

Sun. Mar 21, 2021

Webiner 1

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

[S01-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Hitoshi Kasai, Takaya Kubo

9:00 AM - 11:20 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-3am-01] Droplet World Hypothesis: The Origins of Life Approaching with Supramolecular Chemistry

○Muneyuki Matsuo¹ (1. Hiroshima Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-3am-02] Innovative Fine Emulsification Technology by Dynamic Interface Control based on Micro Chemistry, and its Commercialization

○Yuka Oonishi¹, Takafumi Kinoshita¹, Takaaki Naito¹, Shunsuke Takagi¹, Akihiko Takahashi¹ (1. Kao Corporation)

9:30 AM - 10:00 AM

[S01-3am-03] Development of pyrolysis process for chemical feedstock recovery from hard-to-recycle waste plastics

○Shogo Kumagai¹ (1. Tohoku Univ.)

10:00 AM - 10:30 AM

[S01-3am-04] Study on Metal Halide Perovskite Solar Cells based on Molecular Design and Highly Purified Precursor Materials

○Atsushi Wakamiya¹ (1. Kyoto University)

10:30 AM - 11:20 AM

Webiner 2

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

[S02-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Takeshi Ohkuma, Mitsuru Kitamura

9:00 AM - 11:20 AM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-3am-01] Synthesis of novel heteronanographenes and exploration of their functions

○Takayuki Tanaka¹ (1. Graduate School of Science, Kyoto University)

9:00 AM - 9:30 AM

[S02-3am-02] Catalytic Vinylene Transfer Reaction for the Direct Construction of Multi-Ring Systems

○Yuji Nishii¹ (1. Osaka University, Graduate School of Engineering)

9:30 AM - 10:00 AM

[S02-3am-03] Synthesis and Catalytic Applications of Multipoint Solid-Supported Phosphine Ligands

○Tomohiro Iwai¹ (1. Department of Basic Science, Graduate School of Art and Sciences, The University of Tokyo)

10:00 AM - 10:30 AM

[S02-3am-04] Creation of Catalytic Functions Based on Molecular Design of Organic Ion Pairs

○Takashi Ooi¹ (1. Nagoya University)

10:30 AM - 11:20 AM

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

[S02-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Ken Tanaka, Takashi Matsumoto

1:00 PM - 3:20 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-3pm-01] Umpolung-Type Functionalization Based on the Unique Properties of Iodine

○Kensuke Kiyokawa¹ (1. Osaka University)

1:00 PM - 1:30 PM

[S02-3pm-02] Development of Heterogeneous Catalysts for Continuous-Flow Synthesis of Chiral Compounds

○Tomohiro Yasukawa¹ (1. The University of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[S02-3pm-03] Development of Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s that Reveal Some Cryogenic Phenomena at Room Temperature

○Hayato Tsuji¹ (1. Kanagawa Univ.)

2:00 PM - 2:50 PM

[S02-3pm-04] Assemblies of Non-Planar Molecules: The Structures and Properties

○Yumi Yakiyama¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

2:50 PM - 3:20 PM

Webiner 1

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

[S01-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Masato Ito, Izumi Imai

1:00 PM - 2:30 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-3pm-01] Contribution to Chemistry Education
through Development of Teaching
Materials for Junior High School Chemistry
Experiments and Application to Teacher
Training

○Takuya Miyauchi¹ (1. Tokyo Gakugei
University)

1:00 PM - 1:30 PM

[S01-3pm-02] Human Resource Development by Holding
Workshops Named “SCN Miyagi”

○Atsuhito Kubota¹ (1. Sendai Seiryō Secondary
School)

1:30 PM - 2:00 PM

[S01-3pm-03] Development of Young Research Leaders
Responsible for the Next Generation

○Keiji Maruoka¹ (1. Kyoto University)

2:00 PM - 2:30 PM

Webiner 2

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

[S02-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Toshiki Mutai, Takahiro Tsuchiya

4:10 PM - 6:30 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-3vn-01] Construction of Molecular Spaces based on
syn-Substituted Triptycenes

○Takayuki Iwata¹ (1. IMCE, Kyushu Univ.)

