンモニウム塩を相間移動触媒として添加することで、トルエン中で臭化鉛が溶解することを見出した。合成した CsPbBr_3 と臭化鉛溶液を 80°C にて加熱攪拌し、二次的に結晶成長することで、発光量子収率や分散安定性が向上するとともに、ペロブスカイトナノ結晶 LED の高性能化に成功した。

- 1) T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y.-J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, *Nat. Photon.* 12, 681–687 (2018).
- 2) T. Chiba, S. Ishikawa, J. Sato, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Ohisa, J. Kido, *Adv. Opt. Mater.* 2000289 (2020).
- 3) W.-C. Chen, Y.-H. Fang, L.-G. Chen, F.-C. Liang, Z.-L. Yan, H. Ebe, Y. Takahashi, T. Chiba, J. Kido, C.-C. Kuo, *Chem. Eng. J.* 414, 128866 (2021).
- 4) T. Chiba, J. Sato, S. Ishikawa, Y. Takahashi, H. Ebe, S. Sumikoshi, S. Ohisa, J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 53891 (2020).
- 5) T. Chiba, Y. Takahashi, J. Sato, S. Ishikawa, H. Ebe, K. Tamura, S. Ohisa, J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 45574 (2020).

Synthesis Strategy of Ag-Based Multinary Quantum Dots from the Perspective of Controlling Emission Properties

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST-PRESTO)

○Tatsuya Kameyama^{1,2}

Keywords: Quantum Dots; Semiconductor Nanoparticles; Colloidal Synthesis, Photoluminescence; Band-edge Emission; I-III-VI Semiconductor

The synthesis and application of semiconductor quantum dots (QDs) have recently become one of the main topics of nano-colloidal chemistry. Conventional QDs such as CdSe, CdTe and PbSe have (1) a wide absorption band, (2) a high photoluminescence quantum yield (PL QY), and (3) a controllable energy gap (E_g) due to the quantum size effect. Because of these attractive optical properties, QDs have become key materials for optical and optoelectronic applications such as biological markers, light emitting devices, and solar cells. However, one of the biggest problems of CdSe and PbSe were that they contain highly toxic elements and therefore have limitations for commercial QD-based applications.

To overcome this disadvantage, efforts have been focused on the preparation of multinary semiconductor QDs consisting of a group I-III-VI semiconductor, such as CuInS₂ and AgInS₂. These low-toxic semiconductor QDs having a direct band gap and a large absorption coefficient have been extensively studied as luminescent and absorbing materials. Due to many efforts, these multinary QDs have been developed to show sufficiently strong emission (PL QY > 80%) in visible and the near-infrared (NIR) light regions. Unlike conventional binary QDs, the E_g of I-III-VI-based multinary QDs can be conveniently altered by changing the particle size as well as their chemical composition. Group I-III-VI semiconductors can easily form a solid solution with a group II-VI semiconductor having a similar crystal structure, and the particle composition greatly influences the E_g of QDs.

So far, we have developed I-III-VI-based semiconductor QDs of ZnS-AgInS₂ (ZAIS) solid solution with good PL properties and have been working on the control of their PL wavelength in the visible wavelength region by tuning in their size and chemical composition of the solid solution.¹⁻³ Furthermore, we have found that ZAIS QDs precisely synthesized in this manner are useful not only as light-emitting materials but also as energy conversion materials such as photocatalysts and sensitizers in solar cells. However, further improvements in the optical and photoelectrochemical properties are needed to replace high-quality conventional QDs with these multinary QDs. Recent advances in I-III-VI-based semiconductor QDs and their solid solutions for photoluminescence and photoelectrochemical applications will be present in this presentation.

1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 336. 2) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2015**, 119, 24740. 3) T. Kameyama, *et al.*, *Electrochemistry*, **2018**, 6, 291.

Symposium | Special Program | Inorganic materials design for antibacterial and antiviral function

[B201-2pm] Inorganic materials design for antibacterial and antiviral function

Chair, Symposium organizer: Hiroki Nagai, Yuriko Matsumura

Thu. Mar 24, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B201 (Online Meeting)

[B201-2pm-01] SARS-CoV-2 infection

○Emi E. Nakayama¹ (1. Research Institute for Microbial Diseases, Osaka University)

1:10 PM - 1:50 PM

[B201-2pm-02] The bactericidal effect of deep UV light-emitting diodes

○Takashi Douura¹ (1. SEIWA ELECTRIC MFG. CO., LTD.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B201-2pm-03] Antibacterial metallic materials

○Hiroshi Kawakami¹ (1. Osaka City Univeristy)

2:20 PM - 3:00 PM

[B201-2pm-04] Material surface modification to impart anti-viral/anti-bacterial activity by molecular precursor method

○Mitsunobu Sato¹ (1. Kogakuin University)

3:00 PM - 3:40 PM

新型コロナウイルス概説

(阪大微研¹) ○中山 英美¹

SARS-CoV-2 infection (¹*Research Institute for Microbial Diseases, Osaka University,*) ○Emi E. Nakayama,¹

The new coronavirus (SARS-CoV-2) is a circular envelope virus with a diameter of 100-200 nm. Since it has a lipid bilayer, it can be easily inactivated by alcohol or surfactants such as soap and detergent. The internal genetic information is single-stranded (+) RNA, and the genome is 30 kb long, making it susceptible to nucleic acid damage by UV light. In this talk, we will outline the virus inactivation method and infectivity assay.

Keywords : SARS-CoV-2; Inactivation; UVC; TCID50

新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)は直径 100-200nm の円形のエンベロープウイルスである。脂質二重膜を持つことから、アルコールあるいは石鹼・洗剤などの界面活性剤によって容易に不活化することが可能である。内部の遺伝情報は1本鎖の(+)鎖RNAで、ゲノムが30kbと長いため、紫外線による核酸損傷も受け易い。本講演では、ウイルス不活化法と感染性測定法について概説する。

深紫外 LED と殺菌

(星和電機株式会社) ○堂浦 剛

The bactericidal effect of deep UV light-emitting diodes (*SEIWA ELECTRIC MFG. CO., LTD.*)

○Takashi Douura

Ultraviolet rays (UVs) are divided into UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), and UV-C (280-100 nm) based on the wavelength. The excellent properties of UV-C, such as water purification and sanitization, have enabled their extensive use in the food and medical fields. Low- or Medium pressure mercury lamps have been commonly used as light sources. On the other hand, UV-C light-emitting diodes (LEDs) have attracted numerous attention in terms of safety in recent years, because they can serve as a mercury-free light source. Unlike mercury lamps, LEDs can illuminate immediately upon starting without warm-up operations, resulting in energy saving. Further, LED modules can be designed intentionally owing to their compactness. As a result, LED-based sterilizing devices enable point-of-use water purification. However, UV-LEDs still suffer from low luminous efficiency and heat generation. Thus, they should be fabricated to provide high heat dissipation efficiency. Hence, Seiwa Electric Mfg. Co. Ltd. developed a flow-through small sterilizing device based on UV-C-LEDs. Importantly, the sanitizing effect of the device is determined by several factors, such as structures or flow rates, and differs depending on the kinds of bacteria samples. To confirm this, we clarified the correlation between UV-irradiation intensity and an inactivating effect on a target bacteria. In addition, we also explored the antibacterial effects of UV-C irradiation power and flow rates on water sanitization through water-flowing tests in practical use. In this presentation, we will provide more detailed results and discussion.

Keywords : *deep UV light-emitting diodes, sanitization, water purification*

紫外線は波長により、UVA(400-315nm)、UVB(315-280nm)、UVC(280-100nm)に分類される。UVC は、水や空気を除菌する機能を有し、医療や食品分野などで幅広く利用されている。光源は、低圧水銀ランプや中圧水銀ランプが主流であるが、近年水銀フリー光源として、深紫外 LED(UVC-LED)が注目されている。UVC-LED は、水銀ランプと比較して、ウォームアップが不要であり、即時使用可能である。また、小型であることから構造の自由度が大きく、除菌したい場所に直接設置可能な Point of Use (POU)にも適している。しかし、その発光効率は低く、発熱の課題があるため、放熱機構は必須である。

星和電機(株)は、流水除菌に着目し、小型リアクターの開発を進めている。流水除菌リアクターの仕様は、その目的により、構造や流量、対象の微生物種が異なる。本発表では、その一例として、回分式試験における、紫外線量と微生物の不活化性能と、実用的な流水試験における、紫外線出力や流量と水除菌性能の関係について報告する。

抗菌性金属材料

(阪市大院工) ○川上 洋司

Antibacterial metallic materials (*Faculty of Engineering, Osaka City University*)○Hiroshi Kawakami

Copper and its alloys have been recognized as bactericidal and antiviral metals. Copper and certain types of copper alloys were registered by U.S. Environmental Protection Agency as antibacterial metallic materials. Introducing copper and its alloys in frequently hand touched surfaces is expected to be a measure against indirect contact infections. Bactericidal activities of copper have been termed "contact killing", which consists of four functions of copper ions, i.e. initiation of reactive oxide species, membrane damages, protein damages, and, DNA damages. These functions act individually or simultaneously inducing bacterial cells to death. Impacts of nanoparticles of copper and its oxides on environment are not clear and necessary to be investigated.

