Fri. Mar 19, 2021

Webiner 1

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

[S01-1am] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Takahiko Kojima, Tatsuya Tukuda
9:00 AM - 11:00 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-1am-01] Atom-hybridization method and super-periodic table: development of synthetic technique and design theory of quantum sized materials
○Takamasa Tsukamoto[1,2] (1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech, 2. PRESTO, JST)
9:00 AM - 9:30 AM

[S01-1am-02] Crystal growth of inorganic-organic hybrid materials on metal hydroxide: epitaxial growth of porous coordination polymer
○Kenji Okada[1,2] (1. Osaka Pref. Uni., 2. JST PRESTO)
9:30 AM - 10:00 AM

[S01-1am-03] Artificial Metalloenzymes Based on Hemoprotein toward Functional Materials
○Koji Oohora[1] (1. Osaka Univ.)
10:00 AM - 10:30 AM

[S01-1am-04] Synthesis of Transition Metal Complex with σ-electron acceptor Ligand and its Application to Catalysis
○Hajime Kameo[1] (1. Osaka Prefecture University)
10:30 AM - 11:00 AM

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

[S01-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Masako Kato, Kazushi Kinbara
1:00 PM - 2:50 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-1pm-01] Development of Targeted Molecular Design Strategies for Stimuli-Responsive Metal Complexes
○Masaki Yoshida[1] (1. Hokkaido Univ.)
1:00 PM - 1:30 PM

[S01-1pm-02] Creation of innovative organic-inorganic hybrid materials via sol-gel methods
○Masahide Takahashi[1] (1. Osaka Prefecture University)
1:30 PM - 2:20 PM

[S01-1pm-03] Structure Control and Molecular Recognition of Vanadium-Oxide Cluster with an Atomic-sized Concave
○Yuji Kikukawa[1] (1. Kanazawa University)
2:20 PM - 2:50 PM

Webiner 2

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

[S02-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Manabu Sugimoto, Tsuyohiko Fujigaya
1:00 PM - 3:20 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-1pm-02] Development of Prediction Method for Interfacial Free Energy of Fluoropolymers Using Molecular Simulations
○Masahiro Kitabata[1] (1. Toray Industries, Inc.)
1:30 PM - 2:00 PM

[S02-1pm-03] Development of Systematic Search Method for Non-Radiative Decay Pathways toward Designing Photofunctional Molecules
○Yu Harabuchi[1,2,3] (1. Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, 3. JST PRESTO)
2:00 PM - 2:30 PM

[S02-1pm-04] Development of Data-Driven Chemistry
○Kimito Funatsu[1,2] (1. The University of Tokyo, 2. Nata Institute of Science and Technology)
2:30 PM - 3:20 PM

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

[S02-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Masato Ito, Yoshiyuki Kikuchi
4:10 PM - 5:40 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-1vn-01] Understanding and Promoting Chemical Education through Collaboration between Izumo Science Center and Elementary and Junior High Schools.
○Shinya Nakayama[1,2] (1. Miyagi University of Education, 2. The Kyushu University Museum)
4:10 PM - 4:40 PM

[S02-1vn-02] Bioorganic Chemistry and Experiments Promoting High School and University Students' Interest toward Science
○Sugai Takeshi[1] (1. Keio University)
4:40 PM - 5:10 PM

[S02-1vn-03] Marie Curie's Science Lessons - Its

©The Chemical Society of Japan

modernization and dissemination

○Mizue Y Kissho[1] （1. Tokyo University of Science/Science Studio Marie (SSM)）

5:10 PM - 5:40 PM

Webiner 1

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures

[S01-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Toshio Naito, Shinsuke Takagi
4:10 PM - 6:30 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-1vn-01] Atomically precise fabrication of one-dimensional transition metal chalcogenides inside nano-test-tubes

○Yusuke Nakanishi[1], Naoyuki Kanda[2], Zheng Liu[3], Motoki Aizaki, Masataka Nagata, Kazu Suenaga[3], Hisanori Shinohara （1. Tokyo Metrop. Univ., 2. Nagoya Univ., 3. AIST）

4:10 PM - 4:40 PM

[S01-1vn-02] Precise Control of Molecular Arrangements via Multiple Electrostatic Interactions Towards Manipulation of their Photochemical Properties

○Yohei Ishida[1] （1. Faculty of Engineering, Hokkaido University）

4:40 PM - 5:10 PM

[S01-1vn-03] Mechanism Elucidation and Molecular Design of The Functional Materials Based on Theoretical and Computational Chemistry

○Miho Hatanaka[1,2] （1. Keio University, 2. Nara Institute of Science and Technology）

5:10 PM - 5:40 PM

[S01-1vn-04] Development of *In situ* X-ray Absorption Fine Structure(XAFS) Spectroscopy and Applications to Catalyst Structure Analysis under Working Conditions

○Kiyotaka Asakura[1] （1. Hokkaido University）

5:40 PM - 6:30 PM

©The Chemical Society of Japan

[S01-1am] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Takahiko Kojima, Tatsuya Tukuda

Fri. Mar 19, 2021 9:00 AM - 11:00 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-1am-01] Atom-hybridization method and super-periodic table: development of synthetic technique and design theory of quantum sized materials

○Takamasa Tsukamoto[1,2] （1. Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech, 2. PRESTO, JST）

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-1am-02] Crystal growth of inorganic-organic hybrid materials on metal hydroxide: epitaxial growth of porous coordination polymer

○Kenji Okada[1,2] （1. Osaka Pref. Uni., 2. JST PRESTO）

9:30 AM - 10:00 AM

[S01-1am-03] Artificial Metalloenzymes Based on Hemoprotein toward Functional Materials

○Koji Oohora[1] （1. Osaka Univ.）

10:00 AM - 10:30 AM

[S01-1am-04] Synthesis of Transition Metal Complex with σ-electron acceptor Ligand and its Application to Catalysis

○Hajime Kameo[1] （1. Osaka Prefecture University）

10:30 AM - 11:00 AM

©The Chemical Society of Japan

アトムハイブリッド法と超周期表：量子サイズ物質の合成技術と設計理論の開発

（東工大化生研 [1]・JST さきがけ [2]）○塚本 孝政 [1,2]

Atom-hybridization method and super-periodic table: development of synthetic technique and design theory of quantum sized materials ([1]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*JST-PRESTO*) ○Takamasa Tsukamoto[1,2]

Although ‘atomic clusters’ known as extremely small nanoparticles with 1 nm particle size often exhibit exotic properties not found in conventional materials, their precise synthesis and molecular design have been technically difficult. To overcome these issues, applying both experimental and theoretical approaches, we have recently developed the new precise synthetic technique of clusters ‘atom-hybridization method’ and discovered new precise design theory of clusters ‘super-periodic table and super-degeneracy theory’ successfully.
Keywords : Atomic Cluster; Atom-Hybridization Method; Multimetallic Cluster; Super-Periodic Table; Super-Degeneracy

わずか数個～数十個の原子から成る極小のナノ粒子「クラスター物質」は、バルク材料やナノ粒子にはない特徴的な性質を持ち、次世代材料開発において重要な物質群の一つと位置付けられる。しかしながら、クラスターの精密合成が困難である点と分子設計が困難である点が問題となっており、当該分野の開拓は未だ十分に進展していない。近年、この課題の解決を目指し、実験・理論の双方のアプローチから検討を行い、クラスターの新規合成技術及び新規設計理論の開発に成功した。

【新規合成技術の開発】 本発表では、樹状高分子デンドリマーをナノカプセルとして用いる新規クラスター合成法「アトムハイブリッド法」[1)] について紹介する。この手法では、ルイス塩基性ユニットを多数有するデンドリマー内部に、原料となるルイス酸性金属塩を集積させた「多元素多核金属錯体」を原料としてクラスターの鋳型合成を行う（図１上）。錯体形成反応を自在にコントロールすることで、個数を厳密に規定した金属集積を可能とし、この錯体を化学的に還元することで目的のクラスターを精密に合成する。実際に、所望の原子数・組成を精密制御した最大で６元素を含む「多元合金クラスター」の合成を達成し、さらに同一条件下でのほぼ全ての実用元素（68 元素）の統一的な利用を実証した（図１下）。このように、超分子化学と錯体化学が融合した「分子の配列技術」を応用することで、これまで不可能であった自由自在なクラスター合成の実現に向けた基盤技術の開発を達成した。

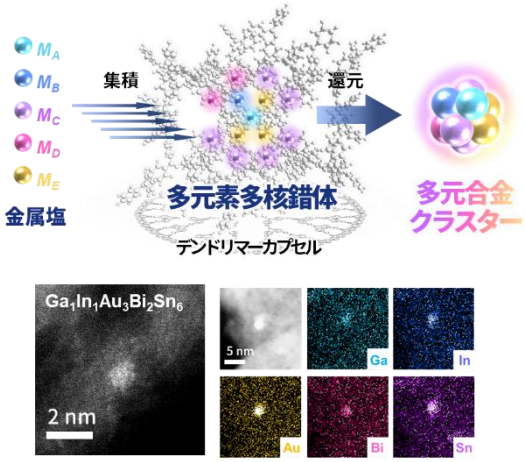


図１　アトムハイブリッド法の概略図

© The Chemical Society of Japan

この手法は実際に機能性クラスターの探索に応用することが可能で、特定の組成比において特殊な電子状態に由来した発光を呈するクラスター[2] や、従来触媒よりも低温・低圧で駆動し、強力な反応剤も必要としない極めて温和な条件で機能する高活性酸化触媒クラスター[3] などの発見に繋がっている。

【新規設計理論の開発】 本発表では、これまで主流であったクラスターを一つの球体と見做す近似的モデルを刷新し、実際のクラスターの形状（幾何学的対称性）に着目して電子状態を予測する新たなモデル「対称適合軌道モデル」について紹介する。このモデルは、原子の電子配置を制御するのと同じように、クラスターの価電子を対称適合軌道に配置することで、従来モデルよりもより精密に安定クラスターの機能予測・設計を可能とする。また、このモデルに基づいて、原子（元素）周期表と同じ様にクラスターを分類・探索できる「超周期表」[4] の理論提唱にも成功した（図２）。これは４つの軸を持つ多次元の「分子の周期表」であり、表のマスに配置された各クラスターが「高次の元素」に相当する。このように、目的の機能性クラスターを安定に得るために「どの元素が・どの比率で・何原子必要か」という指針を事前に知ることができる、クラスターの全く新しい分子設計理論を確立した。

また、対称適合軌道モデルを拡張することで、原子配列に特殊な数列を内在するクラスターが、球対称を超える性質を持つ「超縮退物質」[5] となることを理論的に見出した。化学物質における最も高い幾何学的対称性は原子の持つ球対称であり、これまでこの限界を超えることは不可能とされていた。この超縮退物質は、幾何学的には四面体対称のクラスターである一方、数学・素粒子物理学・量子系などの原子よりも小さな世界の高度な対称性（力学的対称性と呼ばれる、目に見えない数学的な対称性）を合わせ持ち、これに由来して、球対称の原子でさえ実現し得ない異常縮退した電子状態を発現する。このように、クラスターの内在数列という全く新しいパラメータに着目することで、既存の物理化学の枠組みを超えた材料設計の指針を確立した。

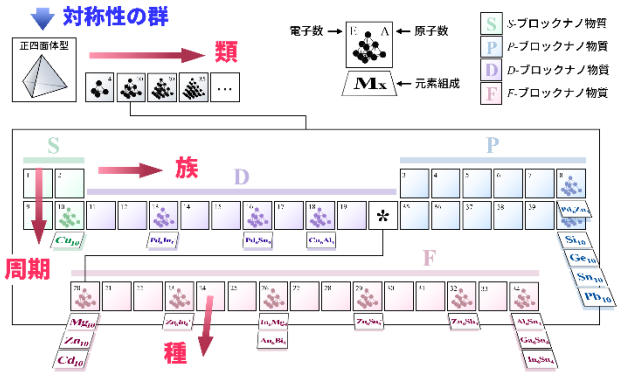


図２　超周期表（四面体型クラスターの場合）

1) T. Tsukamoto, K. Yamamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3873.
2) T. Tsukamoto, K. Yamamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19078.
3) T. Tsukamoto, K. Yamamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23051.
4) T. Tsukamoto*, N. Haruta*, K. Yamamoto, et al., *Nature Commun.* **2019**, *10*, 3727.
5) N. Haruta*, T. Tsukamoto*, K. Yamamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3758.
*cofirst author

© The Chemical Society of Japan

Crystal growth of inorganic-organic hybrid materials on metal hydroxide: epitaxial growth of porous coordination polymer

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*, [2]*JST PRESTO*) ○Kenji Okada[1,2]

Keywords: Metal organic framework; Porous Coordination Polymer; Metal hydroxide; Epitaxial growth; Oriented film

Framework compounds such as porous coordination polymers (PCP), also called metal-organic frameworks (MOF), and covalent organic frameworks (COF) are characterized by their micro pores which offer a huge accessible surface for applications in gas storage, catalyst and others. A key aspect of PCP chemistry is that their modular construction, from organic links and metal nodes, allows for control of pore chemistry, structure metrics and network topology. Additional functionalities for electronics, photonics, themal and magnetics applications can be attained vis a host-guest approach by an accommodation of functional guests (molecules, ions, or nano objects) into the pores. Due to these chemical and physical designability, in these days, PCP have attracted more attentions in advanced applications, such as smart membranes, sensors, transistors, and microelectronic devices. An important step towards fully realizing the potential of PCPs in advanced technologies is the development of fabrication methods that allow for controlling orientation of PCP crystals on the cm-scale and depositing the crystals on the desired locations of substrates (patterns). A number of fabrication methods have been developed for the deposition of PCP films and patterns.[1] However, the growth of PCP crystals that are oriented along all crystallographic axes had not been explicitly demonstrated. The development of the fabrication method for controlling orientation and the location of PCPs remained a significant challenge for realizing PCP-based device applications.