4:10 PM - 4:40 PM

[S02-3vn-02] Development of Porphyrin Sensitizers and
Evaluation of Photovoltaic Performances of
the Dye-Sensitized Solar Cells

○Tomohiro Higashino¹ (1. Department of
Molecular Engineering, Graduate School of
Engineering, Kyoto University)

4:40 PM - 5:10 PM

[S02-3vn-03] Syntheses and Properties of Open-Shell
 π -Conjugated Molecules

○Takashi KUBO¹ (1. Osaka University)

5:10 PM - 6:00 PM

[S02-3vn-04] Development of supramolecular bearings
with ultralow friction at curved- π interfaces

○Taisuke Matsuno¹ (1. The Univ. of Tokyo)

6:00 PM - 6:30 PM

Webiner 1

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

[S01-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Akihiro Morita, Ken-ichi Iimura

4:10 PM - 5:30 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-3vn-01] Design of Functional Polymer Vesicles
Based on Thermoresponsive Polymers

○Tomoki Nishimura¹ (1. Kyoto university)

4:10 PM - 4:40 PM

[S01-3vn-02] Studies of chemical reactions and their
applications in supercritical water

○Tadafumi Adschiri¹ (1. Tohoku.Univ.)

4:40 PM - 5:30 PM

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

[S01-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Hitoshi Kasai, Takaya Kubo

Sun. Mar 21, 2021 9:00 AM - 11:20 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-3am-01] Droplet World Hypothesis: The Origins of Life Approaching with Supramolecular Chemistry

○Muneyuki Matsuo¹ (1. Hiroshima Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-3am-02] Innovative Fine Emulsification Technology by Dynamic Interface Control based on Micro Chemistry, and its Commercialization

○Yuka Oonishi¹, Takafumi Kinoshita¹, Takaaki Naito¹, Shunsuke Takagi¹, Akihiko Takahashi

¹ (1. Kao Corporation)

9:30 AM - 10:00 AM

[S01-3am-03] Development of pyrolysis process for chemical feedstock recovery from hard-to-recycle waste plastics

○Shogo Kumagai¹ (1. Tohoku Univ.)

10:00 AM - 10:30 AM

[S01-3am-04] Study on Metal Halide Perovskite Solar Cells based on Molecular Design and Highly Purified Precursor Materials

○Atsushi Wakamiya¹ (1. Kyoto University)

10:30 AM - 11:20 AM

液滴ワールド仮説：超分子化学で迫る生命起源

(広大院統合¹⁾) ○松尾 宗征¹

Droplet World Hypothesis: Approaching the Origins of Life via Supramolecular Chemistry

(¹Graduate School of Engineering, Hiroshima University) ○Muneyuki Matsuo¹

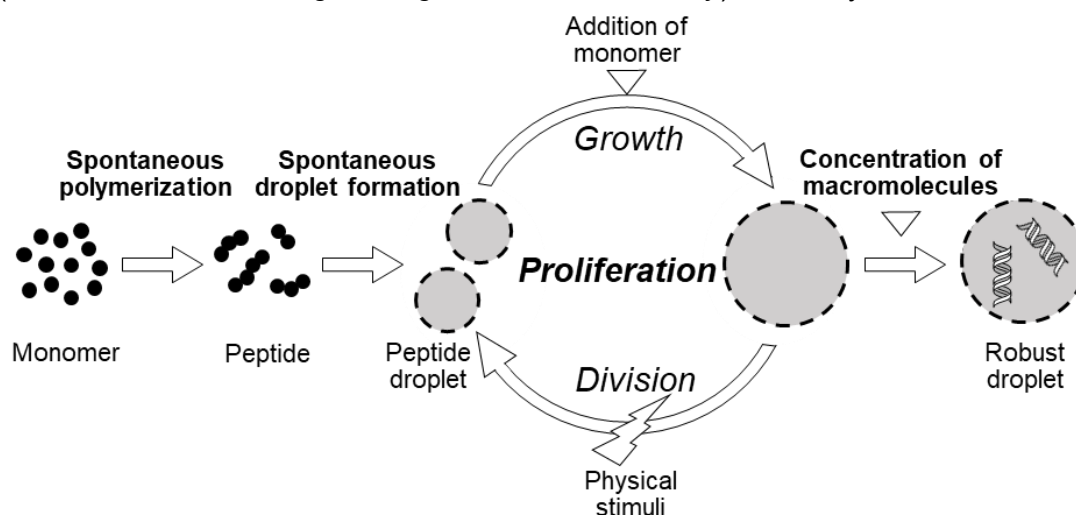


Figure 1. Proliferating peptide-based droplet.