Keywords : antibacterial, copper and copper alloys, environmental surface, hospital-acquired infection

銀や銅などは抗菌性を有する金属材料として知られている。特に銅とその合金は実用的な抗菌性金属材料として期待されている。2008年に銅の抗菌性を米国環境保護庁(EPA: U.S. Environmental Protection Agency)は公衆衛生効果を有する固体としての銅合金の登録を認めた¹⁾。銅とその合金はEPAが抗菌性を認めた初めての固体である。さらにEPAは2021年にこの抗菌性銅合金の一部(銅含有率 $\geq 95.6\%$)について、SARS-CoV-2を不活化する効果があると発表した。

医療従事者や患者が頻繁に触れる環境表面は病原菌で汚染されている。環境表面上において病原菌は数週間も生き延びることがある。病原菌で汚染された環境表面を人が触れることにより、病原菌が人から環境表面を介して人へと伝播することがある。このような間接触感染は院内感染における病原菌の主要な伝播ルートの一つである。アメリカにおける院内感染による損失は少なくとも約300億ドルに上ると見積もられている²⁾。ベットレールや手すりなど、人が頻繁に触れる環境表面に銅や銅合金を用いることにより、環境表面の汚染を効果的に低減させることができる³⁾。

銅の抗菌機序として"contact killing"が提唱されている。"contact killing"では細胞が銅表面に触れる必要はなく、水溶液中で銅表面近傍に銅イオン濃度が1 mM程度の層が形成され、その層に細胞が触れると次に示す4つの作用により細胞が死ぬと考えられている⁴⁾。

- i) ヒドロキシラジカル：フェントン様反応によって発生したヒドロキシラジカルが細胞内の有機物を分解する。
- ii) 細胞膜構造の損傷：活性酸素種が細胞膜のリン脂質を酸化する、もしくは、銅イオンが細胞膜構造を構成する分子と結合することにより細胞膜が損傷する。
- iii) タンパク質の変性：金属タンパク質中の金属イオン、主に鉄イオンが銅イオンに

置換され失活する。また、銅イオンによりスルフィドやジスルフィド結合が壊れタンパク質が失活する。銅イオンがあることによりタンパク質のミスフォールディングが生じタンパク質が失活する。

- iv) DNA の損傷：銅イオンが DNA を機能させなくする。その機構について不明な点が多い。林らは亜鉛イオンが存在すると銅イオンの抗菌性は低下することを示した。これは亜鉛イオンが DNA を凝集させて銅イオンの DNA への作用を阻害するためであると考えられている⁵⁾。

これらの4つの作用が個々に、もしくは、同時に細胞に作用する。一方、銅が抗菌性能を示すには銅表面に細胞が直接接触することが必要であることを示唆する研究結果もある⁶⁾

固体表面の抗菌性評価に関する規格としては

- ・ JIS Z 2801
- ・ ISO 22196
- ・ US Environmental Protection Agency Protocols
- ・ Association Française de NORmalisation (AFNOR) NF S90-700

等がある。

銅および銅酸化物のナノ粒子はバルクの状態よりも優れた抗菌性を示す。そのため、これらのナノ粒子を織り込んだ繊維やポリマーが開発され、医療現場で抗菌性布としての利用が期待されている。銅や銅酸化物のナノ粒子が環境へ及ぼす影響についてはあまり調べられていないが、少なくともある種の魚⁷⁾とネズミ⁸⁾には毒性を示すことが示されており、今後、さらに研究を行う必要がある。

- 1) U.S. EPA Registration Number: 82012-5, United State Environmental Protection Agency, **2008**.
- 2) CDC: The direct medical costs of healthcare-associated Infections in U.S. hospitals and the benefits of prevention. R. Douglass Scott II, National Center for Preparedness, Detection, and Control of Infectious Diseases Coordinating Center for Infectious Diseases Centers for Disease Control and Prevention, **2009**.
- 3) Sustained reduction of microbial burden on common hospital surfaces through introduction of copper. M. G. Schmidt et. al. *J. Clinical Microb.* **2012**, 50, 2217.
- 4) Metallic copper as an antimicrobial surface. G. Grass, C. Rensing, M. Soliz, *App. Env. Microb.* **2011**, 77, 1541.
- 5) 水溶液中の銅イオンがシアノバクテリア細胞に及ぼす影響と活性酸素の関与。林真子, 厚沢季美江, 金子康子, *銅と銅合金*. **2019**, 58, 279.
- 6) Highly efficient antiviral and antibacterial activities of solid-state cuprous compounds. K. Sunada, M. Minoshima, K. Hashimoto, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 265, 235.
- 7) Exposure to copper nanoparticles causes gill injury and acute lethality in zebrafish (*Danio rerio*). R.J. Griffith, et. al. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 41, 8178
- 8) Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. Z. Chen, et. al. *Toxicol. Lett.* **2006**, 163, 109.

分子プレカーサー法による材料表面の抗菌・抗ウイルス活性化

(工学院大先進工¹⁾) ○佐藤 光史¹

Material surface modification to impart antiviral/antibacterial activity by molecular precursor method (¹*School of Advanced Engineering, Kogakuin University*) ○Mitsunobu Sato¹

The molecular precursor method using stable metal complexes as film precursors is a chemical wet method that can facilely form excellent thin films of metals, metal oxides, and phosphates. The Na-free glass plates on which the well-adhered Cu₂O thin film and Cu film were coated respectively on the surface by this method at ambient temperature and pressure are more active than the commercially available Cu plate generally having high antiviral activity. The chemical modification by this method that imparts the antiviral/antibacterial activity to non-heat-resistant resin plates and filters of complicated shape will be also presented. *Keywords : Molecular precursor method; Anti-bacterial and anti-viral films; Cu₂O and Cu films; Ambient temperature and pressure; Resin plates and filters*

新型コロナウイルス (COVID-19) などの感染症の頻発は、ワクチンや治療薬開発と共に抗ウイルス・抗菌材料開発の重要性を示している。統合イノベーション戦略は取り組むべき基盤技術の一つに「マテリアル」を挙げて、材料による新しい価値・産業の創出と産業競争力や研究力の強化に取り組むとしており、製造プロセスや、高信頼性ファインセラミックス、機能性化学品等の革新的材料に期待を寄せている。

分子プレカーサー法は、金属錯体を適切な厚さの均一膜に成型し、機能性薄膜材料に変換するプロセスである¹⁾。この湿式成膜法は、安定な錯体を前駆体として、金属単体やその酸化物、リン酸塩の優れた薄膜を簡便に形成できる。錯体とアルキルアミンとの中和反応を利用して安定なプレカーサー溶液を成膜に活用する点が、不安定錯体の加水分解と重合反応で得た含金属ポリマー溶液を用いるゾルゲル法と異なり、両方法における成膜原理の違いになっている。

分子プレカーサー溶液を基板に塗布・乾燥したプレカーサー膜をゾルゲル法と同様に熱処理すると、多くは均一透明な金属酸化物などの機能性薄膜を形成できる。プレカーサー溶液が含む錯体を構成する配位子の設計は、コーティング溶液の性質や塗布性能だけでなく、その後の成膜反応プロセスと共に、目的とする薄膜の機能や性質に影響することが分かってきた。

最近、錯体の常温・常圧下での反応を利用して、結晶性の酸化銅(I)薄膜や銅膜を表面に密着させた無アルカリガラス板は、抗ウイルス活性の高い市販の銅板よりも短時間で99.9%以上のCOVID-19不活化を示すことが明らかになった。本発表では、分子プレカーサー法の成膜原理から最新の研究結果である非耐熱性樹脂プレートや複雑な形状のフィルター等の材料表面への抗ウイルス・抗菌活性の付与も紹介する。

1) M. Sato, H. Hara, T. Nishide, Y. Sawada, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1767-1770.

Symposium | Special Program | Messages from Society & Nature to Chemists

[B204-4pm] Messages from Society & Nature to Chemists

Chair, Symposium organizer: Masaharu Nakamura, Kenji Kitayama

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B204 (Online Meeting)

[B204-4pm-01] Carbon Neutrality --- Toward the realization of Regional Circular and Ecological Sphere

○Tokutaro Nakai¹ (1. Ministry of the Environment)

1:10 PM - 2:10 PM

[B204-4pm-02] Can science or chemistry contribute the Mori-wa-Umi-no-Koibito activity?

○Masaru Tanaka¹ (1. Mounse Institute for Forest-Sato-Sea Studies)

2:20 PM - 3:20 PM

カーボンニュートラル 地域循環共生圏社会へ向かって

(環境省) 中井徳太郎○

Carbon Neutrality---Toward the Circular and Ecological Economy
(*Ministry of the Environment*) Tokutaro NAKAI

We are now at a major turning point to a new era, as the world faces the two global crises of the coronavirus pandemic and climate change. With the global move toward climate action. Japan has also declared that it will aim to achieve net-zero emissions and a decarbonized society by 2050. It is now essential to go beyond environmental protection, and to engage into the transition to a new civilization characterized by a sustainable socio-economic system. The Ministry of the Environment, Japan promotes a socio-economic redesign through the three transitions: the transition to a decarbonized society, the transition to a circular economy, and the transition to a self-reliant and decentralized society. In a "Circular and Ecological Economy," different resources are circulated within each region, leading to symbiosis and exchange with neighboring regions according to the unique characteristics of each region .