Since 2014, we have been developing a new method for controlling orientation and the location of PCP by using ceramics (metal hydroxide) as a metal ion precursor for the PCP synthesis. Metal hydroxides are crystalline nanomaterials and have the following unique features: 1) lower lattice enthalpy than oxides, 2) regularly ordered hydroxyl groups on the surface. Because of their low

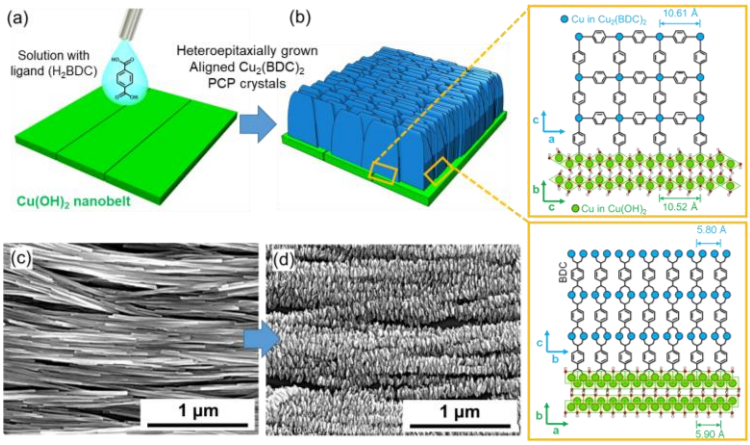


Fig. 1. Schematic illustration and corresponding SEM images of the (a and c) oriented $Cu(OH)_2$ nanobelts and (b and d) oriented $Cu_2(BDC)_2$ synthesized via heteroepitaxial growth on $Cu(OH)_2$.

© The Chemical Society of Japan

lattice enthalpy, metal hydroxides readily react with the organic ligands, allowing them to be converted to PCP under mild conditions (room temperature and no hazardous solvent). Therefore, pre-deposited $Cu(OH)_2$ films and their patterns on any substrate (e.g., plastic, metal, or glass) could be converted to uniform Cu-based PCP coatings and its patterns and 3D objects for electrochemical and solid catalysts.[2-5] Furthermore, we found that Cu-based PCP can grow on $Cu(OH)_2$ surface through a heteroepitaxial approach. The regularly ordered hydroxyl groups on the metal hydroxide contributed to align the organic linkers on the surface, affording heteroepitaxial growth of PCPs. By this heteroepitaxial approach, we succeeded in the fabrication of $Cu_2(BDC)_2$ (BDC: 1,4-benzenedicarboxylate) films with both out-of-plane and in-plane orientations on cm-scale substrates (Fig. 1).[6] The oriented PCP films could afford an alignment of guest fluorescent molecules over a large area. Multilayered oriented PCP films including metal particles exhibited polarization-dependent plasmon absorption.[7] It was also found that the direction and the location of regularly ordered 1D nanochannels of Cu-based pillar-layered PCPs ($Cu_2(Linker)_2DABCO$) could be controlled by optimizing the crystal growth process; 1D nanochannels align either perpendicular or parallel to substrates (Fig. 2).[8] Due to the fundamental interest and widespread technological importance of controlling the alignment of functional molecules and polymers in a particular direction, these orientation-controllable PCP films and patterns will open up the possibility of realizing the potential of PCPs in advanced technologies including electronic, optical, and thermal devices. Furthermore, the regularly ordered hydroxyl groups on the metal hydroxides are expected to provide new potential platform as a scaffold for the orientation of organic molecules and organic crystals such as COF over large areas.

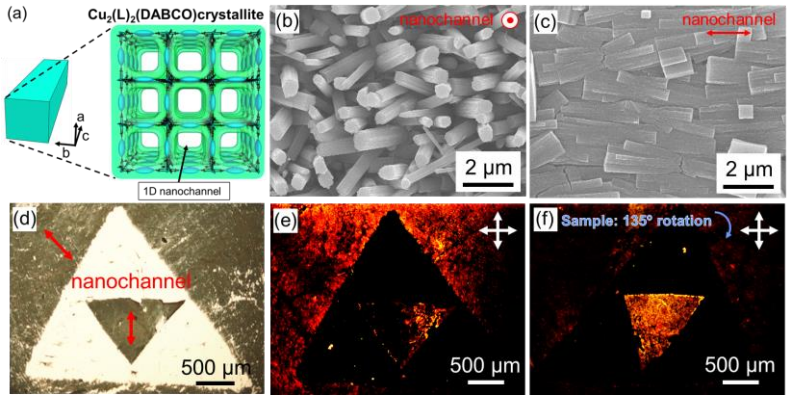


Fig. 2. (a) 1D nanochannel structures of $Cu_2(Linker)_2DABCO$. SEM images of the PCP films synthesized under (b) the dissolution and precipitation favoured and (c) epitaxial growth condition. (d-f) Optical microscope images of oriented PCP patterns. The white arrows indicate crossed-polarizer orientation in (e) and (f).

Refences: 1) D. Zacher, O. Shekhah, et al., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418. 2) K. Okada, Y. Tokudome, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1969. 3) T. Toyao, K. Liang, et al., *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 434. 4) K. Okada, S. Sawai, et al., *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4194. 5) K. Ikigaki, K. Okada, et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2019**, *89*, 128. 6) P. Falcaro, K. Okada, et al., *Nature Mater.* **2017**, *16*, 342. 7) K. Ikigaki, K. Okada, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6886. 8) K. Okada, M. Nakanishi, et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8005.

© The Chemical Society of Japan

Artificial Metalloenzymes Based on Hemoprotein toward Functional Materials

(*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Koji Oohora

Keywords: *Myoglobin, Heme, Porphycene, Enzyme Model, Light Harvesting System*

Hemoprotein containing heme, an iron porphyrin, as a cofactor is a promising scaffold toward artificial metalloenzymes and functional materials due to the unique characteristics derived from the synergetic combination of the metal cofactor and protein matrix. In this context, our group has demonstrated artificial metalloenzymes constructed by insertion of an artificial metal cofactor into the heme-binding site of a simple hemoprotein as well as light harvesting systems formed by assembly of photosensitizer-containing hemoprotein.

In nature, metalloenzymes are responsible for the difficult chemical conversions with high efficiency and selectivity. However, most of these metalloenzymes have strong limitation of the reactions only toward native substrates. Recently, creations of artificial metalloenzymes have been reported by mutations and cofactor replacement of hemoproteins. Our group has especially focused on myoglobin (Mb), a small oxygen-binding hemoprotein, and prepared reconstituted Mb by replacement of heme with an artificial cofactor (Fig. 1a). [1,2] We found that Mb reconstituted with Mn porphycene, a constitutional isomer of porphyrin, catalyzes H_2O_2-dependent C–H bond hydroxylation.[3] The reconstituted protein, rMb(MnPc), shows turnover number of 13 for ethylbenzene hydroxylation, whereas native Mb does not yield any product. Interestingly, no overoxidation was observed, indicating that the heme-binding site of Mb has suitable size and hydrophobicity to generate this selectivity. The characteristic point of rMb(MnPc) is the formation of an active Mn(V)oxo intermediate as a detectable species, which

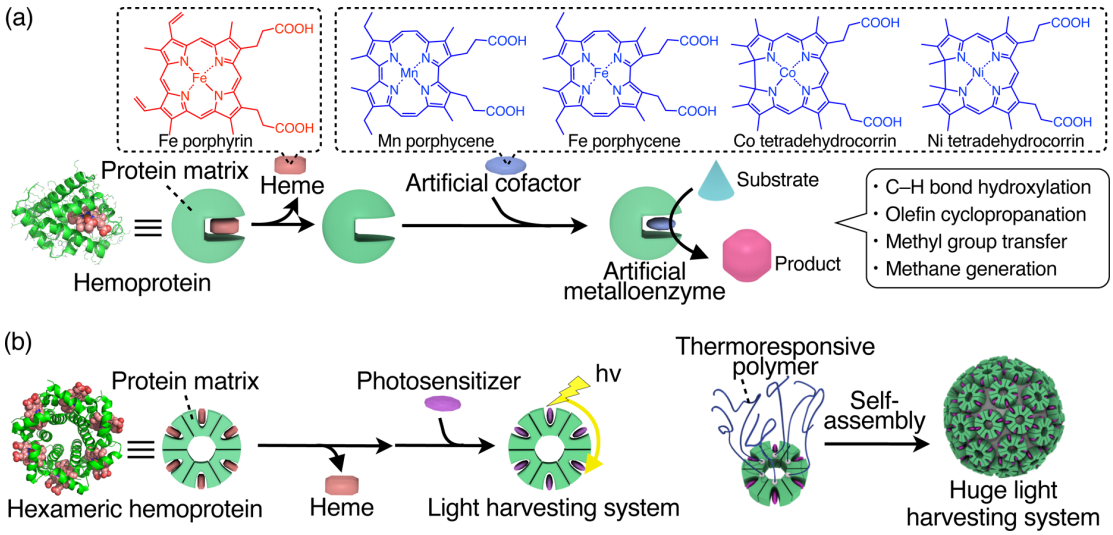


Figure 1. Schematic representation for construction of (a) artificial metalloenzymes and (b) light harvesting systems.

© The Chemical Society of Japan

supports that the long lifetime of the intermediate is essential for the catalysis.[4] Furthermore, reconstituted Mb with Fe porphycene serves as an efficient artificial metalloenzyme catalyzing olefin cyclopropanation.[5] The enhancement of catalytic activity relative to native Mb is caused by the 500-fold accelerated formation of the intermediate species. In addition to artificial metalloenzymes, the same method is useful to prepare functional models of native enzymes. Tetradehydrocorrin (TDHC), a corrin derivative, stabilizes the low-valent metal species in the metal complex and reconstituted Mbs with Co and Ni TDHC provide the models of cobalamin-dependent methyl transferase and methylcoenzyme M reductase, respectively.[6-10]

Hemoprotein has been utilized for a building block of supramolecular assemblies.[11-13] In these efforts, hemoprotein assembly is inspired as a useful scaffold to form an array of porphyrinoid-based photosensitizers toward light harvesting system, an important unit for efficient photosynthesis. To achieve a facile and versatile system, we employ hexameric tyrosine-coordinated heme protein (HTHP) as a protein matrix (Fig. 1b). HTHP is homo hexamer and each subunit contains a heme cofactor. Our group found that HTHP reconstituted with Zn porphyrin or Zn chlorin e_6 (rHTHP) serves as a light harvesting system which is confirmed by enhancement of fluorescence quenching efficiency relative to rHTHP partially lacking the photosensitizers.[14,15] Further assemblies of HTHP have been demonstrated by modification with functional molecules to induce the interprotein interactions.[16,17] The rHTHP modified with poly(*N*-isopropylacrylamide) via maleimide-cysteine coupling forms spherical micellar-type assembly which contains approximately five hundred photosensitizer molecules.

Thus, our group has demonstrated artificial metalloenzymes and light harvesting systems by engineering of hemoproteins with artificial metal complexes. A series of our systems will contribute to the creation of new-types of biocatalysts and energy production/utilization.

1) K. Oohora, A. Onoda, T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 945. 2) K. Oohora, T. Hayashi, *Dalton Trans.* **2021**, *in press*. 3) K. Oohora, Y. Kihira, E. Mizohata, T. Inoue, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17282. 4) K. Oohora, H. Meichin, H. Sugimoto, Y. Shiro, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18460. 5) K. Oohora, H. Meichin, L. Zhao, M. W. Wolf. A. Nakayama, J.-Y. Hasegawa, N. Lehnert, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17265. 6) T. Hayashi, Y. Morita, E. Mizohata, K. Oohora, J. Ohbayashi, T. Inoue, Y. Hisaeda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12560. 7) Y. Morita, K. Oohora, A. Sawada, K. Doitomi, J. Ohbayashi, T. Kamachi, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda, T. Hayashi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3277. 8) Y. Morita, K. Oohora, A. Sawada, T. Kamachi, K. Yoshizawa, T. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1950. 9) K. Oohora, Y. Miyazaki, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13813. 10) Y. Miyazaki, K. Oohora, T. Hayashi, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *901*, 120945. 11) K. Oohora, T. Hayashi, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2014**, *19*, 154. 12) K. Oohora, A. Onoda, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11714. 13) K. Oohora, N. Fujimaki, R. Kajihara, H. Watanabe, T. Uchihashi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10145. 14) K. Oohora, T. Mashima, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11138. 15) T. Mashima, K. Oohora, T. Hayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3200. 16) S. Hirayama, K. Oohora, T. Uchihashi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1822. 17) K. Oohora, S. Hirayama, T. Uchiahashi, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 186.

© The Chemical Society of Japan

σ電子受容性配位子を有する錯体の創製と触媒反応の開発

（阪府大院理）亀尾 肇

Synthesis of Transition Metal Complex bearing σ-electron acceptor (Z-type) Ligand and its Application to Catalysis (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Hajime Kameo

Over last decade, the multi-dentate ligands bearing Lewis acid moiety have attracted attention. One of these notable features is the ability serving as *σ*-electron acceptor (Z-type) ligand for transition metals.[1)] This new class of ligand allows access to unique electronic structures and reactivities for transition metal complexes. Accordingly, novel types of metal–ligand cooperation have been authenticated, leading to the catalytic applications. Typically, *σ*-electron acceptor ability is employed for enhancing the electrophilicity of a transition metal, and the cooperative activation of *σ*-bond over M→Z interaction has been also shown possible. We herein report new catalytic system designs based on metal–Z-type ligand cooperation, which are applicable to the catalyses.

The first approach features the nucleophile insertion into M→Z interaction generating anionic catalyst, in which the transition metal is electronically enriched and facilitates the bond activation via oxidative addition (Figure 1).[2)] Actually, the hydride ligand into the palladium-borane interaction generated anionic Pd(0) species and enables the palladium-catalyzed coupling via anionic pathway, which includes different reaction sequences from those of the typical coupling reaction.