In the research field on the origins of life, the chemical evolution scenario, in which primitive organic chemicals were spontaneously converted into polymers and then to proliferating molecular aggregates to form primitive cells, was proposed by Oparin approximately a century ago¹⁾. However, the emergence of a proliferating system from primitive monomers has not been demonstrated. We report the construction of a proliferating peptide droplet using a novel amino acid thioester as a monomer and achieving spontaneous generation of peptides and self-assembly of the generated polymer under the same conditions (Fig. 1). The formation of proliferating coacervate droplets via physical autocatalysis suggests a novel hypothesis, the “Droplet World” (Fig. 2).

Amino acids (AAs), including cysteine, and hydrophobic thiols (R-SH) were generated inside a geyser at high temperature, high pressure, and strong acidity/strong alkalinity, resulting in an organic soup. The soup that was released from the geyser formed a water pool on an iron-containing ground, where Fe^{3+} was reduced to Fe^{2+} to produce thioester monomers. The thioester monomers spontaneously polymerized and transformed into peptide droplets via phase separation. Fe^{2+} exposed to the UV light could be oxidized back to Fe^{3+} ²⁾ after water evaporation. The droplets recursively grew and divided due to the intermittent release of the organic soup from the geyser and the shear force caused by its flow.

Keywords: *Droplet World, coacervate, thioester, self-reproduction, physical autocatalysis*

【背景と目的】 生命起源において、前生物的環境下で生成された有機分子がポリマーに変換され、増殖する分子集合体に至ることで、原始細胞になったとする化学進化説が、約1世紀前に初めてオパーリンにより提唱された¹⁾。しかし、今日までの生命起源研究では、ポリマーの生成と生成されたポリマーによる分子集合体形成が異なる条件で実現されていたため、自らの構成要素であるポリマーを生成しながら増殖する原始的なモデル系は長きにわたり構築されていなかった。本研究では、合成したアミノ酸チオエステルを原始的なモノマーモデルとして使用することで、ペプチドの自発的生成とポリマーの自己組織化を室温・大気圧下で同時に実現し、増殖するペプチド液滴を構築することを目的とした。

【実験と結果】 前生物モノマー前駆体のモデル分子としてチオエステル化シスチンを設計・合成した。この前駆体は還元剤によって2つのモノマーに分解され、副産物として疎水性化合物が生成する。前駆体を還元剤が溶解した水に添加したところ、ペプチドが生成し、分子集合体が形成された。エレクトロスプレーイオン化飛行時間型質量分析法によって、溶液中に少なくとも4量体までのオリゴペプチドが検出された。これらの結果は、溶液中でモノマーが自発的に重合し、オリゴペプチドが生成されたことを示している。位相差顕微鏡で分子集合体形成を観察したところ、マイクロメートルサイズの凝集体が見出された。反応生成物を精製し、再度混合させた結果、この凝集体が生成したオリゴペプチドと副生成物の疎水性化合物からなることが明らかになった。さらに、顕微鏡観測下で、しばしば形成された凝集体は互いに融合した。これらの結果は、生成したオリゴペプチドが液滴を形成したことを意味している。さらに興味深いことに、 ^1H NMR による反応追跡によって、前駆体添加後の反応曲線がシグモイド状になることが明らかになった。

続いて、初回の前駆体添加から24時間が経過し、反応が十分に平衡に達した液滴分散液に再度前駆体を添加した後の粒度分布の変化を動的光散乱測定で追跡した。その結果、元の集団の粒径は全体的に増加したにもかかわらず、新たに誕生した液滴の集団は検出されなかった。この結果と先の反応追跡の結果は、液滴が分子の物理的な相挙動に基づく自触媒反応（物理的自触媒反応）で自己生産することで肥大したことを示唆している。液滴に前駆体溶液と物理刺激（せん断応力）を加えることで、液滴は定常的に肥大-分裂のサイクルを繰り返し、増殖を継続した。この増殖ペプチド液滴にそれぞれ蛍光色素を担持したRNAとリン脂質を添加し、共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡で観測したところ、液滴がRNAをその内部に濃縮することで、脂質による溶解への耐性を獲得し、内部でのRNAと脂質の共存を可能にすることが明らかになった。