Keywords : Carbon Neutrality; the Circular and Ecological Economy

我々はコロナと気候危機という二つの危機に直面しており、大きな時代の転換点にいる。気候危機への対応は世界的も大きな動きとなっており、日本でも、2050 年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指すことを宣言している。これからは環境を守ることを大きく超えて、サステナブルな経済社会という新たな文明社会への転換が必要となる。環境省では「脱炭素社会への移行」、「循環経済への移行」、「分散型自然共生社会への移行」という3つの移行を通じた経済社会のリデザインを一層進め、各地域が美しい自然景観等の地域資源を最大限活用しながら自立・分散型の社会を形成しつつ、地域の特性に応じて資源を補完し支え合うことにより、地域の活力が最大限に発揮する「地域循環共生圏」を具現化していくこととしている。

「森は海の恋人」に科学（化学）は応え得るか？**（舞根森里海研究所）田中 克****Could science or chemistry contribute the social movement “The sea is longing for the forest” ? (Moune Institute for Forest-Sato-Sea Studies)**

【Introduction】 We are now in the Anthropocene characterized by climate change. Our world has lost its morality and continues to destroy the environment in a war that human being cannot win. Could science, particularly chemistry, stop the world from spinning out of control? We must relearn the knowledge of our ancestors. It is ordinary citizens, rather than scientists, that normally spearhead these shifts. Could science and chemistry corroborate such a wholistic outlook and contribute to our survival in the Anthropocene era?

【Development】 Japan is an ocean-forest rich country surrounded by many distinct seas and almost completely covered by forests. It can be seen as a primeval earth-life system. There is the ancient knowledge of the fish-breeding forest, a concept that well preserved near-shore forests provide plentiful fish stocks. This has been popularized by “The sea is longing for the forest”, a movement attracting global interest since 1989 and headed by an oyster-culture fisherman, S.Hatakeyama, which asserts that extensive forests can enhance brackish-water biological production along the entire coast.

Specialization in science has rapidly advanced in recent years, resulting in large gaps to our integrated understanding of complex problems, such as global environmental issues. In 2003, a new integrated scientific field of study was created at Kyoto University to expound on the inter-connectedness of forest and sea with the purpose of promoting the restoration of nature and society, called the Connectivity of Hills, Humans and Oceans (CoHHO) Studies.

【Turn】 Two notable studies were conducted relating to the fish-breeding forest concept. One is the “Giant fish-breeding forest” study, which revealed that forests and wetlands along the Amur River unquestionably contribute to enhancing primary production in the *Oyashio* in the northwestern Pacific Ocean, a world rich fishing ground (Shiraiwa, 2011). Another was conducted by Yamashita *et.al* (2021) who investigated estuarine fish fauna using e-DNA and conducted big-data analysis of all environmental and social data in 22 selected rivers all over Japan, finding a direct relationship between forest-cover and number of endangered species. These scientifically support the “The sea is longing for the forest” concept.

【Conclusion】 The author asks, “Can science resolve real environmental issues?” One serious global issue is the division of ecosystems by humans resulting in social discord, such as the construction of huge seawalls in the Isahaya bay and the Sanriku region. To reach a resolution we should conduct trans-disciplinary research combining “The sea is

longing for the forest” and CoHHO Studies, with life, water and circulation as keywords. The author is hopeful that chemistry can contribute to bridging time and space to relearn the forgotten knowledge of ecosystem inter-connectedness of the past to benefit future generations.

Keywords : The Sea is longing for the forest, Connectivity of Hills, Humans and Ocean (CoHHO) studies

【起】“気象危機”に象徴される「人新世」。哲学/理念を見失い、環境破壊という地球生命系に勝ち目のない“戦争”へと突っ走る時代。科学（化学）はこの“暴走”に歯止めをかけ得るか。いまこそ、“先人の知恵”に学び直すことが不可欠と思われる。先人の知恵に基づく価値観は、科学よりは、社会（市民）が先導するのが通例である。包括的であり普遍的な価値観を科学（化学）は実証し、人新世を生き抜くことに貢献できるであろうか？

【承】 我が国は四面を海に囲まれ、森に覆われた脊梁山脈が中軸を走る海洋/森林大国であり、地球生命系の原型とみなせる。千年以上も前から、海辺の森を保全すると水際には生き物が居続け、漁業が存続できるという「魚付き林」思想が根付いて来た。この“先人の知恵”を、川の流域全体の森に広げ、三万本以上の河川を通じて海につながる、すなわち、日本列島全体の森が日本周辺の汽水域を育むと普遍化したのが、気仙沼のカキ養殖漁師畠山重篤の「森は海の恋人」運動（1989年）である。今では世界から注目を集めている。

一方、科学の分野では個別専門分化が進み、地球環境問題のような複合的な問題との間にギャップが拡大した。2003年に京都大学に生まれたのが森から海までの多様なつながりを解きほぐし、壊した自然や社会の再生を目指した統合学「森里海連環学」である。両者は、東日本大震災で破壊された三陸沿岸の生態系と社会の復興に協働を進めつつある。

【転】 この間、“魚付き林”に関わる二つの重要な研究が展開された。一つは北海道大学の白岩孝行らによる「巨大魚付き林研究」であり、極東の大河アムール川流域の湿地や森林が北太平洋北西部、世界三大漁場の親潮海域の生物生産を支えることを実証した。他の一つは、京都大学の山下洋らが、全国22の1級河川を選び、その河口域に生息する魚類を環境DNAにより詳細に分析すると共に、流域の環境、人口、土地利用など可能な限りの情報のビッグデータ解析を行い、森林面積率と河口域の絶滅危惧種数との間に相関を見出し、森林の保全が海の生物多様性につながることを普遍化した。

【結】 科学（化学）は深刻な現実問題の解決に貢献し得るのか？ 筆者の結論は、陸と海の分断の象徴である有明海問題や震災復興の名のもとに陸と海の上に築かれた巨大な防潮堤問題の解決に貢献し得る、社会運動「森は海の恋人」と新たな統合学「森里海連環学」の協働による“超学際研究”の立ち上げと展開である。キーワードは、“命”、水、循環である。時間と空間を超えたつながりの価値観の“再生”に科学（化学）はどのように応え得るかが大きく問われる時代にある。未来世代の幸せとのために叡智を！

Symposium | Special Program | Chemistry for Mobility Batteries

[B203-1am] Chemistry for Mobility Batteries

Chair, Symposium organizer: Nobuyuki Imanishi

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B203 (Online Meeting)

[B203-1am-01] Innovative Batteries for Sustainable Mobility

○Hideki Iba¹ (1. Toyota Motor Corporation)

9:05 AM - 9:30 AM

[B203-1am-02] Development of all-solid-state batteries with inorganic amorphous materials

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

9:30 AM - 9:55 AM

[B203-1am-03] New developments in solid electrolytes for all-solid-state battery applications

○Ryoji Kanno¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:55 AM - 10:20 AM

[B203-1am-04] Challenges and Perspective in Developing Fuel Cell Materials for Vehicles

○Kensaku Kodama¹, Seiji Sano², Shintaro Tanaka³ (1. Toyota Central R&D Labs., Inc. ,
2. Toyota Motor Corporation, 3. Honda R&D Co.,Ltd.)

10:20 AM - 10:45 AM

[B203-1am-05] Progress of research on perfluorinated electrolyte polymer for fuel cells

○satoru hommura¹ (1. AGC Inc.)

10:45 AM - 11:10 AM

[B203-1am-06] Current Status and Issues of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells

○Hiroyuki UCHIDA¹ (1. University of Yamanashi)

11:10 AM - 11:35 AM

サステナブルモビリティ実現のための革新電池への期待

(トヨタ自動車株式会社) 射場英紀

Innovative Batteries for Sustainable Mobility (*Toyota Motor Corporation*) Hideki Iba

Electric vehicles (Fig. 1) are expected to become widespread in order to realize a sustainable society. Since electric vehicles emit less carbon dioxide during driving, reducing the amount of carbon dioxide generated during the production of electric power and vehicles can contribute to carbon neutrality. Therefore, there are great expectations for innovative batteries, and many studies have been conducted so far.

This time, I would like to introduce research examples of these innovative batteries for each carrier ion shown in the periodic table of Fig. 2 and discuss their current status and issues.

Keywords : All Solid-state Battery; Metal Air Battery; Sodium Ion Battery; Magnesium Ion Battery; Metal Hydride

持続可能な社会実現のために、電動車 (Fig.1) の普及が期待されている。電動車は、走行時の二酸化炭素の排出は少ないので、電力や車両の生産時に発生する二酸化炭素を低減すれば、カーボンニュートラルに貢献できる。そのために、革新電池への期待が大きく、これまでに数多くの研究がなされてきた。



Fig. 1 Example of electric vehicles

今回は、これらの革新電池に関連して、Fig.2の周期表¹⁾に示されるキャリアイオンごとに、研究事例を紹介し、その現状と課題について議論したい。



Fig.2 Periodic table (excerpt) and carrier ions for next-generation batteries

Li イオンをキャリアとして用いる電池は、携帯電話、パソコン、電気自動車用として広く普及している。これに固体電解質を用いた全固体電池は、次世代電池の本命として期待されている。また、負極に金属 Li、正極に炭素を用いた Li 空気電池は、次世代電池では、最もエネルギー密度が得られる電池系と位置付けられる。

Na イオン電池は、資源やコストの面で期待が大きく、電極材料の研究の進展により、室温でも駆動できる電池系が実現している。

Mg イオン電池では、種々の電解液の研究が進んでいるが、高エネルギー密度を実現するためには、新しい正極材料の発見が必須である。

水素関連では、多くのハイブリッド車に適用されている Ni-MH 電池には水素吸蔵合金が用いられており、その性能の向上や電池の設計の革新によりさらなる適用拡大が期待できる。

アニオン駆動の電池の一例として、フッ素イオン電池があげられる。RISING プロジェクトにおいて、原理実証がなされ、新しい要素材料の探索により、画期的な性能向上が期待できる

- 1) 一家に一枚周期表, Kohei Tamao, <http://www.pcost.or.jp/index.html>

無機アモルファス材料を用いた全固体電池の開発

(阪府大院工) ○林 晃敏・作田 敦・辰巳砂 昌弘

Development of all-solid-state battery with inorganic amorphous material (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Akitoshi Hayashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago

All-solid-state batteries using inorganic solid electrolytes instead of conventional organic liquid electrolytes have been extensively studied because of their high safety and high energy density. Formation of electrode-electrolyte interfaces using superior solid electrolytes is important to develop solid-state batteries. Amorphous sulfide electrolytes have advantages of high conductivity and appropriate mechanical properties, which are continuously changed by selecting glass composition. Liquid-phase process for synthesizing sulfide electrolytes is effective in having large contact areas with active materials. All-solid-state Li/S batteries with high energy density have been developed by optimizing the electrode-electrolyte interface.