In the second approach, the electronic states of Z-type ligand are focused. It is well-known that electrophilic activation via M←L interaction is one of common approaches for alkynes and alkenes transformation (Figure 2a). On one hand, substrates serving as Z-type ligand are nucleophilically activated via the M→Z interaction (Figure 2b),[3)] and therefore we envisioned that this electron flow enables a new type of the bond activation via the synergistic action with an external Lewis acid. As a result, the fluoro-silane activation was found to be achieved via the Ni/Pd→Si–F→L.A. interaction, enabling the first coupling reaction of fluoro silanes.

Keywords : σ-Acceptor Ligand; Borane; Metal-Ligand Cooperation; Fluoro-Silane Activation

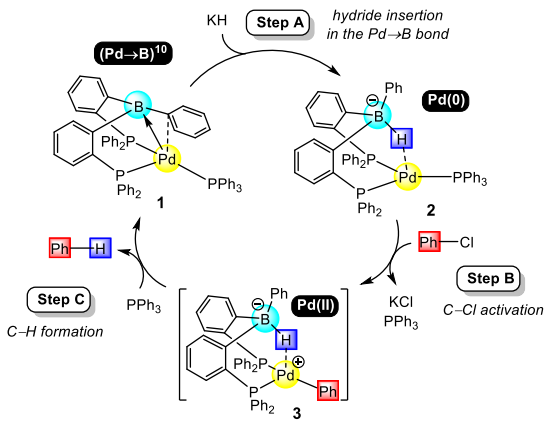


Figure 1

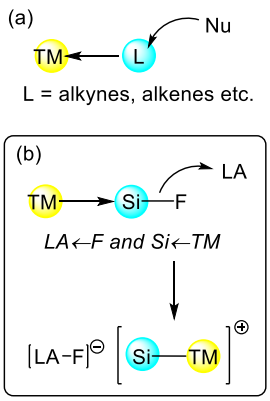


Figure 2

© The Chemical Society of Japan

近年、Lewis 酸部位を含む多座配位子が大きく注目されている。これらの配位子の重要な特徴の一つは σ 電子受容性 (Z 型) 配位子として機能しうることである。これまでに Z 型配位子を鍵とすることで、新しいタイプの幾何構造や電子構造を有する錯体が創製されるだけでなく、ユニークな反応性も実現されてきた [1]。その結果、それらの特徴的な反応性を活かす、触媒反応の開発も近年では盛んに研究されつつある。σ 電子受容性配位子の最も一般的な活用法は、中心金属の求電子性の向上を目的とするものである。さらに、金属–Z 型配位子間の協同効果により、多様な結合の切断反応も実現されている。我々は、Z 型配位子を鍵とする新しいタイプの金属協–配位子協同効果を見出し、それを鍵要素とする触媒反応の開発に取り組んできた。本発表では、これまでの我々の研究から二つのトピックについて紹介する。

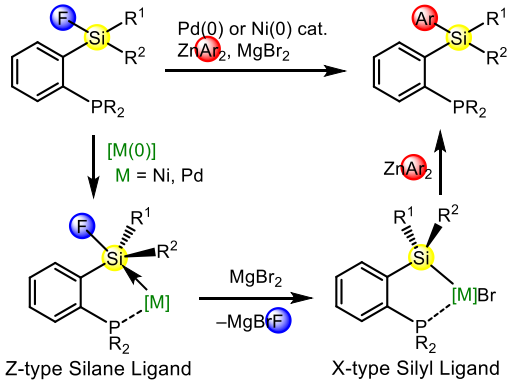


Figure 3

(i) Pd→B 相互作用を鍵要素とするカップリング反応の開発 [2]

求核剤の Pd→B 結合への挿入により、高活性なアニオン性 Pd(0) ボレート種 **2** を発生させ、結合切断反応と続く求核剤の導入が達成できれば新しい機構に基づくカップリング反応が実現できると着想した (Figure 1)。ボラン錯体 **1** に求核剤として KH を作用させた際に、目的のアニオン性ボロヒドリド Pd(0) 錯体 **2** が生成することを見出した。錯体 **2** は塩化アリールと反応して、脱ハロゲン化物と錯体 **1** を与えることを明らかにした。これらの知見を基に触媒的な塩化アリールの重水素化を検討して、良好な収率にて期待した重水素化生成物が得られることを見出した。

(ii) Ni/Pd→Si–F 相互作用を鍵要素とするカップリング反応の開発 [3]

フルオロシランが Z 型配位子として作用しうることに注目して、Ni/Pd→Si–F 相互作用による求核的な活性化を鍵とする、Si–F 結合の変換を検討した (Figure 2)。その結果、Mg 塩などの Lewis 酸の存在下で、フルオロシランのアリール化反応が触媒的に進行することを見出し (Figure 3)、フルオロシランの触媒的な変換を世界に先駆けて実現した。重要な反応中間体である Z 型シラン錯体を合成し、確かに Ni/Pd→Si–F→L.A. 相互作用を経て Si–F 結合の切断が実現できることを見出した。

1) (a) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 859-871. (b) H. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Asian. J.*, **2013**, *8*, 1720-1734
2) H. Kameo, J. Yamamoto, A. Asada, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *131*, 18959-18963.
3) H. Kameo, H. Yamamoto, K. Ikeda, T. Isasa, S. Sakaki, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 14039-14044.

© The Chemical Society of Japan

[S01-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Masako Kato, Kazushi Kinbara

Fri. Mar 19, 2021 1:00 PM - 2:50 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-1pm-01] Development of Targeted Molecular Design Strategies for Stimuli-Responsive Metal Complexes

○Masaki Yoshida[1] （1. Hokkaido Univ.）

1:00 PM - 1:30 PM

[S01-1pm-02] Creation of innovative organic-inorganic hybrid materials via sol-gel methods

○Masahide Takahashi[1] （1. Osaka Prefecture University）

1:30 PM - 2:20 PM

[S01-1pm-03] Structure Control and Molecular Recognition of Vanadium-Oxide Cluster with an Atomic-sized Concave

○Yuji Kikukawa[1] （1. Kanazawa University）

2:20 PM - 2:50 PM

©The Chemical Society of Japan

刺激応答性金属錯体に対する合目的な設計指針の確立と開拓

（北大院理）〇吉田 将己

Development of Targeted Molecular Design Strategies for Stimuli-Responsive Metal Complexes (*Faculty of Science, Hokkaido University*) 〇Masaki Yoshida

Stimuli-responsive materials that can control properties and functions by external stimuli such as vapor exposure and mechanical stimuli are attracting attention in a wide range of fields such as sensors and devices. On the other hand, such stimulus-responsiveness was highly dependent on serendipity from being exhibited by changes in weak intermolecular interactions. In this work, I have focused on the design and control of such weak intermolecular interactions and succeeded in the establishment of the molecular design of metal complexes that respond to various stimuli. The details will be discussed.

Keywords : Stimuli-responsive materials; Luminescence; Intermolecular interactions; Pt(II) complex; Phase transition

熱、外部電場、蒸気曝露、力学刺激などの外部刺激によって物性・機能を制御できる刺激応答性材料はスマート材料とも呼ばれ、分子スイッチやセンサー、エレクトロニックデバイスなどの幅広い分野で注目を集めている。この外部刺激応答性は、主として刺激によって分子間の水素結合やπスタッキング、金属間相互作用などが変化することで駆動する。しかし、このような分子間相互作用は非常に弱く、その自在設計は困難であることから、刺激応答材料に関する研究は未だにセレンディピティに依存している部分も多く残されている。本研究ではこの弱い分子間相互作用の制御[1)]に着目することで、刺激応答性金属錯体の設計指針の開拓に成功したので報告する。

1. 発光性金属錯体の対イオンエンジニアリングによる刺激応答性の付与[2)]

イオン性の白金(II)錯体について、対イオンの適切な選択によって刺激応答性を制御することに着目した。通常、対イオンは金属錯体の光学特性そのものに大きな影響を与えない。しかし、講演者は対イオンが創り出す環境を利用することで錯体間の相互作用を制御し、目的に応じた様々な刺激応答性や物性を金属錯体に付与できることを見出してきた（図 1）。

一例として、講演者らは最近、室温で安定な過冷却イオン液体状態をとる一方で、力学刺激で速やかに結晶化し強発光化する白金(II)錯塩の合成に成功した。さらにこの錯塩は容易に薄膜化できることから、機械的刺激による書き込み／加熱による消去が可能な発光性薄膜の開発が可能となった。

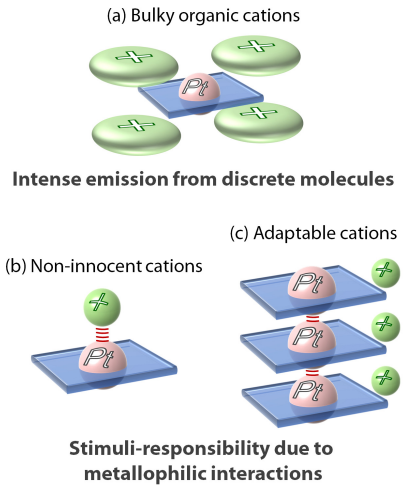


図 1. 対イオンによる応答性制御

© The Chemical Society of Japan

2. 金属間相互作用のファインチューニングによる刺激応答性の付与 [3)]

中性の金属錯体においては、適切な位置に置換基を導入し分子間相互作用を制御することで刺激応答性を付与することに着目した。具体的には、水素結合やハロゲン間相互作用などを駆使して分子配列を制御し、その集積状態に由来した特異な応答性の発現に成功してきた。

例えば講演者は最近、水素結合部位を導入した白金(II)錯体が液液界面で集積し、孔径 7.3 Å の細孔構造とサーモクロミック発光性とを併せ持つ多孔性結晶を形成することを見出した（図 2(a)）。また、白金(II)錯体上にハロゲン原子を多数導入することで、結晶性を保ちながら弾性変形を示す強発光性結晶の創製にも成功した（図 2(b)）。興味深いことに、この錯体の類縁体を用いた際に、弾性変形に伴う局所的な発光波長のシフトについても観測することができた。

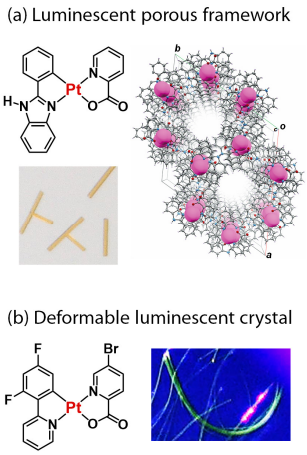


図 2.　研究成果 2 の例

3. 蒸気による色調／磁性連動スイッチング材料の開発 [4)]

蒸気分子を検出して色や発光を変えるベイポクロミズムは、目に見えない化学物質を「目で見る」センサーの基盤として数多く研究がなされている。一方、この蒸気分子による色変化を磁性や導電性などの固体物性と連動させた例は極めて限られている。

講演者は、蒸気分子との接触で色調と磁性を連動して変換させる材料の開発に着目した。実際に、ニッケル(II)錯体を用いることでメタノール蒸気に応答して色とスピン状態を変換する錯体結晶の開発に初めて成功した（図 3）。これは蒸気による物性スイッチング材料の新たな可能性を切り拓くブレイクスルーである。

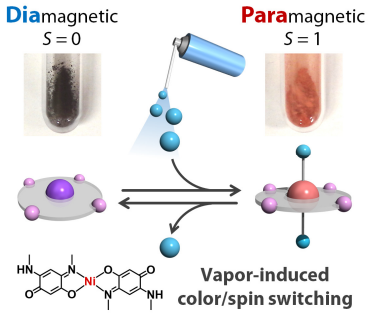


図 3.　研究成果 3 の概要

1) (a) M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 101; (b) M. Yoshida, M. Kato, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *408*, 213194.
2) (a) T. Ogawa, M. Yoshida, H. Ohara, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13377; (b) T. Ogawa, W. M. C. Sameera, D. Saito, M. Yoshida, A. Kobayashi, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14086; (c) C. Wakasugi, M. Yoshida, W. M. C. Sameera, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5449; (d) 森本・吉田・小林・加藤, 錯体化学会第 70 回討論会, **2020**, 3PB-08.
3) (a) M. Yoshida, N. Yashiro, H. Shitama, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 491; (b) D. Saito, T. Ogawa, M. Yoshida, J. Takayama, S. Hiura, A. Murayama, A. Kobayashi, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18723; (c) M. Kimura, M. Yoshida, S. Fujii, A. Miura, K. Ueno, Y. Shigeta, A. Kobayashi, M. Kato, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12989; (d) 牧野・吉田・小林・加藤, 錯体化学会第 70 回討論会, **2020**, 2PF-06.
4) P. Kar, M. Yoshida, Y. Shigeta, A. Usui, A. Kobayashi, T. Minamidate, N. Matsunaga, M. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2345.

© The Chemical Society of Japan

ゾル–ゲル法を用いた革新的有機–無機ハイブリッド材料の創出

（大阪府大院工）髙橋 雅英

Creation of Innovative Organic-Inorganic Hybrid Materials via Sol-Gel Methods (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) Masahide Takahashi

Organic-inorganic hybrid materials with a variety of chemical composition and nano/macro structures can be achieved via solution processing, ex. sol-gel methods, because we can control condensation/polymerization, hybridization, crystallization and growth, phase separation and others within the solution. We have been preparing the hybrid materials with unique microstructures and functionalities by introducing the molecular engineering concept in combination with a fundamental knowledge of the inorganic chemistry: “novel organic-inorganic hybrid materials via molecular approach”, “functional organic/inorganic interfaces”, and “new functionalities coupled with micro/macro structures”. Several of our latest achievements will be introduced at the lecture.