【考察】 本系で構築したペプチド液滴はモノマーをエサとし、増殖していることから、オパーリンの化学進化説を実証する世界初の増殖するモデル原始細胞とみなすことができる。さらに、本研究は鉱物の酸化還元サイクル²⁾および間欠泉の周期性の協奏による新しい生命起源の描像を鮮明にする（図2）。

先行研究において、疎水場で核酸と脂質が複合体を形成することで酵素のように機能するリポデオキシリボザイムの存在が立証されている³⁾。さらに、このリポデオキシリボザイムが自己生産挙動に影響することで、核酸が情報担持分子となり、競争や表現型可塑性といった個体間相互作用や環境応答性を創発することも見出されている⁴⁾。RNAの濃縮により、脂質溶解耐性を獲得し、内部で核酸と脂質の共存を可能にしたことから、本系の増殖ペプチド液滴は核酸と脂質の複合体形成とその複合体の酵素様機能を介した原始的な遺伝子発現系を有するようになるが期待される。このように、間欠泉の周期性および鉱物の酸化還元サイクルと協奏した増殖ペプチド液滴が示す、核酸-脂質複合体形成を介した遺伝子発現系の創発は、まさに膜構造をもたない相分離液滴だからこそ容易に発現できる現象であり、本研究成果は上述の液滴を基軸に据えた新しい生命起源仮説『液滴ワールド』を提唱するものである。

1) Oparin, A. I. *The origin of life*. (Proiskhozhdenie Zhizni, Izd. Moskovskiy Rabochiy, 1924). 2) Barge, L. M. *Nat. Commun.* **9**, 5170 (2018). 3) Matsuo, M. *et al. Sci. Rep.* **9**, 6916 (2019). 4) Matsuo, M. *et al. Micromachines* **11**, 606 (2020).

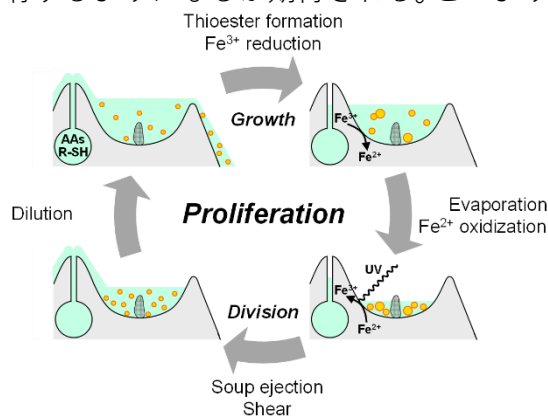


Figure 2. Droplet World hypothesis.

マイクロ化学に基づく動的界面制御による革新的微細乳化技術と実用化

(花王株式会社) ○大西由夏・木下敬文・内藤高朗・高木俊輔・高橋昭彦
Innovative Fine Emulsification Technology by Dynamic Interface Control based on Micro Chemistry, and its Commercialization (Kao Corporation) ○Yuka Oonishi, Takafumi Kinoshita, Takaaki Naito, Shunsuke Takagi, Akihiko Takahashi

Recently, in the field of cosmetics, fine emulsion is required to improve the function of products. However, conventional emulsification methods have problems, for example low productivity and the need for a large amount of surfactants. In order to solve these problems, we focused on the phenomenon that the interfacial tension is extremely reduced for a little millisecond order immediately after oil-water contact by adding a small amount of a specific water-soluble surfactant in the oil phase. In this study, by using a micro-chemical process, it was possible to apply shear to the interface of the short-life low interfacial tension state. When we tried emulsification using this technology, it was confirmed that fine emulsion could be made with condition of less input energy and a smaller amount of surfactant compared to the conventional technology (homomixer).