Keywords : All-solid-state Battery; Solid Electrolyte, Amorphous Material; Interface

従来の有機電解液に代えて無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池は、安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた次世代蓄電池として研究開発が活発化している。この電池を実現するためには、高いリチウムイオン伝導度と適切な機械的性質を備えた固体電解質を用いて電極活物質と広く密着した固体界面を形成し、充放電過程において界面接触を保持することが重要である¹⁾。本講演では主に無機アモルファス材料を用いた全固体電池についての研究の進展について発表する。

Li₃PS₄ ガラスは高い導電率と優れた成形性をもつ優れた固体電解質であり、そのヤング率 (25 GPa) は酸化物ガラスと比べて小さい。また Li₃PS₄ へ LiI を添加することによって成形性が向上し、ヤング率は減少することから、ガラスの組成選択によって電解質の機械的特性を連続的に変化させることができる²⁾。また近年、液相を介した硫化物電解質の合成プロセスの開発が進められている。電解質の前駆溶液を多孔質電極へ含浸して界面形成することによって、従来の電解質粒子を混合する場合と比較して、より少ない電解質割合においても固体界面接触が得られる³⁾。

軽量で高エネルギー密度の全固体リチウム-硫黄電池の開発に向けて、硫黄正極複合体およびリチウム金属負極界面の評価が重要となる。作製プロセスを最適化した硫黄-炭素-電解質複合体を正極に用いた全固体電池は、1 mA cm⁻² 以上の電流密度においても 1000 mAh g⁻¹ 以上の容量を示す⁴⁾。リチウム金属負極の適用に向けては、硫化物ガラス電解質を用いた全固体電池のリチウム短絡メカニズムが明らかになっており、リチウム金属負極と電解質界面の制御が短絡抑制に対して有効である⁵⁾。

1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016); 2) A. Kato *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 719 (2018); 3) S. Yubuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 558 (2019); 4) A. Sakuda *et al.*, *Energy Technology*, **7**, 1900077 (2019); 5) M. Otoyama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5000 (2021).

全固体電池の実用化に向けた固体電解質の新展開

(東工大科創研) ○菅野了次

New developments in solid electrolytes for all-solid-state battery applications (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)○Ryoji Kanno

The key to the commercialization of solid-state batteries is the solid electrolyte. The development of solid electrolytes has a long history. In recent years, materials that meet the requirements of practical batteries have been available and rapidly developed to improve the properties of all solid state batteries: in the Li-based system, many new materials have been developed and optimized to improve the performance of sulfide and oxide batteries. In addition, sodium-based and fluoride-based materials are being developed to realize new solid-state batteries. In this presentation, the current status and future of solid electrolyte development will be reviewed.

Keywords : Solid Electrolyte; Ionic conductor; All-Solid-State Battery

固体電池の実用化の鍵を握る材料が固体電解質である。固体電解質の開発には長い歴史があるが、実用電池の要求に耐える材料がようやく出現し、電池特性の向上にむけて、その開発が急速に進んでいる。リチウム系では硫化物系や酸化物系で多くの新材料が開発された。新規固体電池系を可能にするナトリウム系やフッ化物系なども開発が進んでいる。また、ヒドリドイオンなど既存のイオン導電体の範疇に入らない新たな導電体の開発が進んでいる。図には、代表的なイオン導電体のイオン導電率が研究の進展と共に向上する様子を示した。

イオン導電体の物質開拓には、新規の物質探索がなされた後、特性向上を目指した組成開拓、電池への展開に必要な性能の最適化へと様々な開発過程が存在する。多様な元素系の中でもリチウム系は、全固体電池の電解質として実用化に必要な特性向上がなされている。

講演では進歩が著しいLi系を中心に、固体電解質開発の現状と将来を概観する。

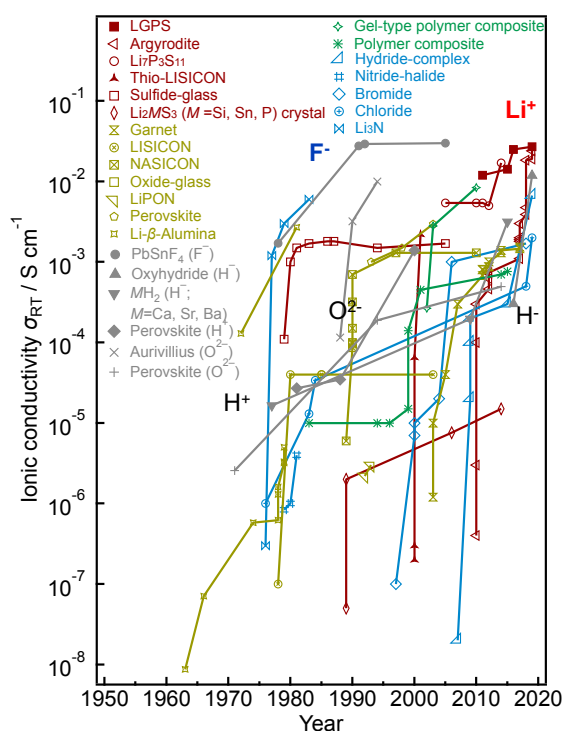


図 イオン導電体の開発の歴史。特にLi⁺, H⁺, H⁻, F⁻, O²⁻について物質系の発見後に研究の進展と共にイオン導電率が向上する様子を示す。

自動車向けの燃料電池材料開発における課題と展望

(豊田中研¹・トヨタ自動車²・本田技研³) ○児玉健作¹・佐野誠治²・田中慎太郎³
Challenges and Perspective in Developing Fuel Cell Materials for Vehicles
(¹Toyota Central R&D Labs., Inc., ²Toyota Motor Corporation, ³Honda Motor Co., Ltd.)
○Kensaku Kodama,¹ Seiji Sano,² Shintaro Tanaka³

In the growing concerns for environmental and energy issues, including global warming, air pollution, and energy security, fuel cell vehicle (FCV) is attracting attentions and has been commercialized for passenger vehicle, bus, and forklift. Further improvements in the cell performance and durability are, however, required for the spread of PEFCs in the viewpoint of cost and material reserve. Figure 1 shows the configuration of PEFC, the microstructure of the cathode catalyst layer, and a typical performance curve of a single cell.¹⁾ Various factors, including the catalytic activity, its dependency on the electrode potential, and the transport property of reactants, affect the cell performance and therefore, it is required to adequately control the material properties and microstructures. High durability is also an important issue. These properties are, however, often in a tradeoff relation and technological breakthroughs are required. In this presentation, we review recent PEFC researches mainly focusing on the cathode and identify the origin of the tradeoff relation. Promising development strategies are also discussed.

Keywords : Fuel Cell; Oxygen Reduction Reaction (ORR); Reactant Transport; Activity; Durability

近年の地球温暖化, 大気汚染, エネルギー・セキュリティといった環境・エネルギー問題から, 燃料電池車 (FCV : Fuel Cell Vehicle) への期待が高まっており、固体高分子形燃料電池(PEFC)を搭載した乗用車・フォークリフト・バスが市場投入され始めている。しかし、コスト低減や資源量の観点から、性能・耐久性のさらなる向上が求められている。図1には、PEFCの構成、カソードのミクロ構造、およびセル性能曲線を示す¹⁾。性能には触媒の酸素還元活性、その電位依存性、さらには反応物の輸送が影響し、材料や構造を適切に制御する必要がある。また、耐久性向上も必須課題である。しかし、これらは多くの場合トレードオフの関係にあり、技術的なブレークスルーが必要となっている。本講演では、近年のPEFC研究についてカソード電極を中心にレビューし、技術課題の起源や有望な方策を議論する。

1) K. Kodama, T. Nagai, A. Kuwaki, R. Jinnouchi, Y. Morimoto, *Nat. Nanotechnol.*, **2021**, 16, 140.