Keywords : Organic-inorganic hybrid, sol-gel, responsive materials, nano materials

ゾル–ゲル法に代表される溶液プロセッシングでは、反応溶液中で重縮合反応、分子間相互作用、複合化、結晶核生成・成長、相分離などの化学プロセスを制御して多様な化学組成、微細構造を有する無機物質を合成できる。我々は、無機化学的視点に分子化学的なアプローチを巧妙に融合したユニークな溶液プロセスにより、原子あるいは分子レベルで分子構造や形態を制御した機能性有機–無機ハイブリッド材料の創出を目指している。ゾル–ゲル法を基礎となる溶液プロセスとして利用し、重縮合反応を精密に制御することによる「分子化学的なアプローチによる新規ハイブリッド材料の創出」、無機／有機界面において原子分子レベルで構造を制御することによる「無機／有機界面制御による機能創出」、反応系の精密な設計により実現される「ナノからメソ・マクロ領域の形態制御による機能創出」を精力的に進めている。本講演では、最近の主な研究成果を紹介する。

1. 分子化学的なアプローチによる機能性有機–無機ハイブリッド材料の創出

オキソ架橋した酸化物ユニットを主鎖とし、副鎖として有機官能基を有する無機系高分子を「オキソ架橋無機高分子」とする。オキソ架橋無機高分子は、酸化物主鎖の機能性（耐候性に加えて、触媒活性、光・電子・磁気特性など）と有機分子の機能性を利用できるため、機能性と実用性を兼ね備えた材料として期待されている。しかしながら、多成分系のオキソ架橋無機高分子は、それぞれの酸化物ユニットの反応性が大きく異なるために、分子内構造の制御が困難とされており、機能化が進んでいない。我々は、出発分子間の酸塩基強度を巧妙に化学設計し、無溶媒系で反応させることで、酸化物主鎖からなり有機官能基修飾された酸化物交互共重合体を精密合成し、無機ベースの高分子性非晶材料の分子内構造制御を可能とした。例えば、リン酸塩基をシロ

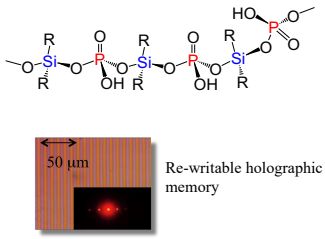


Fig. 1 Alternating oxo copolymer and rewritable holographic memory

© The Chemical Society of Japan

キサン系高分子内で所望の部位に導入することで、イオン性物質の溶解度を大きく向上した。(Fig.1) これを固体良溶媒として用いることで、光ー熱変換過程を利用したホログラフィックメモリー材料、低閾値 Whispering gallery mode レーザを実現している。

2. 有機／無機界面に生じる力学的不均一性を利用したソフトアクチュエーター

有機物と無機物質の特性を相関させる事による機能創出にも精力的に取り組んでいる。有機高分子を含む二酸化チタンや二酸化ケイ素薄膜において、表面処理や多層膜化により、膜厚方向に有機–無機組成を傾斜させることで、薄膜表面にμm スケールの褶曲構造を形成した。応答性高分子と複合化することで、外場に応答して形態が変化する応答性（形状記憶）微細構造を実現し、微小流路の動的バルブ、蠕動性リニアアクチュエータ (Fig. 2) としての利用を目指した応用研究を展開している。

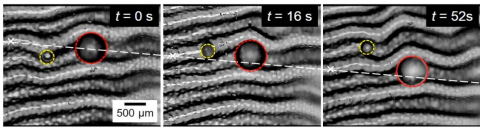


Fig. 2 Thermo-responsive soft linear actuator

3. 無機／有機エピタキシャル界面を利用した金属有機構造体（MOF）の配向制御

金属水酸化物ナノ結晶表面に規則正しく配列している水酸基を有機配位子の足場として利用することで、無機／有機エピタキシャル界面を実現している。金属水酸化物の表面水酸基の反応性および構造周期性を利用し、世界に先駆けて MOF のヘテロエピタキシャル成長に成功した。エピタキシャル MOF 薄膜は基板上での結晶方位が自在に設計できるために、MOF 骨格自体やミクロ孔中のゲストの配向による電子あるいは光機能性の増幅へと展開している。(Fig.3) 本成果は MOF-on-MOF 薄膜（MOF 多層膜）へと展開し、MOF 層すべての結晶学的配置を制御した薄膜の作製や光機能性材料としての応用を実現している。

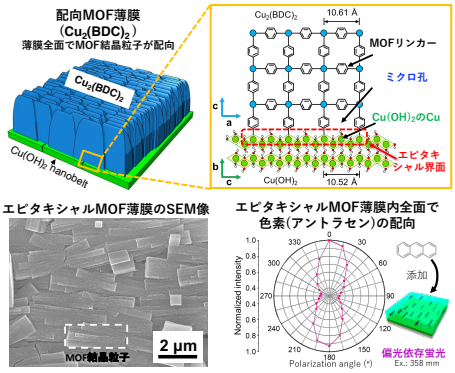


Fig.3 Epitaxial MOF thin films

Key publications: (1) ***Chem. Sci.***, 11, 8005-8012 (2020). (2) ***Angew. Chem. Int'l Ed.***, 58, 6886–6890 (2019).(3) ***ACS Appl. Mater. & Interfaces***, 2018, 10 (47), 40938–40950. (4) ***Nature Mater.***, 16, 342-348 (2017). (5) ***ACS Nano***, **10**, 5550–5559 (2016). (6) ***Adv. Mater. Interfaces***, **3**(12), 1500802. (2016) (7) ***Chem. Mater.***, 27 (5), 1885-1891 (2015) (8) ***Adv. Funct. Mater.***, 24(19), 2801-2809 (2014). (9) ***Adv. Funct. Mater.***, 24(14), 1969-1977, (2014). (10) ***J. Mater. Chem*** **A**, **2**, 58-61(2013). ***(11) Adv. Mater.***, 22, 3303-3306 (2010). (12) ***Adv. Func. Mater.***, 19(16), 2569-2576 (2009). (13) ***Adv. Mater.***, 19(24), 4343-4346 (2007) . (14) ***Chem. Mater.*** 18 (8), 2075-2080 (2006).

© The Chemical Society of Japan

原子サイズの凹みを持つ酸化物クラスターの構造制御と分子認識

（金沢大理工 [1]）○菊川 雄司 [1]

Structure Control and Molecular Recognition of Vanadium-Oxide Cluster with an Atomic-sized Concave

([1] *Institute of Science and Engineering, Kanazawa University*) ○ Yuji Kikukawa[1]

A half-spherical polyoxometalate $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ (V12) was formed by twelve VO_5 square pyramids. It can stabilize an anion or molecule with an electron-rich group as a guest at the center of V12. By the removal of the guest moiety, one of the VO_5 square pyramids is flipped, and the flipped VO_5 unit is retrieved by re-inserting the guest. A bromine molecule can be inserted into V12 and the inserted bromine molecule is polarized due to the unique electrostatic interaction and showed a peak at 185 cm^{-1} in the IR spectrum. The reaction of bromine-including V12 and toluene yielded bromination of toluene at the ring, showing the electrophilicity of the inserted bromine molecules. The polarized bromine in V12 shows selective bromination reactivity for pentane.

Keywords : Polyoxometalates, Molecular Container, Host-guest, Polarization, Bromination

アルカンの官能基化反応をはじめとする高難度選択反応を達成するには、原子・分子レベルで反応場を制御することが重要である。金属酸化物クラスター（polyoxometalate, POM）は、1 nm 程度の大きさの高い分子性を持ち、原子配列を精密に制御することが可能な材料であり、触媒、光化学、吸着、電極、磁性など様々な応用研究が行われている。本講演では、構造内にアニオン種を安定化させる特異的なホスト―ゲスト特性を示す POM とその特異的な反応場としての利用について発表する。

VO_5 四角錘ユニットの底面方向には V^{5+} 由来の微弱な静電相互作用が働く。四角錘の底面を中心に向かわせるように球状に縮合することで、静電的相互作用の足し合わせにより、アニオン安定化サイトが形成される。4.4 Å の原子サイズの凹みを持つ POM、$[V_{12}O_{32}]^{4-}$ (V12) は、自身が大きな負電荷を持つにも関わらず、種々のアニオンを中心部に安定化させることができる [1]（図 1）。既定された凹みサイズにより、サイズ、形状選択的なアニオンレセプターとして働くことが明らかとなっ

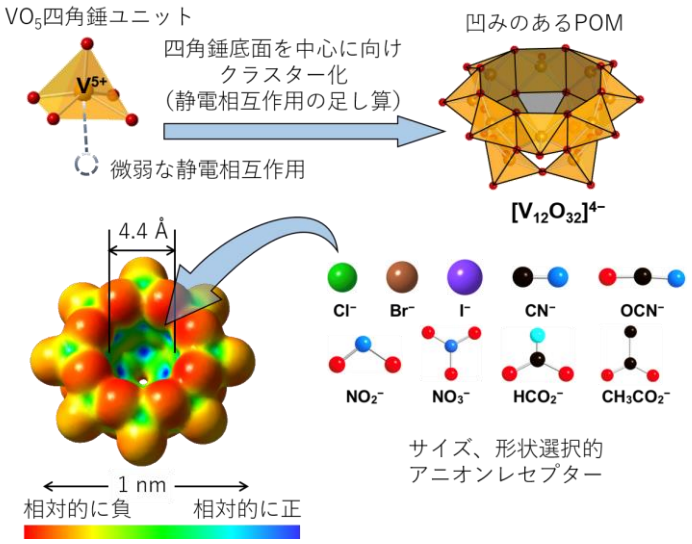


図 1. 特異的な静電相互作用を利用したアニオンレセプター.

© The Chemical Society of Japan

た。凹みを持つ V12 は、アニオンだけでなく、電子リッチな官能基をもつ中性分子もゲストとして包接された [2]。ハロゲン化アルキルでは、ブロモ基が、POM の凹みのサイズと最も適合していることが明らかとなった。さらに、V12 から、ゲスト分子を取り除くことができ、興味深いことに、ゲストフリーの状態では、12 個の VO_5 四角錘のうち、一つだけが反転し、ゲスト蒸気にさらすことで、ゲストは再包接され、V12 は元の構造に戻った [3]。凹みを持つ V12 のゲストフリー体に、1 気圧の各種ガスを作用させたところ、O_2、N_2、H_2 といった無極性分子は包接されず、結合に極性がある CO_2 は凹みに包接された。一方、結合の極性が小さな CO、CH_4 は包接されず、V12 の求電子性が包接に大きくかかわることが明らかとなった。

分極しやすい Br_2 を作用させると、Br_2 は V12 の凹みに包接された [4]。Br_2 は通常、IR 不活性であるが、V12 に包接させることで 185cm^{-1} に分極した Br−Br のピークが観測された（図 2）。これは、分極した臭素分子を分光学的に観測した世界初の例であった。凹みを持つ V12 の特異的な電荷分布から、凹みの内部の臭素原子は相対的に負に、凹みの外部の臭素原子は相対的に正に分極していることが考えられる。V12 に包接された Br_2 は、トルエンとの反応で、ベンゼン環の臭素化が優位に進行したことから、分極した Br_2 が反応に寄与することが明らかとなった。ペンタンの臭素化反応の生成物では、2-ブロモペンタンと 3-ブロモペンタンの比が 46:64 となり、Br_2 のみで反応したときの、80:20 とは異なる選択性を示した。また、生成物の 2,3-ジブロモペンタンでは、ジアステレオ異性体のうち、トレオ体の選択性が、Br_2 のみで反応したときと比べ高くなった。さらに、炭素鎖の短いブタンやプロパンでも臭素化が進行した。

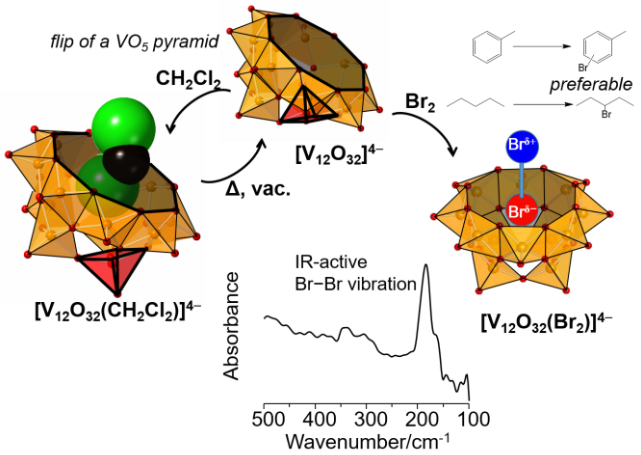


図 2. V12 のホスト—ゲスト化学と構造変換.

以上のように、V12 の凹み内部には、特異的な静電相互作用が働き、サイズ、形状選択的なアニオンレセプター、結合の極性を認識する吸着材、分極誘発反応場として機能することが明らかとなった.

1) a) Y. Inoue *et al. Dalton Trans*. **2016**, *45*, 7563; b) S. Kuwajima *et al. ACS Omega* **2017**, *2*, 268; c) S. Kuwajima *et al. Chem.-Asian J.* **2017**, *12*, 1909; d) S. Kuwajima *et al. Acta Crystallogr*. **2018**, *C74*, 1295; e) Y. Kikukawa *et al. Molecules* **2020**, *25*, 5670. 2) Y. Kikukawa *et al*, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7138. 3) Y. Kikukawa *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16051. 4) Y. Kikukawa *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14399.