Applying this technology to emulsification of moisturizing ingredient for cosmetics "ceramide functional ingredient" that are difficult to stabilize, it was realized that "with a small amount of surfactant, an effective amount of ceramide functional ingredient are stably blended into low-viscosity formulations". Also, we established an industrial manufacturing process which enables both rapid mixing of a little millisecond order and high productivity of ton/h scale, and we achieved commercial production of the above formulations.

Keywords : micro-chemical process, emulsion, mixing

近年、化粧品の分野において、処方機能を向上させるために、乳化液滴の微細化が求められている。しかし、既存の微細乳化技術には、生産性が低い点や多量の界面活性剤を必要とする点に課題があった。それらの課題を解決するため、微細化対象の油剤を含む油相中に特定の水溶性界面活性剤を少量添加することで、油水接触後僅かミリ秒オーダーの間、極めて界面張力が低下するという現象に着目した。本研究では、精密に滞留時間を制御可能なマイクロ化学プロセスを利用し、油水合流後に生じる短寿命な低界面張力状態の界面にせん断を付与する新規な微細乳化技術の開発を行った。実際に乳化を実施したところ、従来技術（ホモミキサー）と比較してより少ない投入エネルギー、より少量の界面活性剤で微細化を達成できることを確認した。

本技術を安定配合が難しい化粧品用の保湿成分であるセラミド機能成分の乳化に適用することで、従来実現不可能であった、「少量の界面活性剤で、有効量のセラミド機能成分を低粘度水系製剤へ安定配合すること」を実現した。さらに、ミリ秒オーダーの高速混合と ton/h 級の高処理量化の両立を可能にする工業的製造法を確立し、上記製品の商業生産を可能にした。

難リサイクル性プラスチック廃棄物を化学原料に転換する熱分解プロセスの開拓

(東北大院環境¹) ○熊谷 将吾¹

Development of Pyrolysis Process for Chemical Feedstock Recovery from Hard-to-Recycle Waste Plastics (¹*Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University*) ○Shogo Kumagai¹

The global waste plastic generation is steadily growing, which has driven substantial and rapid growth in worlds' plastics recycling capacity to meet the needs for sustainable plastics use. Therefore, immediate and substantial promotion of research and development of technologies for plastic waste recycling is in high demand. In this presentation, global trends of plastic waste and recycling will be introduced. Then, the author's research regarding development of pyrolysis processes for hard-to-recycle waste plastics will be explained. Specifically, simultaneous recovery of benzene-rich oil and metals from metal-poly(ethylene terephthalate) composite, phenol recovery from polycarbonate, and simultaneous syngas recovery and removal of hydrogen cyanide from polyurethane wastes, will be selected as examples. Also, the author has developed *in-situ* analytical techniques of pyrolysis products during pyrolysis, which will be introduced in the presentation. The author believes that feedstock recycling via pyrolysis technologies is of considerable importance to enable substantial enhancement in the world's recycling capacity.

Keywords : *Plastics; Feedstock Recycling; Pyrolysis; analytical pyrolysis; Pyrolysis-gas chromatography*

世界の廃プラスチック排出量は増加の一途を辿っており、リサイクルに対する期待や需要が大きな高まりを見せている。その背景では、Sustainable Development Goals (SDGs)、欧州のサーキュラーエコノミー、海洋プラスチック等地球規模での環境汚染問題、アジア各国の廃棄物輸入規制強化などが大きな影響を及ぼしている。我が国では、2019年5月に国家戦略としてプラスチック資源循環戦略が策定され、プラスチック廃棄物のリサイクル促進に向けたイノベーションが求められている。

著者は、既存の材料リサイクルやケミカルリサイクル技術による効果的なリサイクルが実現していない、いわゆる「難リサイクル性プラスチック廃棄物」を対象に化学原料を回収する熱分解プロセスを開拓してきた。熱分解法は、不活性ガス雰囲気下において熱により様々な化学結合を切断する手法である。熱分解法が、雑多な組成を有するプラスチック廃棄物（異種プラスチック・添加剤の混合物）をまとめて低分子化する手法として最適であると考え、様々なプラスチック廃棄物の化学原料化に熱分解法を応用してきた。同時に、熱分解プロセス開発を加速する熱分解生成物のオンライン分析手法の開発も行ってきた。本発表では、関連するこれまでの研究成果の中からいくつか取り上げ、紹介する。