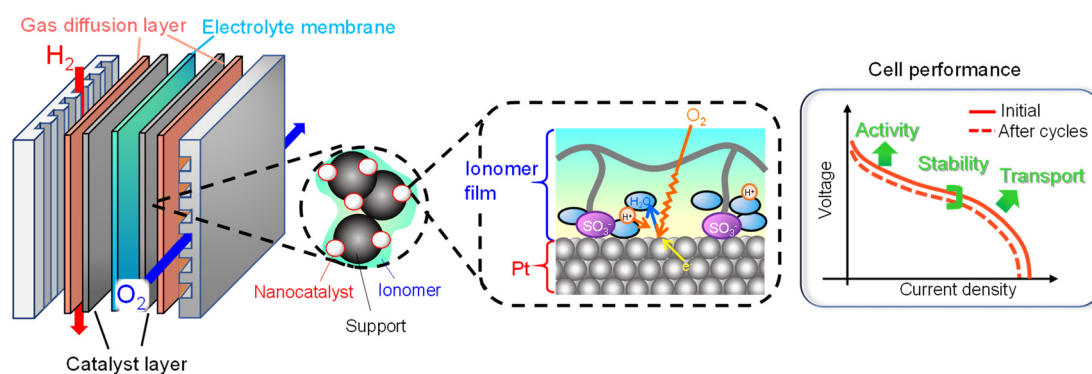


図 1 (左)PEFC の構成、(中)カソード触媒近傍のミクロ構造、(右)セル性能曲線

燃料電池用フッ素系電解質ポリマーの開発動向応

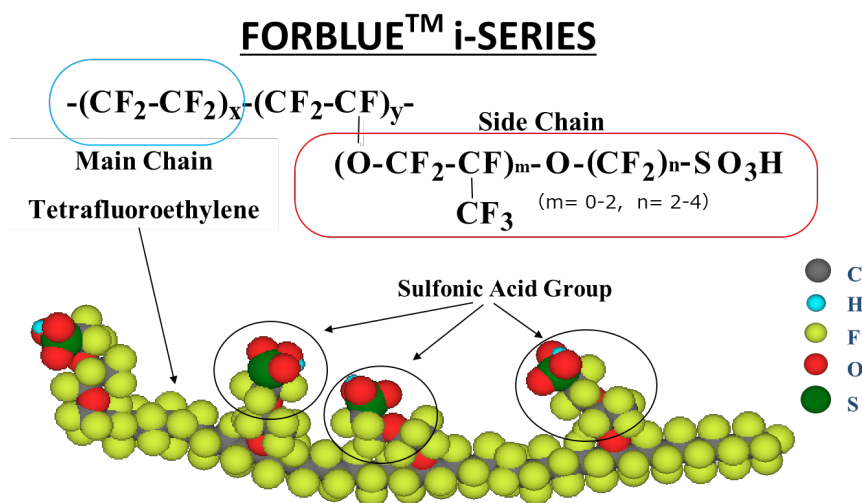
(AGC 株式会社 材料融合研究所) 本村 了

Progress of research on perfluorinated electrolyte polymer for fuel cells (AGC Inc. Materials Integration Laboratories) Satoru Hommura

Fuel cells are attracting attention as environmentally friendly power sources. In particular, polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have short start-up times since they can operate at low temperatures and have high output densities. They have already been commercialized for automotive and stationary applications, and they are becoming more widespread. Perfluorinated electrolyte polymers, such as Nafion™ (Chemours) and FORBLUE™ i-SERIES (AGC) are used for PEFCs since the electrolyte membranes are required to have chemical durability. Currently it is also expected to be applied to commercial vehicles such as buses and trucks for automobile applications, and electrolyte polymers are required to have characteristics that can be applied in high temperature operation. The development trends of perfluorinated electrolyte polymers for high temperature operation will be discussed in the session.

Keywords : *perfluorinated electrolyte polymer, fuel cell*

燃料電池は環境に優しい発電源として注目されており、特に固体高分子形燃料電池は低温で作動が可能なため始動時間が短く、また、出力密度が高いという利点を有している。自動車用途、定置用途では、既に商用化されており普及が進んでいる。固体高分子形燃料電池に使われる電解質膜には、化学的な耐久性が求められるため、Nafion™ (Chemours) 、FORBLUE™ i-SERIES (AGC) に代表されるフッ素系電解質ポリマーが使われている。今後、自動車用途ではバス、トラック等の商用車への展開も期待されており、電解質ポリマーには、高温運転にも適用できる特性が求められている。本講では高温運転に対応した、フッ素系電解質ポリマーの開発動向について紹介する。



燃料電池用電極触媒の現状と課題

(山梨大・クリーンエネルギー研究セ) ○内田裕之

Current Status and Issues of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (*Clean Energy Research Center, University of Yamanashi*) ○Hiroyuki Uchida

For widespread commercialization of fuel cell vehicles, it is essential to enhance the performance and durability of the electrocatalysts. As the cathode catalysts, Pt-alloy nanoparticles (including core-shell type, shape-controlled type) or nanoframes have been developed. To mitigate the degradation of polymer electrolyte membranes by $\cdot\text{OH}$ radical attack, the anode catalysts with suppressed production rate of H_2O_2 attract attention. In this invited talk, the current status and issues of R & D of electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells will be presented.

Keywords : Fuel Cell; Electrocatalyst; Pt-Alloy; Oxygen Reduction Reaction; Hydrogen Oxidation Reaction

燃料電池自動車 (FCV) や家庭コージェネレーション用の固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電極触媒には、強酸性の電解質膜に対する耐食性とカソード酸素還元反応 (ORR) に対して比較的高い活性を有する Pt や Pt-M 合金ナノ粒子を高表面積カーボン担体に高分散した Pt/C や Pt-M/C が用いられてきた。FCV 等のさらに広範な普及には、高性能で高耐久な電極触媒開発が必須である。Pt 質量当たりの活性 MA は面積比活性 j_s と電気化学的比表面積 ECA の積で表される： $MA (\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}) = j_s (\text{A m}^{-2}) \times ECA (\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1})$ 。Pt-Co 等の合金化により j_s が、ナノ粒子化により ECA が増大する。本講演では、我々のこれまでの研究成果と最近の研究動向をまとめて発表する。

1. Pt 合金における ORR 活性向上因子の解明と Pt-M/C 触媒の高活性・高耐久化

Pt 系ナノ粒子表面は、(111), (100), (110)等の基本低指数面から構成されている。そこで任意組成の Pt-Co 合金単結晶電極を作製し、0.1 M HClO_4 電解液中で ORR 比活性 j_s と表面構造を解析した。Pt-Co 単結晶電極の j_s が(100) < (110) << (111)の序列であり $\text{Pt}_{73}\text{Co}_{27}$ (111)で Pt(111)のその 27 倍の最大活性に達すること、電極最表面は原子的に平坦な Pt スキン層であり、その直下の第二層には Co が 98 atom%まで濃縮されて電子的修飾効果をもたらしていることを見出した (図 1) ²⁾。これにより、合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

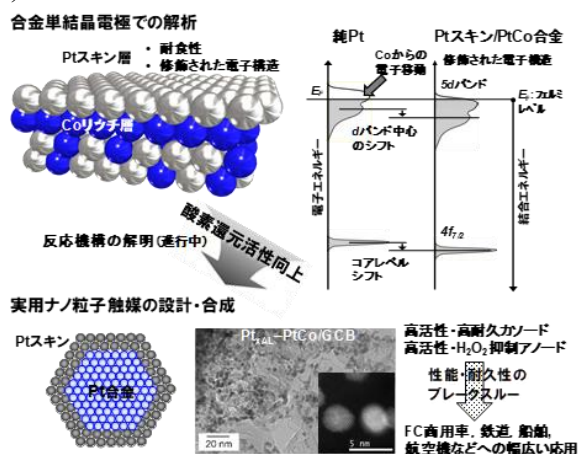


図 1. 高活性・高耐久カソード触媒の開発。CSJ カレントレビュー第 44 号「モビリティ用電池の化学」(2022 年発行)より許可を得て複製。
©The Chemical Society of Japan 2022

ナノカプセル法で組成と粒径を均一に制御した $\text{Pt}_x\text{Co}/\text{C}$ ($x=1\sim3$) 触媒は高い初期 MA を示したが、高温域で脱合金した³⁾。この原因が合金表面に自然に生成する Pt スキン層の不均一性にあると考え、数原子層厚さの Pt スキンを制御析出した $\text{Pt}_{x\text{AL}}\text{-PtCo}/\text{C}$ を合成し、高い質量活性と耐久性の両立に成功した (図 1)⁴⁾。最近の解析により、電気化学的に安定化した $\text{Pt}_{x\text{AL}}\text{-PtCo}$ は不規則構造であった⁵⁾。また、 $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ の熱処理条件はほぼ同じにして組成と粒径分布は同じで構造のみ変えると、規則構造よりも不規則構造合金の耐久性が高いこともわかった⁶⁾。

近年、ORR 高活性触媒としてコア-シェル型、形態制御型やナノフレーム触媒などが研究開発されている⁷⁾。これらは酸性電解液中で極めて高い MA を示すことが確認されたが、実際の単セルの触媒層では期待したような性能が発揮できないというギャップが問題視されている⁸⁾。その原因として、電池作動条件での耐久性が不十分か、あるいは触媒層の作製法が最適化されていない可能性が考えられる。前者に関しては、触媒開発者が高温電解液中での溶解試験等を行って明確にしておく必要がある。FC 商用車、鉄道、船舶等の重負荷用途への拡大に向けて、後者の課題解決を含めたコンソーシアム型プロジェクトが益々重要になっている。

2. 新規アノード触媒の開発

上記の $\text{Pt}_{x\text{AL}}\text{-PtM}/\text{C}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) 触媒は都市ガス改質燃料に含まれる CO に対する高い耐性と市販 Pt/C の約 2 倍の水素酸化反応 (HOR) 質量活性を有し、耐酸化性も併せ持つことを初めて見出した⁹⁾。また、電解質膜を分解する $\cdot\text{OH}$ ラジカルが発生源となる H_2O_2 の発生速度を抑制することにより、電解質膜の耐久性を著しく向上させる新しいアノード触媒としても期待できる¹⁰⁾。

謝辞

本研究は NEDO 研究プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

参考文献

- 1) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 11234.
- 2) S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, and H. Uchida, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 154: Open Access.
- 3) H. Uchida, *Electrochemistry*, **2017**, *85*, 526: Open Access.
- 4) M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, F455: Open Access.
- 5) H. Yano, N. Takao, M. Arao, M. Matsumoto, T. Itoh, H. Imai, A. Iiyama, J. Inukai, and H. Uchida, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, *2*, 7473: Open Access.
- 6) H. Yano, I. Arima, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, F966.
- 7) D. Banham and S. Ye, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 629.
- 8) A. Ly, T. Asset, and P. Atanassov, *J. Power Sources*, **2020**, *478*, 228516.
- 9) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, and H. Uchida, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 267.
- 10) G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 1091: Open Access.