© The Chemical Society of Japan

[S02-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Manabu Sugimoto, Tsuyohiko Fujigaya

Fri. Mar 19, 2021 1:00 PM - 3:20 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-1pm-02] Development of Prediction Method for Interfacial Free Energy of Fluoropolymers Using Molecular Simulations

○Masahiro Kitabata[1] （1. Toray Industries, Inc.）

1:30 PM - 2:00 PM

[S02-1pm-03] Development of Systematic Search Method for Non-Radiative Decay Pathways toward Designing Photofunctional Molecules

○Yu Harabuchi[1,2,3] （1. Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, 3. JST PRESTO）

2:00 PM - 2:30 PM

[S02-1pm-04] Development of Data-Driven Chemistry

○Kimito Funatsu[1,2] （1. The University of Tokyo, 2. Nata Institute of Science and Technology）

2:30 PM - 3:20 PM

©The Chemical Society of Japan

分子シミュレーションを用いたフッ素ポリマーの界面自由エネルギー予測技術の開発

（東レ[1]）○北畑 雅弘[1]

Development of Prediction Method for Interfacial Free Energy of Fluoropolymers Using Molecular Simulations

([1]*Toray Industries, Inc.*) ○Masahiro Kitabata[1]

Adsorption is a leading factor in determining the separation performance of polymer membranes. The contact angle, which sensitively reflects the surface condition, is generally used to evaluate adsorption. However, it is not easy to clarify the correlation between the macroscopic contact angle and the membrane design concept based on the molecular surface structure. In this study, we developed a quantitative contact angle and interfacial free energy prediction method using molecular simulations that take into account the complexity of real polymer surfaces and the difference in the droplet sizes in the experiment and the simulation. The effect of the surface structure at the molecular level of fluoropolymers on the macroscopic physical properties is clarified using the prediction method.

Polyvinylidene fluoride (PVDF), which is used as a water treatment membrane, was chosen as a model material to verify the effectiveness of the proposed method. The contact angles of the macro droplets of *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)/water mixtures on the PVDF film with varying NMP concentrations from 0 to 100 wt% were estimated using this prediction method. The computed values exhibited an exceedingly high correlation coefficient (R = 0.99) with the experimental values.

Keywords : Interfacial Free Energy, Contact Angle, Molecular Simulation, Molecular Dynamics, Fluoropolymer

近年、分離プロセスの省エネ化に貢献する高分子分離膜の開発が進んでおり、吸着が膜の分離性能を決定する主要因として知られている。吸着性の評価には、一般的に表面状態を鋭敏に反映する接触角が用いられるが、マクロな接触角とミクロな表面構造に基づく膜設計コンセプトとの相関の明確化が容易でない。そのため、コンセプト実証は試行錯誤的に進めざるを得ず、開発期間の長期化の一因となっていた。そこで、分子シミュレーションによる接触角・界面自由エネルギーの定量的な予測技術を開発し、フッ素ポリマーの分子レベルの表面構造がマクロ物性に与える効果を解明した[1,2]。モデル材料として水処理膜製造に用いられるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を選択し、非溶媒である水、良溶媒である *N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）およびそれらの混合溶液による PVDF フィルム上の接触角と界面自由エネルギーを予測することで本技術の有用性を検証した。

従来、分子シミュレーションを用いた高分子表面の接触角の定量的予測は、①実材料の複雑性が欠如した理想的な表面モデルを用い、②現実とシミュレーションの液滴サイズ差を考慮していなかったために困難であった。本研究では、①の課題を表面結晶化度の考慮と表面モデルへの熱運動の取込みにより克服し、②の課題を、ナノ液滴

© The Chemical Society of Japan

の接触角と、液滴と表面との接触面の半径の逆数との間に存在する直線関係（修正 Young の式）を利用することで克服した。

PVDF フィルム上の、0～100wt%まで NMP 濃度を変化させたときの NMP/水混合溶液のマクロ液滴の接触角を本技術で予測したところ、実験値に対して相関係数 R=0.99 という非常に高い相関を示した。さらに、Young の式より PVDF と液滴との固/液界面自由エネルギーを算出したところ、液滴中の NMP 濃度増加とともに界面自由エネルギーは減少し、80wt%以上では負になった。負の界面自由エネルギーは、相分離して界面を形成するより混合した方が有利であることを意味し、NMP が PVDF の良溶媒である事実と整合した。接触角と界面自由エネルギーに影響する因子を分子レベルで解析できることとして次の例を示す。結晶と非晶では接触角の NMP 濃度依存性に差が見られる。液滴の NMP 濃度が 50 wt%までは結晶・非晶ともに概ね一定の割合で接触角が減少するが、非晶表面では 80 wt%で 0° に急落する。この現象は、液滴内部の分子配置の解析により以下のように説明できる。NMP 濃度 50 wt%以下では界面近傍に NMP 豊富層が形成されて中心部は水分濃度が高くなるため、PVDF 鎖は NMP 豊富な界面領域までしか侵入できず、液滴構造が維持される。一方、NMP 濃度 80wt%以上では液滴内に NMP が均一に分布するため、表面 PVDF 鎖の一部が液滴に溶解しながら膨潤し、接触角が 0° になることを明らかにした。

本技術により分離膜の表面構造設計コンセプトを分子論的な裏付けと共に検証でき、試作回数を削減して分離膜開発を飛躍的に効率化することが期待される。さらに本技術の適用範囲はフッ素ポリマーに限定されないため、汎用的な高分子表面の設計技術となり得る。

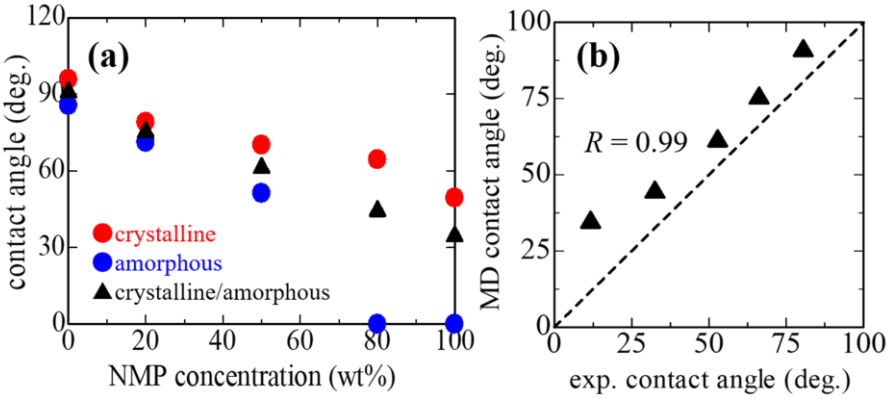


Fig. (a) Computational results of the contact angle corrected for the droplet size difference and the surface crystallinity. (b) Correlation between the estimated contact angles of the crystalline/amorphous mixed surface and the experiments.

<謝辞>この成果は、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）の委託業務（JPNP16010）の結果得られたものです。

1) M. Kitabata, T. Taddese, S. Okazaki, *Langmuir* 2018, **34**, 12214–12223.
2) M. Kitabata, T. Taddese, S. Okazaki, *Langmuir* 2020, **36**, 3633–3644.

© The Chemical Society of Japan

Development of Systematic Search Method for Non-Radiative Decay Pathways toward Designing Photofunctional Molecules

([1]*Faculty of Science, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, [3]*JST-PRESTO*) ○Yu Harabuchi[1,2,3]

Keywords: Conical Intersection; Seam of Crossing; Photofunctional Molecules; Automated Reaction Path Search; TDDFT

Photo-functions, *e.g.* emission, photo-switching, and photosensitization, have been widely studied with the aim of their applications, and new photofunctional molecules are being developed. For more efficient design, theoretical calculation methods are needed to provide a comprehensive understanding of molecular photoresponse based on the quantum chemical calculations.

Photoresponse of molecules can be understood by four processes, *i.e.* internal conversion, intersystem crossing, fluorescence, and phosphorescence, as shown in Figure 1. In the mechanistic analysis of photoreactions based on quantum chemical calculations, it is important to obtain the conical intersection (CI) and seam of crossing (SX) regions because non-radiative decays efficiently occur via CI and SX regions. The minimum energy CI and SX (MECI and MESX) geometries, which are the energetically most feasible points in the potential crossing regions, are normally optimized as the representative geometries of them. Especially, in studies of molecular fluorescence, it is necessary to determine the energetically most favorable internal conversion path by systematically searching for the MECI geometries and reaction paths to reach them. However, MECI geometries are normally far from the stable geometries of molecules in the ground state and the estimation of them is not trivial.

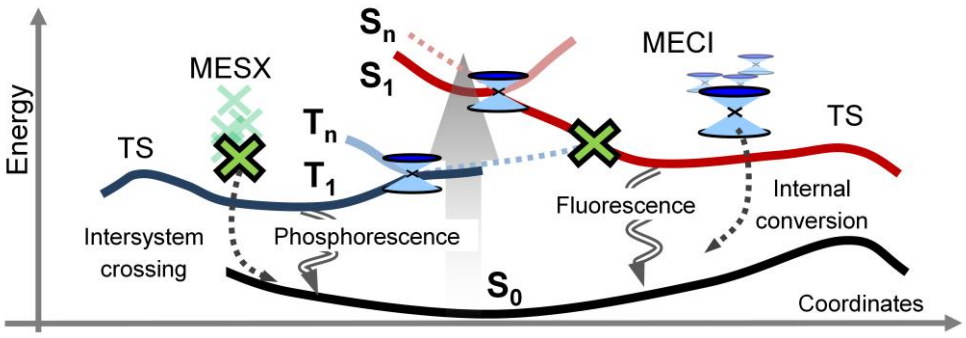


Figure 1. Schematic potential energy curves of photoreactions.

In this study, systematic and efficient search methods for MECI and MESX geometries were developed by combining the automated reaction path search methods,[1,2] MECI/MESX optimization methods,[1,3] and time dependent density functional theory. At the beginning of study, a search method was developed for molecules including 10 atoms[4] and was extended

© The Chemical Society of Japan

to search for molecules containing more than 30 atoms.[5] Further, by using the density functional tight binding method, the MECI search for molecules containing more than 60 atoms became possible even with a small PC cluster.[6] These methods enable us to systematically search for non-radiative decay pathways of molecules based on explorations of MECI and MESX geometries.

The present methods were applied to various type of photofunctional molecules, and the importance of a non-radiative decay path search was demonstrated. As an example, internal conversion paths of poly aromatic hydrocarbons (PAH) were examined based on the S_1/S_0-MECI search, and the difference in the experimental fluorescence quantum yields of PAH was explained from the viewpoint of barrier height along internal conversion paths.[7] It was also shown that the discussion based on such barrier height can be applied to relatively large molecules through a study of macrocyclic aromatic molecules.[8] Furthermore, the methods were applied to discuss the difference of the intersystem crossing quantum yields of heteroaromatic compounds.

Explorations of non-radiative decay pathways were also effective in the mechanistic analysis of ultrafast decay processes of molecules.[9] Ultrafast decay mechanisms of molecules were discussed based on the comparison between the results of obtained non-radiative decay pathways and time-resolved spectroscopic experiments. The present methods were applicable to photoreactions of metal complexes where both singlet and triplet states are related.[10] Recently, rate constants of the reverse intersystem crossing process were predicted based on MESX geometry optimization,[11] and it was shown that the predicted rate constant can be used for designing molecules. The search methods for the non-radiative decay pathways and their applications will be discussed in the presentation.

1) S. Maeda, T. Taketsugu, K. Ohno, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3433. 2) S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec*. **2016**, *16*, 2232. 3) M. J. Bearpark, M.A. Robb, H.B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269. 4) Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, N. Minezawa, and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4116. 5) a) S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 12050. b) Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *674*, 141. c) Y. Harabuchi, M. Hatanaka, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett. X* **2019**, *2*, 100007. 6) K. Ikemoto, T. Tokuhira, A. Uetani, Y. Harabuchi, S. Sato, S. Maeda, H. Isobe, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 150. 7) Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22561. a) Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 940. 8) Y. Harabuchi, K. Saita and S. Maeda, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 315. 9) Y. Yamakita, N. Yokoyama, X. Bing, N. Shiokawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5344. 10) a) Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel, *J. Chem. Theo. Comp.* **2016**, *12*, 2335. b) K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17557. c) M. Fumanal, Y. Harabuchi, E. Gindensperger, S. Maeda, C. Daniel, *J. Comput. Chem.* **2018**, *40*, 72. 11) N. Aizawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, Y. -J. Pu, *Nat. Comm.* **2020**, *11*, 3909.

© The Chemical Society of Japan

データ駆動型化学の開拓

（東大院工・奈良先端大）船津　公人
Development of Data-Driven Chemistry (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, Nara Institute of Science and Technology) Kimito Funatsu

Chemoinformatics has been applied to various kind of area of chemistry, molecular design, materials design, organic synthesis design, structure elucidation and process control. In this lecture, I will present overview of these applications.
Keywords : Data-Driven Chemistry, Chemoinformatics, Prosess Informatics, Materials Informatics

　データ駆動型化学（ケモインフォマティクス）は化学の様々な分野に応用されてきている。例えば分子・材料設計、有機合成経路設計、構造推定、そして化学プラントなどプロセス監視と制御などである。本講演ではこれらについて概観するとともにデータ駆動型化学の将来を展望する。

© The Chemical Society of Japan

[S02-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Masato Ito, Yoshiyuki Kikuchi

Fri. Mar 19, 2021 4:10 PM - 5:40 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-1vn-01] Understanding and Promoting Chemical Education through Collaboration between Izumo Science Center and Elementary and Junior High Schools.

○Shinya Nakayama[1,2] （1. Miyagi University of Education, 2. The Kyushu University Museum）

4:10 PM - 4:40 PM

[S02-1vn-02] Bioorganic Chemistry and Experiments Promoting High School and University Students’ Interest toward Science

○Sugai Takeshi[1] （1. Keio University）

4:40 PM - 5:10 PM

[S02-1vn-03] Marie Curie’ s Science Lessons - Its modernization and dissemination

○Mizue Y Kissho[1] （1. Tokyo University of Science/Science Studio Marie (SSM)）

5:10 PM - 5:40 PM

©The Chemical Society of Japan

出雲科学館と小中学校の協働による化学教育の理解増進

（宮城教育大学）○中山 慎也

Understanding and Promoting Chemical Education through Collaboration between Izumo Science Center and Elementary and Junior High Schools (*Miyagi University of Education*)

○Shinya Nakayama

I have been working on chemistry education in collaboration with the Izumo Science Center and elementary and junior high schools as a specialist who specializes in chemistry. For example, in school education, I have been developing learning programs in the particle field centered on chemistry. In addition, many achievements have come to be disseminated as requested lectures at research presentations and workshops at science museums nationwide. From these achievements such as human resource development and educational dissemination, this award lecture will introduce the actual science classes (learning programs) experienced at the Izumo Science Center.