一つ目のトピックは、金属複合ポリエチレンテレフタレート（PET）廃棄物からのベンゼンおよび金属同時回収である。PETの熱分解で生成する高沸点かつ腐食性のテ

レフタル酸 (TPA) は、熱分解プラントの配管閉塞や腐食をもたらすため、多くの熱分解プラントが PET 含有量の大きい廃プラの受入を制限してきた。著者は、PET の水蒸気分解および生石灰との連続反応から成る二段プロセスを開発し、低品位な金属複合 PET 廃棄物や PET 混合廃プラスチックから石油化学中間製品であるベンゼンおよび金属を同時回収するプロセスを開拓した¹⁾。さらに、PET 分解生成物と生石灰の反応機構を検討するため、TPA による流路閉塞を克服したタンデム μ -リアクター-GC/MS (TR-GC/MS) システムを構築した。本システムにより、PET の熱分解から生石灰との反応まで、一貫して生成物をオンラインモニタリングすることに成功した²⁾。

2つ目のトピックはポリカーボネート (PC) の選択的フェノール転換である。PC は電化製品や自動車部品に良く利用され、廃棄される際には、異種プラスチックとの混合物またはコンパウンドとして排出されることが多く、リサイクル難易度が高いプラスチックの一つである。本研究では、Ni を担持した Y ゼオライトを用いて、PC の主要な熱分解生成物である *p*-イソプロペニルフェノール (IPP) および *p*-イソプロピルフェノールを、選択的にフェノールに転換するプロセスを開発した。本プロセスの開発を加速するため、水素供給 TR-GC システムを応用したフェノール転換反応条件の迅速評価法を確立した³⁾。

3つ目のトピックは、ポリウレタン (PU) の合成ガス転換および有害シアン化水素 (HCN) の同時無害化である。PU を始め、窒素を骨格に含むプラスチックは、熱分解により有害な HCN を生成することが知られている。さらに、PU 組成は配合処方により多岐に渡るため、PU のケミカルリサイクルは極めて困難である。PU 組成によらない化学原料回収法として、PU の熱分解および Ni/Mg/Al 触媒を用いた熱分解生成物の水蒸気改質による合成ガス転換プロセスを開発した。本触媒はバイオマスの水蒸気改質触媒としての実績が既にあるが、著者は、その触媒機能から、HCN の転換にも応用できると予想した。使用済み軟質 PU フォーム、硬質 PU フォーム、および PU エラストマーなど広範な PU 廃棄物から、合成ガスを回収すると同時に HCN を NH₃ および N₂ に転換することに成功した⁴⁾。

今回の報告内容の他、熱分解法によるケミカルリサイクルの可能性を現在進行形で開拓している。今後は、このような研究の取り組みを通じて、プラスチックの分解化学の発展およびリサイクル技術のイノベーションに貢献していきたい。

- 1) Simultaneous recovery of benzene-rich oil and metals by steam pyrolysis of metal-poly(ethylene terephthalate) composite waste, S. Kumagai et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48, 3430.
- 2) Tandem μ -reactor-GC/MS for online monitoring of aromatic hydrocarbon production via CaO-catalysed PET pyrolysis, S. Kumagai et al., *React. Chem. Eng.*, **2017**, 2, 776.
- 3) Selective phenol recovery via simultaneous hydrogenation/dealkylation of isopropyl- and isopropenyl-phenols employing an H₂ generator combined with tandem micro-reactor GC/MS, S. Kumagai et al., *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 13994.
- 4) Simultaneous recovery of H₂-rich syngas and removal of HCN during pyrolytic recycling of polyurethane by Ni/Mg/Al catalysts, *Chem. Eng. J.*, **2019**, 361, 408.

分子設計と高純度に精製された前駆体材料に基づく金属ハライド型ペロブスカイト太陽電池に関する研究

(京大化研¹) ○若宮 淳志¹

Study of Metal Halide Perovskite Solar Cells based on Molecular Design and Highly Purified Precursor Materials

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

A Metal halide ABX_3 perovskites are highly attractive as promising light harvesting materials in next generation photovoltaics, which can be fabricated by solution methods at low temperature. We have devoted many efforts toward the development of efficient perovskite solar cells based on our highly purified precursor materials and molecular design concept. In this presentation, our studies on tin halide perovskite solar cells as well as lead halide perovskites will be introduced.