Symposium | Special Program | Chemical application of infrared light: from NIR to THz.

[B103-3am] Chemical application of infrared light: from NIR to THz.

Chair, Symposium organizer: Kazue Kurihara, Harumi Sato

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-3am-01] The development of photodynamic therapy with near-infrared light

○Hideya Yuasa¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:05 AM - 9:30 AM

[B103-3am-02] Nanoscale Infrared Spectroscopy by AFM-IR

○Naoki Baden¹ (1. Nihon Thermal Consulting, Co., Ltd.)

9:30 AM - 9:55 AM

[B103-3am-03] Potential for chemical applications of terahertz light

○Hiromichi Hoshina¹ (1. RIKEN)

9:55 AM - 10:20 AM

[B103-3am-04] Terahertz Non-Destructive Testing for Social Infrastructures and Waste Plastic Recycling

○Tadao Tanabe¹ (1. Shibaura Institute of Technology)

10:25 AM - 10:50 AM

[B103-3am-05] Characterization of water dynamics using terahertz spectroscopy

○Keiichiro Shiraga¹ (1. Kyoto University)

10:50 AM - 11:15 AM

[B103-3am-06] Application of a Terahertz Chemical Microscope

○Toshihiko Kiwa¹, Yuichi Yoshida¹, Xue Ding¹, Sayaka Tsuji¹, Jin Wang¹, Kenji Sakai¹, Hirofumi Inoue¹, Katsuya Taniizumi¹ (1. Okayama University)

11:15 AM - 11:40 AM

近赤外光を用いた光線力学治療への展開

(東工大生命理工) ○湯浅 英哉

The development of photodynamic therapy with near-infrared light (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Hideya Yuasa

Photodynamic therapy is expected as a mild treatment method for cancer using light. “Just take an inexpensive sensitizer and receive laser irradiation. You don't have to give up treatment even in old age.” The key to fulfilling such a dream is the use of near-infrared light that easily passes through the body. Although the technology for using near-infrared light for cancer treatment has made great strides, there are still many problems. I would like to give an overview of basic knowledge related to near-infrared photodynamic therapy to cutting-edge research, and explore the future image of this treatment method.

Keywords : Photosensitizer; Photodynamic Therapy; Upconversion; Quantum Entanglement Two-Photon Excitation

光を利用したがんのマイルドな治療法として光線力学治療が期待されている。“安価な増感剤を飲んでレーザー照射を受けるだけ。高齢でも治療をあきらめなくて良い。”そんな夢をかなえる鍵が、体を通過しやすい近赤外光の利用にある。近赤外光をがん治療に利用する技術は長足の進歩をしているが、まだ課題も多い。本講演では、近赤外光線力学治療に関連する基礎知識から最先端の研究までを概観し、この治療法の将来像を模索したい。

AFM-IR によるナノスケール赤外分光

(日本サーマル・コンサルティング) 馬殿 直樹

Nanoscale Infrared Spectroscopy by AFM-IR (*Nihon Thermal Consulting, Co., Ltd.*) ○Naoki Baden

The spatial resolution of infrared spectroscopy is limited to several micrometers due to the diffraction limit, and it has been difficult to analyze nanoscale microscopic regions. Recently, nanoscale infrared analysis has become possible by combining an infrared laser and AFM (Atomic Force Microscopy). One of the nanoscale infrared spectroscopy, AFM-IR, achieves nanoscale spatial resolution by detecting the thermal expansion of the sample surface due to infrared light absorption with an AFM probe with a tip diameter of several 10's nm. Unlike other methods based on near-field irradiation, AFM-IR has the advantage that the knowledge of conventional infrared spectroscopy can be applied, due to directly utilizing absorption phenomenon. The spatial resolution of AFM-IR is mainly determined by the contact area between the tip of the AFM probe and the surface of the sample, the horizontal thermal diffusion distance in the sample, and the mechanical properties of the sample. If a thin film sample is on a substrate that has high thermal conductivity and does not absorb infrared light, the heat can be released to the substrate side to suppress horizontal heat diffusion, and the influence of the mechanical properties of the sample is also small, so the spatial resolution becomes high. The spatial resolution of about 20 nm or less has been reported. The AFM-IR has been applied to structural analysis of various materials such as polymer blends, biomolecules, and two-dimensional materials¹⁾. In addition to contact mode, it is possible to measure in tapping mode and peak force tapping mode.

We applied AFM-IR to the structural analysis of a buried metal-polymer interface, which has been difficult to analyze without peeling. Information on the chemical composition and interaction of the metal-polymer interface is important from the viewpoint of adhesion, corrosion and insulation. The sample including hard materials such as the metal substrate is difficult to be thinned, so a thick cross-sectioned sample has been measured. We have shown that by preparing a sample with a low-angle microtomy, it is possible to analyze with higher spatial resolution than before. The measured sample is the interface between the copper wire and the epoxyacrylate layer of a flexible printed circuit taken from a digital camera. The infrared spectrum of the carboxylate was obtained at the interface without signal contamination from the adjacent epoxyacrylate. Mapping measurements also revealed that the carboxylate formed an interface layer (interphase) with a thickness of approximately 130 nm. The principle, instrumental outline, and several applications of AFM-IR will be presented.

Keywords : AFM-IR; Nanoscale; Infrared Spectroscopy; Interface; Chemical Structure

従来の赤外分光法の空間分解能は、回折限界により数 μm が限界であり、ナノスケールの極微小領域の分析は困難であった。近年、赤外レーザーと AFM (Atomic Force Microscopy) を組み合わせることでナノスケールの赤外分光が可能になっている。ナノスケール赤外分光法の一つである AFM-IR は、赤外光吸収による試料表面の熱膨張を先端径数 10 nm の AFM プローブで検知することで、ナノスケールの空

間分解能を実現している (Fig.1)。近接場を利用した他の手法と異なり、吸収現象を直接利用しているため、従来の赤外分光の知見を適用できるメリットがある¹⁾。

AFM-IR の空間分解能は、AFM プローブ先端と試料表面の接触面積、試料内の水平方向の熱拡散距離、試料の力学特性で主に決定される。高熱伝導で赤外光を吸収しない基板の薄膜サンプルであれば、熱を基板側に逃すことで水平方向の熱拡散を抑制でき、さらに試料の力学特性の影響も小さくなるため、空間分解能は AFM プローブの先端径程度まで向上し、実際に 20 nm 以下が報告されている¹⁾。これまで AFM-IR は、ポリマーブレンドや生体分子、2次元材料など様々な材料の構造解析に用いられている¹⁾。コンタクトモードに加えて、タッピングモードやピークフォースタッピングモードでも測定可能であり、様々な力学特性の材料を測定可能である。

我々は、これまで接着状態での分析が困難であった金属と樹脂の界面について、AFM-IR 分析を適用した。金属と樹脂界面の化学組成や相互作用の情報は、接着や防錆、絶縁性などの点から分析ニーズが高い。従来は金属が硬いため試料を薄膜化することが困難であり、厚い断面試料で測定していた。我々は界面を斜め切削することで、従来よりも高い空間分解能で分析可能であることを示した

(Fig.2)。測定したのは、デジタルカメラから採取したフレキシブルプリント基板の銅配線とエポキシアクリレートの界面である。測定の結果、隣接するエポキシアクリレートの信号重畳なしに界面のカルボン酸塩の赤外スペクトルを得ることができた (Fig.3)²⁾。さらに、マッピングによりカルボン酸塩は厚さ約 130 nm の界面層を形成していることも分かった。講演では、この応用例も含めて AFM-IR の原理や装置概要を紹介する。

- 1) A. Dazzi, C. Prater, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 5146.
- 2) N. Baden, *Appl. Spectrosc.* **2021**, 75, 901.