Keywords : Science Center; Science Museum; Chemistry Education; Science Education

私は化学を得意とする専門職員として，出雲科学館と小中学校の協働による化学教育に取り組んできた。例えば，学校教育では，化学を中心とした粒子領域の授業の担当者として学習プログラムの開発を行ってきた。また，多くの成果は，全国の科学系博物館の研究発表大会や研修会の依頼講演として周知されるに至っている。これらの人材育成と教育普及などの業績の中から，本講演では出雲科学館で体験する理科の授業（学習プログラム）の実際を紹介する。

1　出雲科学館での理科学習における化学教育への貢献

2002 年 7 月に新規開館した出雲科学館（出雲市教育委員会の 1 つの課に相当する）の第一期職員として私は着任した。学校教育の一環として科学館と出雲市内の全ての小中学校の協働による理科学習に科学館の教職員と共に取り組み，現在では年間 2 万人の児童生徒を対象に 13 単元が計画的に実施されている。特に，小学 6 年「物の燃え方と空気」，中学 1 年「物質の姿と状態変化」，中学 2 年「物質どうしの化学変化」の粒子領域の 3 単元は，2002 年から継続して実施されてきた。化学を得意とする私は，これらの単元を継続して担当してきた。1 回に 4 学級を対象にサイエンスホールで行われる授業では，“魅せる”教材・教具の開発に取り組み，またそれらの成果を周知することにも努めてきた。例えば，「物の燃え方と空気」において地球温暖化実験装置を用いた演示実験を開発 [1] したり，「物質どうしの化学変化」では全長 100 メートルの透明ホースを用いた水素爆鳴気の実験を 4 学級の生徒全員で安全に体験したり，0.2 カラットの天然ダイヤモンドの燃焼を取り入れるなどの工夫を凝らしてきた。水素爆鳴気の実験は生徒に特に好評であり，地元新聞社の山陰中央新報による取材を複数回受け，JST 産学官連携ジャーナル [2] にも掲載された。これらの化学変化に関する理科学習の開発と実践をまとめた報文は，国立科学博物館の主催する野依科学

© The Chemical Society of Japan

奨励賞（学校教員・科学教育指導者の部）に選定された。リービッヒ冷却器を用いた蒸留実験セットを 1 学級に 12 班分用意した「物質の姿と状態変化」は，電気新聞や「化学」誌 [3]に掲載された。また，固体の窒素が液体の窒素の中に沈むサイエンスホールでの演示実験などを含めた報文 [4]は，博物館を活用した化学教育の可能性と題した「化学と教育」誌の特集号で紹介された。

2　社会教育として地域の化学（科学）教育活動への寄与

学校教育だけにとどまらず，ノーベル賞受賞者や宇宙飛行士を招聘した講演会の開催により，出雲圏域ならびに中国地域の社会教育 [5]における化学（科学）教育へも貢献した。野口良治氏・小柴昌俊氏・白川英樹氏・野口聡一氏・小林誠氏・根岸英一氏・鈴木章氏と，多数の講演会の担当を任されてきた。小柴氏以降の講演では司会を高校の放送部員に依頼したり，鈴木氏の講演ではクロスカップリング反応の演示実験を高校の自然科学部員に実演してもらったり，理科学習を受けてきた児童生徒が地域の社会教育の担い手になることを想定し，講演会の運営のあり方にも工夫をしてきた。これらの工夫に対し，山陰中央新報の読者投稿欄へ賛同の意見が記載されるなど，地域からの理解と信頼も寄せられている。

2009 年および 2018 年には，日本化学会中国四国支部主催（徳山科学技術振興財団共催）による「おもしろワクワク化学の世界」の出雲科学館での開催に実行委員の 1 人として協力し，地域のみなさんに化学の面白さを伝え，化学教育の普及に貢献した。

自由研究への取り組み方について，NHK 松江放送局からの出演依頼に応じて紹介し，小中学校で対応の難しい高度な内容の自由研究相談に柔軟に対応してきた。特に，生化学分野の自由研究に取り組んできた生徒への継続的な助言により，その生徒は文部科学大臣賞を 2 年連続受賞し，日本代表として ISEF Broadcom MASTERS International へ派遣されるに至っている。

3　全国の科学系博物館へ取り組みの成果を還元

これらの化学（科学）教育の取り組みの成果は，2012 年から 2017 年にかけて全国科学博物館協議会の研究発表大会・全国科学館連携協議会の国内研修・全国理工系学芸員展示研究大会など複数の依頼講演として求められ，全国規模で広く紹介してきた。

1) 地球温暖化実験装置を用いた理科学習の実践，中山慎也，村上隆正，重松宏武，島根大学教育学部研究紀要 42，7-11，2008.
2) 出雲科学館と小中学校の協働による理科学習の実施，中山慎也，産学官連携ジャーナル，10，pp. 29-32，2014.
3) 見えないモノまで見えてくる！？ 実験中心の理科学習，中山慎也，化学，69，p11，2014.
4) 出雲科学館と小中学校の協働による体験を重視した化学教育の実践，中山慎也，化学と教育，66，3，pp. 130-133，2018.
5) 出雲科学館における学校教育と社会教育の戦略的な組み合わせ ～ 子どもたちの意欲と能力に応じた科学才能教育として ～，中山慎也，科学技術コミュニケーション，10，pp. 77-88，2011.

© The Chemical Society of Japan

高校生から大学生までを惹きつける生物有機化学と実験

（慶應大薬）○須貝 威

Bioorganic Chemistry and Experiments Promoting High School and University Students' Interest toward Science (*Faculty of Pharmacy, Keio University*) ○Takeshi Sugai

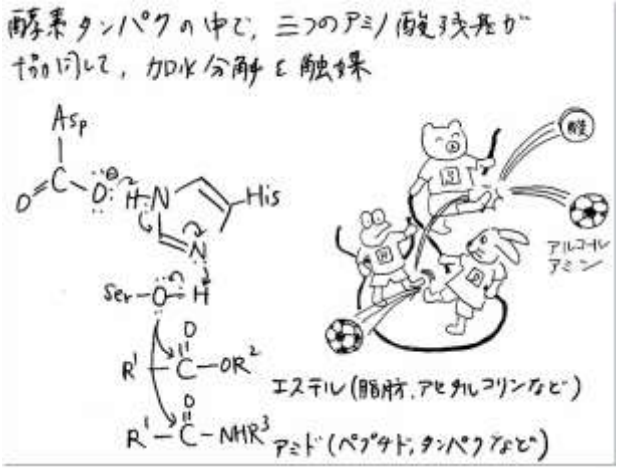
To promote the high school and university junior students' interest toward bioorganic chemistry and experiments, this presenter devoted himself to 1) elaboration of familiar figures and schemes in beginner's books; 2) tutors in organic experiments for the candidates of "International Chemistry Olympiad"; 3) development of experimental course in the combination of organic chemistry, medicinal chemistry and applied microbiology; 4) education of organic stereochemistry by means of traditional molecular models as visual tools.

Keywords : Chemical Education, Experimental Course, Molecular Models

有機化学や生物有機化学は、「CHON ばかりで、構造がどれも同じに見える」「実験を観察しても見た目の変化に乏しく、油や粉ばかり」という欠点があり、気の進まない初学者にとっては単なる「暗記モノ」になってしまいがちである。その克服を目指し工夫を重ね、複数の団体や機関における活動を通じ化学教育へ貢献してきた。

1. わかりやすく、親しみがもてる図説の作画・活用

加水分解酵素触媒におけるセリン・ヒスチジン・アスパラギン酸の協働を教えた際、学生アンケートで「ピンとこない」が大半を占めたのに対し、演者はサッカーに例え 3 名の選手がボールをパスしながら反応を起こす絵を自筆で描き、反応の説明にスムーズに移行できるようにした。日本化学会創立 125 周年記念化学普及書「化学ってそういうこと！」(2003 年)では演者自身の原画が、上述の加水分解酵素に加え、鏡像異性体・アミノ酸・ペプチド・抗体などのページに採用された。その後、化学教育協議会「グループ・化学の本 21」WG の一員(2004 年～2008 年)として、親しみがもてるような解説に励んだ。「化学の本 21 入門編－身近な現象・物質から学ぶ化学のしくみ(2007 年)」では講演者自身「光は物質をどう変えるか」の図・写真等を上述の方針に則って工夫した。



2. 実験して手を動かす大切さの「伝達」、実験操作に潜む真実の「伝達」

先人から受け継いできた「古典的」な技法の「語り部」は大切である。高い資質を持ち意欲的な生徒に、実験操作に潜む「科学技術の歴史的な発展や真髄」を伝えるこ

© The Chemical Society of Japan

とが将来の日本の化学にとって大きな意味を持つと考え、演者は化学オリンピック代表候補生徒の、有機化学実験に関するチューターを 2012 年から引き受けた。融点測定や分液操作などで「一連の動作それぞれ何が大切か」を徹底的に意識させ、同じ目的でも異なる形式の器具機器を経験・比較させた。「並行・迅速確実な実験手法」「そこにない・テキストに書かれていない器具の工夫」を重視し、事前テキスト中の実験器具や試薬・溶媒の誤りも代表候補と一緒に改善策を見出した。指導された候補者は金 2、銀 3 のメダルを獲得、後に大学院時代海外に留学するなど活躍している。

3. 医薬品から応用微生物学にまで広く興味を広げる、ジュニア向け実験テーマの創案と実施

酵素触媒による化学反応では「化合物が変換され、役立つ物質ができてくる」という実感が沸くジュニア向けの実験は少ない。演者は日本学術振興会「ひらめき☆ときめきサイエンス～ようこそ大学の研究室へ～」で、バイオ・環境・有機合成・分析・医薬のさまざまな局面を夏休み 2 日間で体験できるテーマを創案、2009・2015 年に実施した。非病原性で安全な放線菌 *Rhodococcus rhodochrous* を参加者自身に培養させ、酵素誘導剤 ε-カプロラクタムで誘導されるニトリルヒドラターゼを *o*-エトキシベンゾニトリルに作用させ、消炎鎮痛剤エテンザミドを合成する。生成物の抽出・単離に加え、市販の一般用医薬品の成分との TLC 分析による同定、さらに、反応の合間に一般用医薬品や添付文書の説明、単離の際に用いるガラス器具の作製など、さまざまな化学や応用を学べるように工夫した。演者が所属する大学の一貫教育校の高校生も同様の夏休み実験コースに、のべ 100 名以上を受け入れてきた。

4. ローテクなビジュアル教材を活用した、有機立体化学の理解促進

大学入学後に初学者が直面する壁の一つ「有機立体化学」を楽しみながら習得できるよう、演者は受講者それぞれが分子模型を手にとって自由に形を変え実感する、ローテクな手法を敢えて選んだ。「モルタロウ」を一年生の受講者約 210 名に貸与配布し、「きれいで可愛く親しみやすい」「立体配座を簡単に変えられる」に加え「環状化合物を組んだサイズと、両眼の瞳孔間の距離とのフィット」という、小型の分子模型の長所を最大限活用した。分子模型の写真や動画はオンデマンドで配信し、講義や演習を納得ゆくまで復習できるようにした。

以上のように演者は、大学教員としての経験や知識・実験技術を中等教育や普及活動にも捧げた。眼・手を通じ「高校から大学低学年の生物有機化学および実験」の知識理解を促進するように、長年かつ日々改善、実践した。

© The Chemical Society of Japan

マリー・キュリーの理科教室－その現代化と普及活動

（東京理科大・SSM サイエンススタジオ・マリー）○吉祥　瑞枝
Marie Curie's Science Lessons — Its modernization and dissemination　(*Tokyo University of Science, Science Studio Marie*) ○Mizue Y Kissho

Marie Curie discovered two radioactive elements (Ra and Po) and received two Nobel prizes. Today, Marie Curie is a role model for women in science. As a matter of fact, it was little known that Marie Curie was also an extraordinary and great teacher of science. Marie Curie's experimental lessons (1907 – 1908) for children were published in 2003 under the title "Marie Curie's lost science lessons". Mizue Y KISSHO studied and analyzed Marie Curie's original science educational method. She elucidated and developed it further for an updated children's science education. She contributed to the science education in primary and secondary schools by the introduction to Marie Curie's science lessons in papers and lectures. Mare Curie's experimental classes, and the biography of Marie Curie in KAMISHIBAI performances was disseminated in Japan and overseas.
Keywords : Marie Curie; Marie Curie's Science Lessons; Science Education; Nobel prizes; Women in Science

１　サイエンススタジオ・マリー (SSM)

我が国の科学技術の底上げに資するための人材育成の活動を志した。1980 年代より「若者の理科離れ」が顕在化し、2000 年からの OECD-PISA の調査の結果、日本の 15 歳児の科学への関心が OECD 平均を下回ることが明らかになり深刻な問題と捉えられていた。2002 年にサイエンススタジオ・マリーSSM を設立した。その目的は「若者の理科離れ」からの脱却、青少年少女や母親と子供をターゲットに科学への興味を喚起する基本方針は以下の 3 項目である。1. 世界的科学者のロールモデルの一人、マリー・キュリーを取り上げる。2. 次女エーヴ・キュリー著「キュリー夫人伝」所載の「共同授業」に範をとる。3. 単なる「工作」や「耳目をそばだてる見世物」に留まることなく、基本原理・基本法則の理解と把握に重点を置く。