Keywords : *Perovskite; Solar Cells; Molecular Design; Precursor Materials; Printing Technology*

ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体材料を光吸収層に用いた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。

本太陽電池の鍵となるハロゲン化金属ペロブスカイト半導体材料は、無機系材料の特性をもちながら、有機溶媒を用いた材料の溶液の塗布と続く 100 °C 程度の低温乾燥過程で作製できる。また、本太陽電池では、ペロブスカイト層で生成する電荷の取り出し層として有機半導体材料も用いられるなど、有機合成化学や構造有機化学に共通する点も多い。我々は、色素増感型太陽電池および有機薄膜太陽電池の研究開発に携わっていたこともあり、2013 年より、有機合成化学および構造有機化学を背景とした材料化学の観点から、本太陽電池の開発研究に取り組んだ。本講演では、我々が材料開発という視点から取り組んできたペロブスカイト太陽電池研究を紹介する。

本太陽電池の開発研究が始まった当初は、報告された手法と同様に塗布作製しても良好な光電変換特性を与える高品質なペロブスカイト半導体が作製できず、その再現性の悪さが世界中の研究者を悩ませていた。我々は、用いる材料や溶媒の純度を徹底的に検証し、99.999% (trace metal basis) の高純度として市販されている PbI_2 でも 2000 ppm もの水が混在していることを見出した¹⁾。これに基づいて高純度に精製した PbI_2 を開発し、これを前駆体材料に用いることで再現性良く高性能のペロブスカイト太陽電池が作製できることを実証した。本材料は、国内試薬メーカー（東京化成工業）から市販化され、本太陽電池分野における必須の標準材料として国内外で広く利用されている。

次に、独自の前駆体材料を用いて作製した高品質なサンプルに対して、レーザー分

光測定を行い、ペロブスカイト半導体がもつ特異な光物性を明らかにした。本半導体材料は、直接遷移型の光吸収特性をもち²⁾、小さな励起子束縛エネルギーに基づいて³⁾、室温では即座に電子と正孔に分かれたフリーキャリアを生成することや⁴⁾、高品質な結晶性のペロブスカイト半導体内では、励起状態の高い安定性に起因して、光の放出と再吸収を繰り返す現象（フォトンリサイクリング）を示すことを見出した⁵⁾。これらの特異な物性に基づいて、本太陽電池の発電原理を明らかにするとともに、ペロブスカイト界面での電子構造制御の観点から、さらなる高性能化のための電荷回収層材料の分子設計指針を提唱し⁶⁾、一連の独自の有機半導体材料を開発した。実際に、これらの材料を電荷回収層に用いた太陽電池は高い光電変換効率を示し、本分子設計の有用性を実証することができた⁶⁻⁹⁾。

また、ペロブスカイト半導体の前駆体溶液の塗布過程で生成する中間体の構造・物性解明に基づいて、独自の塗布成膜方法を開発し、これにより、国内でもさきがけて20%を超える光電変換効率を達成した¹⁰⁾。第二世代前駆体材料として開発したMAPbI₃・DMFが錯体としてもつ特長を活かして独自の大面積塗布技術を開発し、太陽電池モジュールの作製にも成功した¹¹⁾。

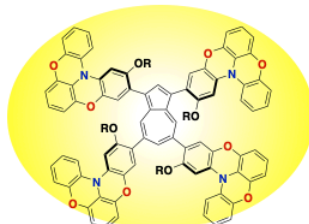
さらに、最近では、環境負荷の少ない太陽電池への展開を目指して、鉛フリー型のSnペロブスカイト太陽電池の開発研究にも精力的に取り組み、独自の材料開発¹²⁾と成膜法の開発によりその高性能化にも成功している¹³⁻¹⁴⁾。