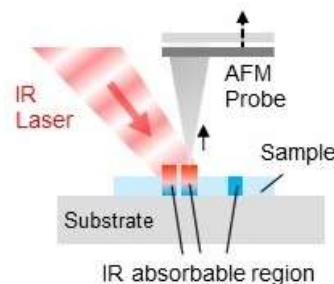


Fig.1 Schematic illustration of AFM-IR principle

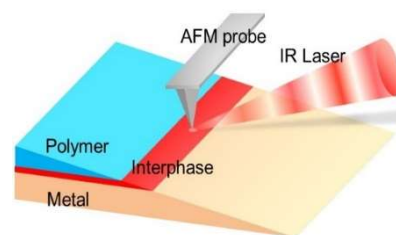


Fig.2 Schematic illustration of the AFM-IR measurement of the polymer-metal interface prepared by low-angle microtomy

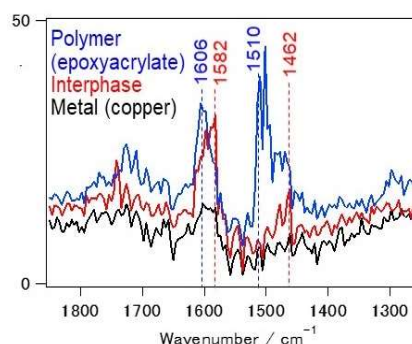


Fig.3 AFM-IR spectra of the polymer layer, interphase, metal of a flexible printed circuit prepared by low-angle microtomy

テラヘルツ光の化学応用の可能性

(理研 光量子) ○保科 宏道

Potential for chemical applications of terahertz light (*RIKEN Center for Advanced Photonics*)
○Hiromichi Hoshina

Terahertz (THz) light is an electromagnetic wave with a frequency around 1 THz (10^{12} Hz). THz frequency lies in the boundary region between radio waves and optical light and has properties of both. As radio-wave, THz wave shows high permeability to soft materials such as plastics and papers. On the other hand, as light, THz light shows rectilinear propagation, which enables imaging using lenses and mirrors. In addition, the spectral information of THz light from a material provides rich information about structure.

Spectra in the THz frequency region reflect material structures, and the spectra can be used as "fingerprints" for materials. Since THz light can transmit soft materials, THz spectroscopy can be used for nondestructive inspections. For example, in the field of safety and security applications, the use of THz spectroscopy has been proposed for the non-invasive inspection of illegal drugs in the envelopes using fingerprint spectra of chemicals. In the field of cultural heritage protection, pigments underneath paintings are identified. In the field of infrastructure aging inspection, corrosion under the coatings is detected.

Since such THz spectral structure originates in the intermolecular structures rather than molecular structures, the spectral shape depends on the phase of materials. In the gas phase, molecular rotation is observed; in liquids, rotational relaxation and libration are observed; and in solids, intermolecular vibration and phonon bands are observed. For crystalline organic materials, characteristic peaks reflecting the crystal structure are observed. Therefore, slight changes in crystal structure or crystallinity can be directly observed from the spectra. For example, THz spectroscopy can be used to monitor crystal polymorphism in the pharmaceutical field and to observe the higher-order structure of polymers in the polymer field.

One of the characteristics of THz spectroscopy is its high sensitivity to water; the absorption intensity of water in the THz band is quite high, making it possible to detect minute amounts of water. The spectra of water in the THz region show rotational relaxation, intermolecular vibrations, and libration, which provides information of the dynamics of water molecules. THz spectroscopy can be used to observe the spectra of small amounts of water, such as bound water in polymers, and to elucidate their dynamics.

In this talk, the fundamental of THz spectroscopy will be demonstrated, and the potential of chemical applications of THz light will be discussed.

Keywords : Terahertz, Spectroscopy, Imaging

テラヘルツ(THz)光は、周波数がおよそ 1THz (10^{12} Hz) 付近の電磁波を指す。THz 光は電波と光の境界領域に存在し、その両方の性質を併せ持つ。THz 光の電波的な性質には回折や透過性があり、プラスチックや紙などのソフトマテリアルに対する透過性の高さが挙げられる。一方、光としての性質としては直進性の高さがあり、レンズやミラーを用いた結像系の構築が可能である。さらに、物質を透過・反射した THz 光

の「色」情報，すなわち分光スペクトル情報は，様々な物質についての豊富な情報を与えてくれる。

THz 周波数帯の分光測定では，物質の構造や分子のダイナミクスを反映したスペクトルが得られるため，それらを「指紋」として，物質の同定や構造解析に活用できる。特に，THz 光が被覆物に対して透過性が高いことを利用した透視イメージングは様々な非破壊検査への応用が考えられる。例えば，安心安全応用の分野では，薬品の指紋スペクトルによる封筒中の違法薬物の非開披検出，文化財保護の分野では，絵画の下地顔料の同定やイメージング，インフラ老朽化検査では，鋼材の塗装膜下の腐食の検出などに，THz 分光の利用が提案されている。

このような THz「指紋」スペクトル構造は，分子構造ではなく，分子間の構造を主に反映しているため，測定対象物が気体か液体か固体かによって，スペクトル形状が異なる。気体では分子の回転が，液体では回転緩和やライブラレーションなどが，固体では分子間振動やフォノンバンドなどが観測され，他の周波数領域の分光よりも分子間構造の違いがドラスティックに現れる。特に結晶性の有機物では，結晶構造を反映した特徴的なピークが観測されるため，分光スペクトルから結晶構造の変化や結晶化度を直接的に求める事ができる。このような THz 分光の利点を化学分野で活かそうとする試みが行われており，例えば製薬分野では結晶多形のモニタリング，高分子分野ではポリマーの高次構造の観測などで，新しいツールとして利用できる可能性がある。

また，THz 分光の特徴として，水に対する感度の高さが挙げられる。THz 帯の水の吸収強度は非常に高いため，微量な水を分光可能である。また，THz 帯の水のスペクトルには，回転緩和や分子間振動，ライブラレーションによる吸収が現れるため，スペクトルから水のダイナミクスに関する情報を得る事が出来る。そのため，THz 分光を用いる事で，高分子の結合水のような微量な水のスペクトルを観測し，そのダイナミクスの解明に役立てる事が可能である。

本講演ではテラヘルツ分光を中心に，テラヘルツ光で何が見えるのかを解説し，テラヘルツ光の化学応用の可能性について議論したい。

- 1) 「赤外線の利用～近赤外からテラヘルツまで」日本化学会編 化学同人，2021 年

テラヘルツ分光応用：インフラ非破壊検査からプラスチックリサイクルまで

(芝浦工大デザイン工¹⁾) 田邊 匡生¹

Terahertz Non-Destructive Testing for Social Infrastructures and Waste Plastic Recycling
(¹*Department of Engineering and Design, Shibaura Institute of Technology*) Tadao Tanabe¹

Terahertz waves have the characteristics of radio waves, such as high penetrability to non-polar materials of concrete and plastic, as well as the characteristics of light, such as straightness. By taking full advantage of these characteristics of terahertz waves, the inside of concrete infrastructures can be inspected nondestructively. In addition, the fluctuation of the molecular chains that construct plastics is equivalent to the energy of terahertz waves, so it is possible to evaluate not only the material of polymers but also the degree of mechanical deformation and degradation.

Keywords : non-destructive inspection, concrete infrastructure, plastic waste

テラヘルツ波は電波の特性であるコンクリートやプラスチックの非極性物質に対する透過性が高いだけでなく、光の特性としての直進性があり、金属表面における反射強度が高い。テラヘルツ波のこのような特性を活かし、テラヘルツ波によるインフラ構造物の内部診断がある¹⁾。テラヘルツ波の透過能が高い絶縁被覆内部の金属素線から反射するテラヘルツ波を解析することで傷や断線の素線を非破壊で可視化できる。さらに特定の周波数のテラヘルツ波が金属腐食生成物により吸収されるので、腐食部の位置とレベルを診断できる。コンクリートも低周波数帯であれば透過するので内部の鉄筋からの反射で位置を確認でき、ひび割れや含水によるテラヘルツ波の散乱や吸収、屈折率の増大によりそれらの分布を知ることができる。極性液体である水はテラヘルツ波の吸収が大きく、増感剤となる。

さらに、テラヘルツ波が透過する非極性物質の廃プラスチックにまぎれ込んでいる金属や陶器の異物に対してテラヘルツ波は反射するので異物検査ができる。プラスチックを構成する分子鎖はテラヘルツの周波数でゆらいでおり、テラヘルツ分光でその周波数を解析することによりプラスチックの素材だけでなく、機械歪みや健全／劣化の程度を知ることができる²⁾。現在のリサイクル現場が分別できずに困っている「着色プラ」と「難燃剤」について、テラヘルツ波による識別が可能である³⁾。

1) Sub-terahertz imaging of defects in building blocks. Y. Oyama, L. Zhen, T. Tanabe and M. Kagaya, *NDT&E International* **42** (2009) 28.

2) Polarization sensitive THz absorption spectroscopy for the evaluation of uniaxially deformed ultra-high molecular weight polyethylene. T. Tanabe, K. Watanabe, Y. Oyama, K. Seo, *NDT&E International* **43** (2010) 329.

3) Terahertz detection of halogen additive-containing plastics. T. Tanabe, Y. Makino, A. Shiota, M. Suzuki, R. Tanuma, M. Miyajima, N. Sato, Y. Oyama, *Optics and Photonics Journal* **10** (2020) 265-272.

テラヘルツ分光による水の状態評価

(京大院農¹, JST さきがけ²) ○白神 慧一郎^{1,2}

Characterization of Water Dynamics Using Terahertz Spectroscopy (¹Graduate School of Agriculture, Kyoto University, ²PREST, Japan Science and Technology Agency) ○Keiichiro Shiraga^{1,2}

Life has evolved by acquiring the ability to adapt to water following the emergence of the first life forms in our oceans approximately 3.8 billion years ago, there are still many unexplored avenues in the study of molecular mechanisms in water, which makes up over 70% of the weight of mammalian cells. In this work, picosecond to sub-picosecond dynamics of liquid water are characterized with terahertz (10^{11} ~ 10^{13} Hz) spectroscopy, and quantitative information on hydration water, which is essential to function biological macromolecules, is discussed based on dielectric responses in the terahertz region.