２　教材としての紙芝居の開発

マリー・キュリーの資料収集に 1 年をかけ、日本独自の対面媒体で幼児期から親しむ「紙芝居」を取り上げた。 費用も掛からず、手軽で可搬性も高い。 子どもも大人も楽しめる良い作品を制作したいと思って、2003 年秋に紙芝居「キュリー夫人ってどんな人？」の試案を携えて、孫娘である原子核物理学者のエレーヌ・ランジュバン・ジョリオ博士をフランス・オルセー原子核研究所に訪問した。紙芝居は演示実験と組み合せて上演し、標準サイズの紙媒体からスクリーン映写で講義室・講堂・科学館ホールの広い会場に工夫した。他に「放射線とひかり」（放射線とは何かの理解で光と同じであることや実用上の利用の理解）を制作した。中でも原発事故との関連で放射線に母親からの関心が高かった。さらにディジタル紙芝居 "はじめての科学「かぜ ふ

© The Chemical Society of Japan

ぅふぅ」”は日英仏語でマルチメディア・デイジー版を制作し、エジプトではアラビア語に翻訳されている。

３　「キュリー夫人の理科教室」の翻訳・出版とその分析及び教材開発

エレーヌ・ランジュバン＝ジョリオ教授訪問時に、2003 年出版されたばかりの“Leçons de Marie Curie Recueillies par Isabelle Chavannes en 1907”の邦訳出版を依頼され、翌年 2004 年「キュリー夫人の理科教室　監修：吉祥瑞枝　共訳：岡田勲、渡辺正（以下「理科教室」）が丸善出版された。「理科教室」は 1907-8 年に行われた 9－13 歳の児童 10 人を対象とした「共同授業」のうち、マリー・キュリーが担当した理科実験授業を、13 歳のイザベル・シャバンヌが筆記したノートで、1907 年分の記録である。「キュリー夫人伝」には断片しか伝わっていなかった「幻の共同授業」の内容で、　“キュリー夫人の実験授業”は 9～13 歳の子どもたち 10 人に 1907-8 年にかけて 2 年間の不変不朽の真髄のサイエンス教室であった。キュリー母娘が絶賛した「ほんの少しの努力でとても効率の良い勉強」を求めて、マリー・キュリーの教育の方法論について整理、検討の結果 5 項目にまとめた。1. 単純化・簡略化したモデルによって、概念や法則の理解。2. 必要な概念や原理・法則を繰り返し教示しながら、高次の原理へと導く。3. 概念の様々な側面の提示。4. 側面の変化を展開して現象をとらえる。5. 視覚、触覚、聴覚の駆使。さらに、1908 年の「幻の授業」の推理を試み、7 つの項目を明らかにした。

20 世紀初頭の社会状況や実験機材を考慮して、現代化の再現を試みて、例えば「鋼球の斜面上の落下運動」、「振り子の運動」などを十分な精度で再現した。

４　国内外の参加型演示実験と実験教室の開催

キュリーの教育手法に基づいた教材と実験開発を行い、これらを大規模の参加型演示実験、小規模の子供向けの実験教室として普及活動に努めてきた。化学会館ホールをはじめとする 20 年間近くの活動は 132 件に及ぶ。また、国際面でも積極的に取り組み　世界周期表年記念の一環として、「IYPT2019 マリー・キュリーの科学への情熱」東京理科大学と共催、キュリー博物館長 Renauld Huynh 氏を招聘しての講演会、元素の発見と理科教室展、実験教室開催を開催した。

左:Langevin-Joliot 博士邸 パリ郊外 吉祥　(左)

右:Huynh 館長と吉祥　　東京理科大学講演会場

© The Chemical Society of Japan

[S01-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Toshio Naito, Shinsuke Takagi

Fri. Mar 19, 2021 4:10 PM - 6:30 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-1vn-01] Atomically precise fabrication of one-dimensional transition metal chalcogenides inside nano-test-tubes

○Yusuke Nakanishi[1], Naoyuki Kanda[2], Zheng Liu[3], Motoki Aizaki, Masataka Nagata, Kazu Suenaga[3], Hisanori Shinohara （1. Tokyo Metrop. Univ., 2. Nagoya Univ., 3. AIST）

4:10 PM - 4:40 PM

[S01-1vn-02] Precise Control of Molecular Arrangements via Multiple Electrostatic Interactions Towards Manipulation of their Photochemical Properties

○Yohei Ishida[1] （1. Faculty of Engineering, Hokkaido University）

4:40 PM - 5:10 PM

[S01-1vn-03] Mechanism Elucidation and Molecular Design of The Functional Materials Based on Theoretical and Computational Chemistry

○Miho Hatanaka[1,2] （1. Keio University, 2. Nara Institute of Science and Technology）

5:10 PM - 5:40 PM

[S01-1vn-04] Development of *In situ* X-ray Absorption Fine Structure(XAFS) Spectroscopy and Applications to Catalyst Structure Analysis under Working Conditions

○Kiyotaka Asakura[1] （1. Hokkaido University）

5:40 PM - 6:30 PM

©The Chemical Society of Japan

一次元ナノ空間を用いた遷移金属カルコゲナイドの未踏ナノ構造の創出

（都立大院理[1]・名大院理[2]・産総研[3]）○中西勇介[1]・神田直之[2]・劉崢[3]・相崎元希・永田雅貴・末永和知[3]・篠原久典[2]

Atomically precise fabrication of one-dimensional transition metal chalcogenides inside nano-test-tubes

([1]*Department of Physics, Tokyo Metropolitan University*, [2]*Department of Chemistry, Nagoya University,* [3]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)
○Yusuke Nakanishi,[1] Naoyuki Kanda,[2] Zheng Liu,[3] Motoki Aizaki, Masataka Nagata, Kazu Suenaga,[3] and Hisanori Shinohara[2]

Since the discovery of fullerene C_{60} in 1985, nanocarbon materials have played a crucial role in materials science. Over the past decade, significant efforts have been directed towards exploring 'post-nanocarbons' materials. Two-dimensional (2D) layers of transition metal chalcogenides (TMCs) have been widely recognized as 'beyond graphene' due to their versatile chemistry and physics. On the other hand, their 1D counterparts could exhibit the unique electronic properties, significantly distinct from the 2D layers as well as 1D nanocarnons.[1] However, exploring their potentials has been hampered by their limited availability. Although these materials have been prepared by using chemical and lithographic methods,[2] the reliable production of well-defined 1D TMCs remains a significant challenge.

Here we report atomically precise fabrication of 1D TMCs within carbon/boron-nitride nanotubes (CNTs/BNNTs). Chemical reactions confined inside the host NTs promote and stabilize the bottom-up growth of 1D TMCs, allowing their facile handling and characterization. We found that choosing suitable precursors and diameters of the host NTs gives access to a variety of 1D TMCs including nanoribbons, nanotubes, and nanowires. Atomic-level transmission electron microscopy enabled us to observe dynamic torsions of MoTe and WTe nanowires inside CNTs, absent in the bulk (Fig 1a).[3] Also, we have investigated electronic properties of MoS_2 nanoribbons and nanotubes within insulating BNNTs (Fig 1b). Our findings suggest that these 1D TMCs could provide new building blocks for future nanoelectronics.

Keywords : Nanotubes, Transition metal chalcogenides, Nano spaces, Template Synthesis, Atomic-resolution Transmission Electron Microscopy

1985 年のフラーレン発見以来、ナノサイエンスは炭素ナノ物質「ナノカーボン」によって牽引されてきた。近年、研究が成熟しつつあるナノカーボンに代わる新奇ナノ物質（ポスト・ナノカーボン）を求める機運が高まっている。構造・組成の多様性に富んだ遷移金属カルコゲナイド（Transition metal chalcogenide, TMC）は新機能の宝庫であり、その候補の一つにあげられている。特にサブナノメートル径の一次元物質は

© The Chemical Society of Japan

特異な構造自由度を兼ね備え、ナノカーボンを超える多彩な物性・機能が予想されている[1)]。しかし、数ナノメートル径の一次元物質の構造制御は難しく、実際の物性・機能は依然として不明である。TMC の一次元物質の精密合成はナノサイエンスにおける長年の未解決問題であった。

この問題を解決するべく、本研究ではカーボンナノチューブや窒化ホウ素（BN）ナノチューブの内部空間を用いた化学反応により、TMC の未踏ナノ構造の精密合成に取り組んでいる。これらの「ナノ試験管」を用いることで原子レベルの精密な構造制御が実現し、詳細な挙動観察や物性評価が可能になる。カーボンナノチューブを用いた鋳型反応では 1 nm 径の MoTe, WTe ナノワイヤーを合成した。このナノワイヤーは針状結晶の部分骨格であり、理論的には 30 年前から研究されていた化合物である。精密合成の実現により、バルクでは見られない特異な「ねじれ」の直接観察に世界に先駆けて成功した（Fig 1a）[3)]。また、絶縁体である BN ナノチューブを鋳型に用いることで単層 MoS_2 ナノチューブ、ナノリボンの精密合成にも成功している（Fig 1b）。可視光に対して透明な BN ナノチューブを用いることにより内包物の発光分光が可能になる。原子分解能の電子線分光（EELS）により MoS_2 のナノチューブ、ナノリボンの電子状態が二次元シートとは異なることを見出した。

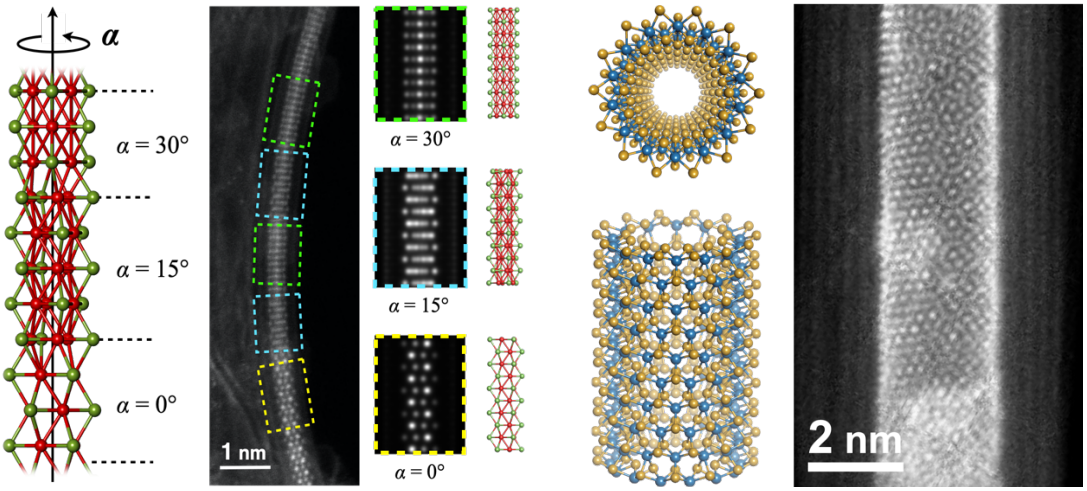


Fig. 1 (a) Torsional motions of a MoTe nanowire inside a single-walled CNT. (b) A typical scanning transmission electron micrograph of single-walled MoS_2 nanotubes inside multi-walled BNNTs.

1) a) G. Seifert *et al*. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *85*, 146. b) Y. Li *et al*. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16739. c) I. Popov *et al*. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4093. 2) a) J. Kibsgaard *et al*. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3928. b) X. Liu *et al*. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1776. c) P. Chithaiah *et al*. *ACS Nano* **2020**, *14*, 3004 3) a) M. Nagata *et al*. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 4845. b) N. Kanda *et al*. *Nanoscale* **2020**, *12*, 17185.

© The Chemical Society of Japan

Precise Control of Molecular Arrangements via Multiple Electrostatic Interactions Towards Manipulation of Their Photochemical Properties

(*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Yohei Ishida
Keywords: Photochemical Reactions, Artificial Photosynthesis, Clay Mineral Nanosheets, Molecular Arrangements, Emission Enhancement

Multivalent interaction is the key in many biological systems. One of the most important (photo-)chemical reactions, photosynthesis, is constructed by regularly aligned molecules by multivalent interactions between proteins and dyes. A grand challenge of modern chemistry therefore includes the construction of supramolecular assemblies and control of their functions for mimicking nature and beyond. While most of synthetic systems depend on covalent, coordination and hydrogen bonds, my approach focuses on multiple electrostatic interactions. Clay mineral nanosheets have atomically flat surfaces with anionic charges, and multi-cationic molecules can form stable complexes by multiple electrostatic interactions. I here show three main achievements from my recent works on manipulation of precise molecular arrangements and photochemical properties.

[Manipulation of photochemical properties of molecules and new emission enhancement phenomenon][1)]

When some molecules strongly adsorb on nanosheets, molecular structures change compared to that in a solution owing to the atomically flat surface. The strong multiple electrostatic interaction between molecules and nanosheets enables the suppression of non-radiative deactivation pathways by a restriction of molecular motions and vibrations, resulting in strong emission enhancement. This new mechanism was universally applicable for wide variety of molecular structures, and named a “Surface-Fixation Induced Emission”.

[Efficient photochemical reactions and artificial photosynthesis model] [2)]

Since host–guest electrostatic interaction is the key of structural formation, photochemical reactions between two or more kinds of molecules are easily designable. By controlling the distances, densities, and distributions of molecules, 100% quantum efficiency of excited energy transfer reaction was realized on inorganic surfaces for the first time while it has been hard in most of systems reported so far. Multiple electrostatic interactions enable to suppress unfavorable phenomena such as aggregation, segregation, and fluorescence quenching of molecules, that strongly decrease efficiencies of photochemical processes. These findings allowed to design multi-step systems such as artificial light harvesting system utilizing all visible-light, combined with subsequent electron transfer reaction for mimicking photosynthetic complexes. This strategy was

© The Chemical Society of Japan

further expanded for cationic organic cavitands capsulating neutral aromatic molecules, and noble metal nanoparticles/clusters.

[Molecular-scale understanding of multiple electrostatic interaction][3)]

To aim the molecular-scale understanding of multiple electrostatic interaction, I recently conducted a scanning transmission electron microscopy (STEM). 3D-tomogram of cationized fluorescent nanoparticles on anionic nanosheet surfaces allowed a first direct localization of stable 3D coordinates of individual nanoparticles on both surface-sides of nanosheet. Also, I have recently succeeded in the first atomic-scale imaging of free-standing monolayer clay nanosheets and its molecular complexes by aberration-corrected STEM technique. I am now further promoting this technique for the direct imaging of molecular and supramolecular structures for understanding their unique functions under multiple electrostatic interactions.

Key references

1) *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, *339*, 67 (Review); *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20466; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7879.
2) *Pure Appl. Chem.* **2015**, *1*, 3 (Personal Account); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13411; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2986; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 10198; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9154; *J. Phys. Chem.* A **2012**, *116*, 12065; *JACS* **2011**, *133*, 14280.
3) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 25095; *J. Phys. Chem. Lett*. **2020**, *11*, 3357; *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 28395.

© The Chemical Society of Japan

理論・計算化学による機能性材料の機構解明と分子設計

(慶大理工[1]・奈良先端大[2]) ○畑中　美穂[1,2]

Mechanism Elucidation and Molecular Design of The Functional Materials Based on Theoretical and Computational Chemistry

([1]*Faculty of Science and Technology, Keio University,* [2]*Nara Institute of Science and Technology*) ○Miho Hatanaka[1,2]

Theoretical chemistry has contributed to understanding the mechanism of various scientific phenomena and designing new materials. However, there are many systems and properties that cannot be computed based on the *ab initio* calculations. One of these systems is the rare earth material. To overcome this problem, I proposed new theoretical strategies, the energy shift method and the transition state sampling using the global reaction route mapping. Based on these methodologies, I have achieved mechanism understanding and molecular design for various catalysts and luminescence materials.

Keywords : Excited States, Transition States, Density Functional Theory

理論化学は、様々な科学現象の機構解明や機能性材料の設計に大きく貢献してきた。特に、高精度な量子化学計算手法や、化学反応に伴う構造変化、エネルギー変化を追跡する手法の開発によって、触媒や発光センサーをはじめとする様々な機能性材料の理論的解析が可能になってきている。しかし、理論化学的手法を用いた議論が困難な系も多数存在する。例えば、触媒、光学材料、磁性材料として広く用いられる希土類化合物は、電子状態、分子構造共に、従来の理論化学的手法では定性的な議論も難しいことが知られている。本講演では、希土類の性質を活かした新しい計算手法を提案し、様々な機能性材料の機構解明や分子設計の例を紹介する。

希土類化合物の励起状態の近似的記述法の開発による発光材料の理解・設計

希土類化合物の 4f-4f 遷移による発光は、発光波長が周囲環境にほとんど依存しないが、発光強度は大きく依存することが知られている。この性質を活かした発光材料が多数報告されているものの、発光強度を説明・予測する経験的モデルはなく、望む発光特性を持つ化合物の設計は非常に困難であった。また、励起状態の量子化学計算には、相対論的効果や電子相関を取り込んだ高精度な方法が不可欠であるため、実在系化合物の応用計算はほぼ不可能であった。この問題を解決するため、希土類化合物の $4f^N$ 励起状態のポテンシャルエネルギー曲面（PES）の形状を近似的に記述する方法「エネルギーシフト法」を開発した。[1] この方法は、4f 電子が外部環境の影響をほとんど受けないことを利用し、$4f^N$ 励起状態の PES を基底状態の PES と励起エネルギーの実験値で近似的に記述するものである。（図１）最大の強みは、開殻 4f 電子を

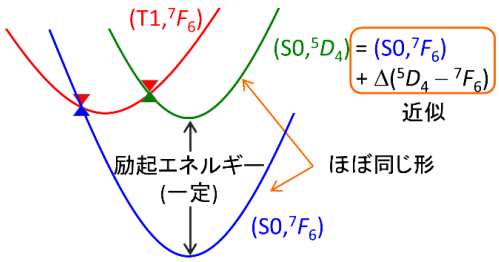


図１．エネルギーシフト法

© The Chemical Society of Japan

相対論的有効内殻ポテンシャル（RECP）に含めることで露わな取り扱いを回避し、励起状態の PES の形状を基底状態の計算で求められるようにしたことである。これにより、複数の励起状態が関与する発光・消光過程も簡便な基底状態計算手法（例えば密度汎関数法）で取り扱うことが可能になり、計算量の大幅な削減が実現した。本近似法を用いることで、実在系希土類発光材料の発光・消光過程の理論的解析が世界で初めて可能となった。例えば、発光量子収率の異なる希土類錯体に着目し、励起状態からの項間交差による消光過程における構造とエネルギーの変化を調べることで、消光を誘起する構造変化が局所的な構造変化であることを明らかにした。さらに、消光過程の構造変化に関わる部分を置換するだけで、高い発光量子収率を示す錯体を設計できることを明らかにした。[2] 他にも、温度によって発光強度・発光色が変わる感温センサー[3] や発光プローブなど様々な希土類材料に対する機構解明、分子設計に成功している。

<u>構造ゆらぎの大きい触媒反応系の理論的解析手法の提案</u>

化学反応の遷移状態の解析に、量子化学計算は広く利用されているが、従来の解析法では、反応過程毎に 1 つの遷移状態を仮定し、それらを決め打ちで求めることが一般的であった。これに対し、希土類錯体触媒は、開殻 4f 電子が閉殻 5s・5p 電子に外側から遮蔽されるため、希土類まわりの配位構造の構造ゆらぎが大きい。つまり少しずつ配位構造が異なる局所安定構造・遷移状態構造が多数存在する。そのため、希土類錯体を触媒に用いる反応の選択性は、従来の遷移状態の解析では、定性的に再現することも難しいという問題があった。この問題を解決するため、反応経路自動探索の手法を駆使した遷移状態の網羅的サンプリングを行うことで、触媒反応の立体選択性の定量的な議論が可能になることを明らかにした。[4,5] さらに、遷移状態の構造分布を活用することで、触媒設計指針を構築することに成功した。[6,7]

上記のエネルギーシフト法や遷移状態の網羅的サンプリングは、元々、希土類の問題を解決するために提案したものであったが、現在では、様々な有機化合物、遷移金属化合物に適用されるようになり、幅広い機能性材料の理論化学的解析に貢献している。

1) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2014,** *10,* 4184.
2) M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *Chem. Sci*. **2017,** *8,* 423.
3) M. Hatanaka, A. Osawa, T. Wakabayashi, K. Morokuma, M. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018,** *20,* 3328.
4) M. Hatanaka, S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory. Comput.* **2013**, *9*, 2882.
5) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13972.
6) M. Hatanaka, K. Morokuma, *ACS Catal*. **2015**, *5*, 3731.
7) A. Miyazaki, M. Hatanaka, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 4036.

© The Chemical Society of Japan

その場観察 X 線吸収微細構造（XAFS)分光法の開発と触媒動的構造解明

（北大触媒研）○朝倉清高

Development of *in situ* X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) and Applications to Catalyst Surface Analysis under Working Conditions

(*Institute for Catalysis, Hokkaido university*) Kiyotaka Asakura

X-ray Synchrotron radiation (SR) started about 40 years ago, which had made a revolution in XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy. Together with the development of SR and computer technologies, XAFS made a great progress. *In situ* dynamic XAFS has revealed the structures of catalysts under reaction conditions and has shed new light on catalysis which was regarded as black box. I would like to discuss its future from the hystorical point of view.

Keywords : X-ray absorption fine structure; Catalysis; Surface science; Synchrotron radiationl Time resolved.

今から 40 年前，日本には X 線領域の放射光源はまだなかった．実験室規模で利用できる制動輻射を利用した連続 X 線を光源として XAFS（X-ray Absorption Fine Structure）は測定されていた．XAFS は X 線吸収端よりも高エネルギー側に現れる微細構造であり，数%の金属活性点しかない担持触媒を測定するのに，1 日から 1 週間を要した．白色で，強力な光源である放射光施設（PF）がつくばの高エネルギー物理学研究所（現在高エネルギー加速器研究機構）にできると，高精度でしかも短時間（30 分）で同じ試料の測定が終わるようになった[1)]．これは革命である．以来，XAFS は急速に普及した．XAFS 自身，より軽元素から重元素まで幅広い物質を対象とし，より薄い試料もより短い時間で，より小さい領域を切り分けて測定できるように進化している[2)]．本講演では，触媒という物質を通して，XAFS の歴史・進化をみてその今後について議論したい．

触媒は，担体と呼ばれる酸化物上に触媒活性種が高分散した構造をしている．このため，長距離秩序を持たない．XAFS は X 線吸収原子周辺の局所構造情報をあたえ，長距離秩序を必要としない．このため，触媒の構造を知ることができる．しかしながら，情報量はナイキストの定理により制限されるうえ，1 次元構造情報しかえられない[3)]．そこで，単結晶酸化物に触媒活性種を展開したモデル触媒においては，放射光の偏光特性を利用して， 3 次元構造情報が得られる偏光全反射蛍光 XAFS 法が開発され，TiO_2(110)や Al_2O_3(0001)単結晶上の Cu, Mo, Ni, Pt の立体構造を決定することができるようになった[4)]．

高エネルギーX 線を用いることで，ガスや溶液存在下の実触媒の実反応条件下の *in situ* XAFS 測定が可能である[5)]. 触媒は反応中構造を変化させないものと考えられるが, 実際には, その構造がダイナミックに変化している[6)]．その 1 例を Rh ダイマー触媒に見ることができる[7)]． エチレンのハイドロフォルミレーション反応において, Rh-Rh 結合ができることが引き金になって CO が挿入することを XAFS の測定により明らかにした．

より早い反応を追跡するためには, 分光器を高速に回転させる QXAFS と呼ばれる方法がある[8)]．一方，機械的な動きをさせずに，波長分散を起こさせ，全 XAFS 測定領域を一気に測定してしまう DXAFS がある[9)]．大体，ms から μs までカバーできる．さらに，早い反応となると, ポンププローブ法を用いる必要がある. 放射光のもつパルス特性とパルスレーザを同期させ，レーザ励起後の構造変化を追跡する手法である．これを利用すると，数 100ps の時間分解

© The Chemical Society of Japan

能で，構造や電子状態変化を追跡できるようになる[10]．さらにX線自由電子レーザをもちいると，100fs の時間分解も達成されるようになった[11]．

今東北大学に新しい放射光源が作られている．その性能は世界最高の水準の SPring-8 をしのぎ，トップレベルの性能を持つ．PF が完成して 40 年，SPring- 8 ができてそろそろ 25 年になろうとしている．待望の新放射光源ができる．それは，従来の放射光の延長線上ではなく，ちょうど実験室レベルの X 線から放射光へと移行した時のように異次元の世界へと導いてくれることになるだろう．位相制御やコヒーレンスを利用した時空間分解分光法や 2 光子や非線形現象を利用した新しい X 線分光法が若い人たちにより切り開かれるであろう．その新技術はコンピュータを中心とするディジタル技術の進歩と密接に関係している．40 年前，XAFS を測定するとそのデータを人間が 1 点 1 点穿孔機でカードの打ち込んで，大型計算センターにもっていき，解析するということをやっていたが，今や，測定すると即座に手持ちのコンピュータであるいは，ネットで結ばれた大型計算機に送られ，ほぼ瞬時に解析される．ただ，どんなに技術が進歩しても，忘れていけないことは，独立な情報量という概念である[12]．それさえ忘れなければ，XAFS は多くの有用な情報を与え続けるであろう．

---

[1] K. Asakura, I. Ikemoto, H. Kuroda, T. Kobayashi, H. Shirakawa, Bull.Chem.Soc.Jpn. 1985, 58, 2113-2120;K. Asakura,M. Nomura,H. Kuroda, Bull.Chem.Soc.Jpn., 1985, 58, 1543-1550.

[2] Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada ed., XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces. Editor, Springer Nature, 2016.

[3] D. Kido, K. Asakura, Acc. Mater.Surf. Res. 2020, 5, 148-170.

[4] K. Asakura, Catalysis ed. by J. J. Spivey, M. Gupta, RSC publishing, Cambridge, 2012, Vol. 24, pp. 281-322.

[5] W. J. Chun, S. Takakusagi, Y. Uemura, K.-K. Bando, K. Asakura, in X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characteriztion ed. by C. Kumar, Springer, 2016, pp. 609-664.

[6] U. Kashaboina, Y. Nishikawa, Y. Wakisaka, N. Sirisit, S. Nagamatsu, D. Bao, H. Ariga-Miwa, S. Takakusagi, Y. Inami, F. Kuriyama, A. L. Dipu, H. Ogihara, S. Iguchi, I. Yamanaka, T. Wada, K. Asakura, Chem. Lett. 2019, 48-50.

[7] K. Asakura, K. Kitamura-Bando, K. Isobe, H. Arakawa, Y. Iwasawa, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 3242-3244; K. Asakura, K. Kitamurabando, Y. Iwasawa, H. Arakawa, K. Isobe, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 9096-9104.

[8] T. Wada, K. K. Bando, S. T. Oyama, T. Miyamoto, S. Takakusagi, K. Asakura, Chem. Lett. 2012, 41, 1238-1240.

[9] M. Nomura, K. Asakura, U. Kaminaga, T. Matsushita, K. Kohra, H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982, 55, 3911-3914; A. Yamaguchi, T. Shido, Y. Inada, T. Kogure, K. Asakura, M. Nomura, Y. Iwasawa, Bull.Chem.Soc.Jpn. 2001, 74, 801-808.

[10] Y. Uemura, H. Uehara, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, B. Ohtani, S. Takakusagi, K. Asakura, Chem. Lett. 2014, 43 977-979.

[11] Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusa, Y. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura, Angew. Chem.Int.Ed 2016, 55, 1364-1367.

[12] 朝倉清高, XAFS の基礎と応用，日本 XAFS 研究会編, 2017, pp. 75-96.

© The Chemical Society of Japan