Keywords : Water; Hydrogen Bond; Hydration; Terahertz Spectroscopy

液体の水は生体重量の大半を占める生命の基盤であり、水なくして生命活動は成り立たないと言われている。しかし、その複雑な物理的性質がゆえに水分子のダイナミクスを正確に評価することが困難であり、意外にも分子レベルでは水の役割や機能が明らかになっていない。テラヘルツ波帯の誘電応答は水の性質を特徴づけるサブピコ〜ピコ秒の分子ダイナミクスを映しだし、生体高分子の機能発現に欠かせない水和水の定量的な情報を提供することから、テラヘルツ分光は生命現象に関わる水の世界を切り拓く新たな要素技術になり得る。

球状タンパク質であるヒト血清アルブミン 10 wt%濃度で含む水溶液を調製し、マイクロ波帯からテラヘルツ波帯(10 MHz

~10 THz) に及ぶ広帯域誘電分光を実施した¹⁾。同温における純水の誘電損失スペクトル ϵ'' (複素誘電率の虚部, 吸収を表す)と比較したところ, 1 GHz 以下では 10 wt% アルブミン水溶液の方が著しく大きい吸収を示すのに対し, それよりも高周波側では純水と類似した周波数分散を示しながら, 誘電損失がわずかに低下していることが認められた(図 1 右)。先行研究²⁾に則ってデバイ緩和関数を用いたスペクトルフィットを行ったところ, 低周波側に見られる誘電損失の増加はアルブミン溶質分子と, その周囲を取り巻く水和水の配向緩和に由来することがわかった。一方で, 純水に見ら

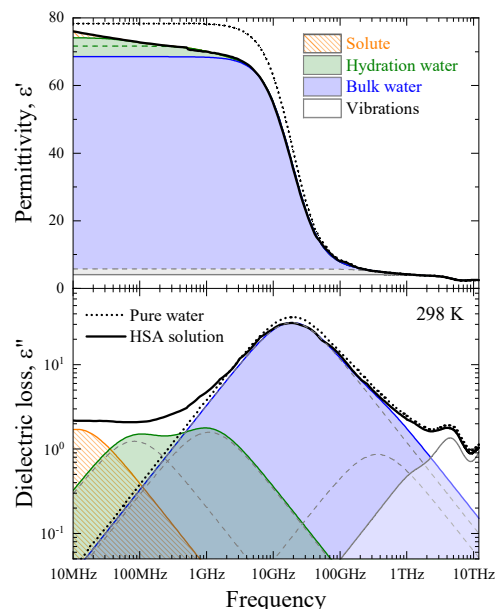


図 1 純水と 10 wt%アルブミン水溶液の複素誘電スペクトル

れる～20 GHz の大きな吸収ピークはバルク水の集団配向緩和に由来しており、10 wt%アルブミン水溶液ではその強度が純水に比べて有意に低下していた。これは、アルブミン溶質分子によって水分子の占有体積が減少した影響に加えて、水溶液中に存在する水の一部が水和水となることでバルク水の配向緩和に寄与しなくなったことに起因する。

次に、テラヘルツ波帯における誘電損失 ϵ'' (複素誘電率の虚部, 吸収を表す) に着目してアルブミン溶質の濃度依存性影響を評価したところ³⁾, 図2左に示すようにテラヘルツ波帯全域にわたってアルブミンの濃度上昇とともに誘電損失が減少する傾向が認められ, その減少幅は特に低周波側で顕著であった。テラヘルツ波帯は～20 GHz にピークを有するバルク水配向緩和の高周波裾野に位置することを鑑みると(図1), このスペクトル変化はバルク水の濃度依存的な変化を反映している。そのため, このスペクトルからバルク水のモル濃度を導出することができれば, “バルク水の配向緩和に寄与しない水分子”を水和水と定義することで, 水和数(溶質1分子あたりの水和水分子数)を定量的に見積もることができる。そこで, 加熱→冷却過程

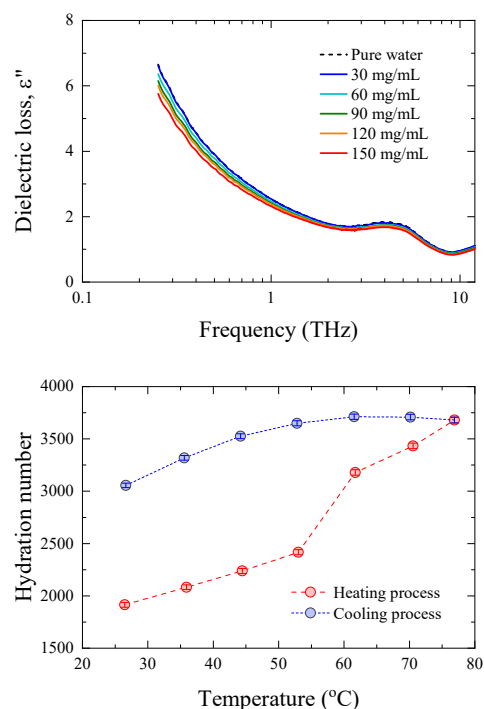


図2 上: アルブミン水溶液の誘電損失, 下: 水和数の温度依存性。

におけるアルブミンの水和数変化を評価したところ¹⁾, 図2右に示すように天然状態では約2000個程度であった水和数が55°C付近で不連続的に増加し, その後室温付近まで冷却しても水和数が3000個程度で高止まりしていることがわかった。タンパク質の二次構造に敏感なアミドバンド(1400～1700 cm^{-1})の赤外スペクトルを解析すると, α -ヘリックス構造を豊富に含む球状タンパク質であるアルブミンは55°C付近でヘリックス構造が解けてランダムコイル構造が顕著に増加していることが示された。すなわち55°C付近に見られる水和数の急増は, 二次構造の不可逆的な崩壊によってタンパク質内部に折り畳まれていた主鎖と側鎖が溶媒である水に露出し, その結果として水和数も不可逆的に増加していることを表していると考えられる。

- 1) Highly precise characterization of the hydration state upon thermal denaturation of human serum albumin using a 65 GHz dielectric sensor. K. Shiraga *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 19468.
- 2) Dielectric relaxation spectroscopy of lysozyme aqueous solutions: Analysis of the δ -dispersion and the contribution of the hydration water. C. Cametti *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 7144.
- 3) Hydrogen bond network of water around protein investigated with terahertz and infrared spectroscopy. K. Shiraga *et al.*, *Biophys. J.* **2016**, 111, 2629.

テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の応用

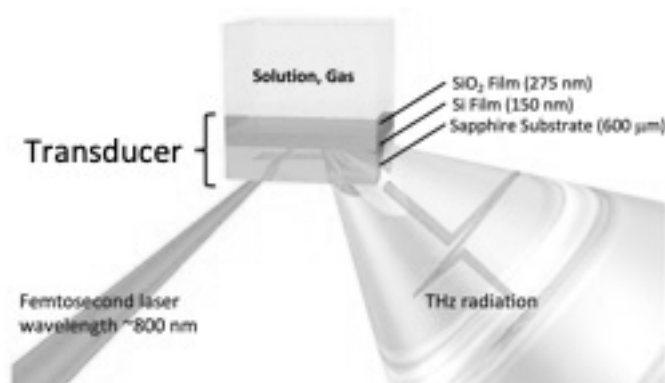
(岡大院 HS 研究科¹・岡大病院²) ○紀和 利彦¹・葭田 勇一¹・丁 雪¹・辻 紗也佳¹・岩附 康平¹・谷泉 克弥¹・王 璿¹・堺 健司¹・井上 博文¹・

Application of a terahertz chemical microscope (¹*Graduate School of Interdisciplinary Science and Engineering in Health Systems, Okayama University*, ²*Okayama university hospital*)○Toshihiko Kiwa¹, Yuichi Yoshida¹, Ding Xue¹, Sayaka Tsuji¹, Kohei Iwatsuki¹, Katsuya Taniizumi¹, Jin Wang¹, Kenji Sakai¹, Hirofumi Inoue²

A terahertz chemical microscope has been developed to measure various chemical reactions in a small volume of liquid using an electric potential-terahertz transducer made from a semiconductor film on a sapphire substrate. The terahertz microscope can selectively detect various kinds of materials by forming specific chemical reaction systems on the transducer. In our group, we have demonstrated detection of e.g., sodium and potassium ions, and histamine using the terahertz chemical microscope. In this presentation, a principle of the terahertz chemical microscope followed by its biological applications is introduced.

Keywords : *terahertz chemical microscope, electric potential, femtosecond laser*

テラヘルツ波ケミカル顕微鏡は、半導体薄膜で作製した電位—テラヘルツ波振幅強度変換センサを利用することで、微量溶液中の化学物質を検出する手法である。分光とはことなり、センサ表面上の電気化学反応を利用することで検出を行うため、適切な化学反応系をセンサ表面に構築することで様々な物質を検出できる。これまでに、ナトリウムイオンやカリウムイオン、ヒスタミンなどの検出が報告されている¹⁾。本講演では、テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の原理について解説したのち、その応用を、生体関連物質検出を主に紹介する。



1) A Versatile Terahertz Chemical Microscope and Its Application for the Detection of Histamine. Jin Wang, Kosuke Sato, Yuichi Yoshida, Kenji Sakai, and Toshihiko Kiwa, *Photonics* **2021**, 9(1), 26.