(a) 開発した前駆体材料



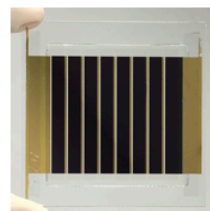
東京化成工業より市販

(b) 独自の有機半導体材料

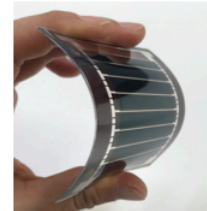


HND-Azulene

(c) ペロブスカイト太陽電池モジュールの作製



ガラス基板モジュール



フィルム基板モジュール

References

- 1) A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Murata, et al. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 711.
- 2) Y. Yamada, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, et al. *Appl. Phys. Express* **2014**, 7, 032302.
- 3) Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *IEEE J. Photovolt.* **2015**, 5, 401.
- 4) Y. Yamada, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11610.
- 5) Y. Yamada, T. Yamada, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10456.
- 6) A. Wakamiya, A. Saeki, L. T. Scott, Y. Murata, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15656.
- 7) M. A. Truong, T. Hasegawa, M. Grätzel, A. Wakamiya, et al. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6741.
- 8) T. Nakamura, N. Shioya, T. Hasegawa, A. Wakamiya, et al. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 1729.
- 9) H. Nishimura, I. Okada, T. Tanabe, A. Wakamiya, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 32994.
- 10) M. Ozaki, Y. Shimakawa, T. Sasamori, A. Wakamiya, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 1972.
- 11) M. Ozaki, Y. Murata, R. Murdey, A. Wakamiya, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 9389.
- 12) M. Ozaki, Y. Katsuki, Y. Shimakawa, A. Saeki, A. Wakamiya, et al. *ACS Omega* **2017**, 2, 7016.
- 13) J. Liu, M. Ozaki, S. A. Saeki, A. Wakamiya, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 13221.
- 14) T. Nakamura, S. Yakumar, M. A. Truong, K. Kim, J. Liu, S. Hu, K. Otsuka, R. Hashimoto, R. Murdey, T. Sasamori, H. Ohkita, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, et al. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3008.

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

[S02-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takeshi Ohkuma, Mitsuru Kitamura

Sun. Mar 21, 2021 9:00 AM - 11:20 AM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-3am-01] Synthesis of novel heteronanographenes and exploration of their functions

○Takayuki Tanaka¹ (1. Graduate School of Science, Kyoto University)

9:00 AM - 9:30 AM

[S02-3am-02] Catalytic Vinylene Transfer Reaction for the Direct Construction of Multi-Ring Systems

○Yuji Nishii¹ (1. Osaka University, Graduate School of Engineering)

9:30 AM - 10:00 AM

[S02-3am-03] Synthesis and Catalytic Applications of Multipoint Solid-Supported Phosphine Ligands

○Tomohiro Iwai¹ (1. Department of Basic Science, Graduate School of Art and Sciences, The University of Tokyo)

10:00 AM - 10:30 AM

[S02-3am-04] Creation of Catalytic Functions Based on Molecular Design of Organic Ion Pairs

○Takashi Ooi¹ (1. Nagoya University)

10:30 AM - 11:20 AM

新規ヘテロナノグラフェン系化合物の合成と機能開拓

(京大院理) ○田中 隆行

Synthesis of Novel Heteronanographenes and Exploration of Their Functions (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Takayuki Tanaka

Nanographenes are fragments of graphene with well-defined structures. Bottom-up chemical synthesis of nanographenes has been extensively studied in order to unravel the structure-property relationships. In addition, development of various synthetic methods has enabled to create novel nanographene analogs, so called heteronanographenes, which contain heteroatoms and/or n-membered rings other than benzene in the core, thereby exploiting structural and electronic perturbations. We have recently reported tetraaza[8]circulene **2** by the fold-in type oxidative fusion reaction of *ortho*-phenylene bridged cyclic tetrapyrrole **1**. Unlike usual large sized π -conjugated molecules that are less soluble in common organic solvents, this molecule is quite soluble in THF and acetone with the aid of hydrogen bonding interaction between the outer pointing NH and the solvent. By utilizing the design principle and synthetic strategy, we have further developed diazadithia[8]circulene **4**, aza[9]helicene **8**, and thiadoublehelicene **10**. The details of their syntheses, structures, and properties as well as characteristic functionality will be presented.

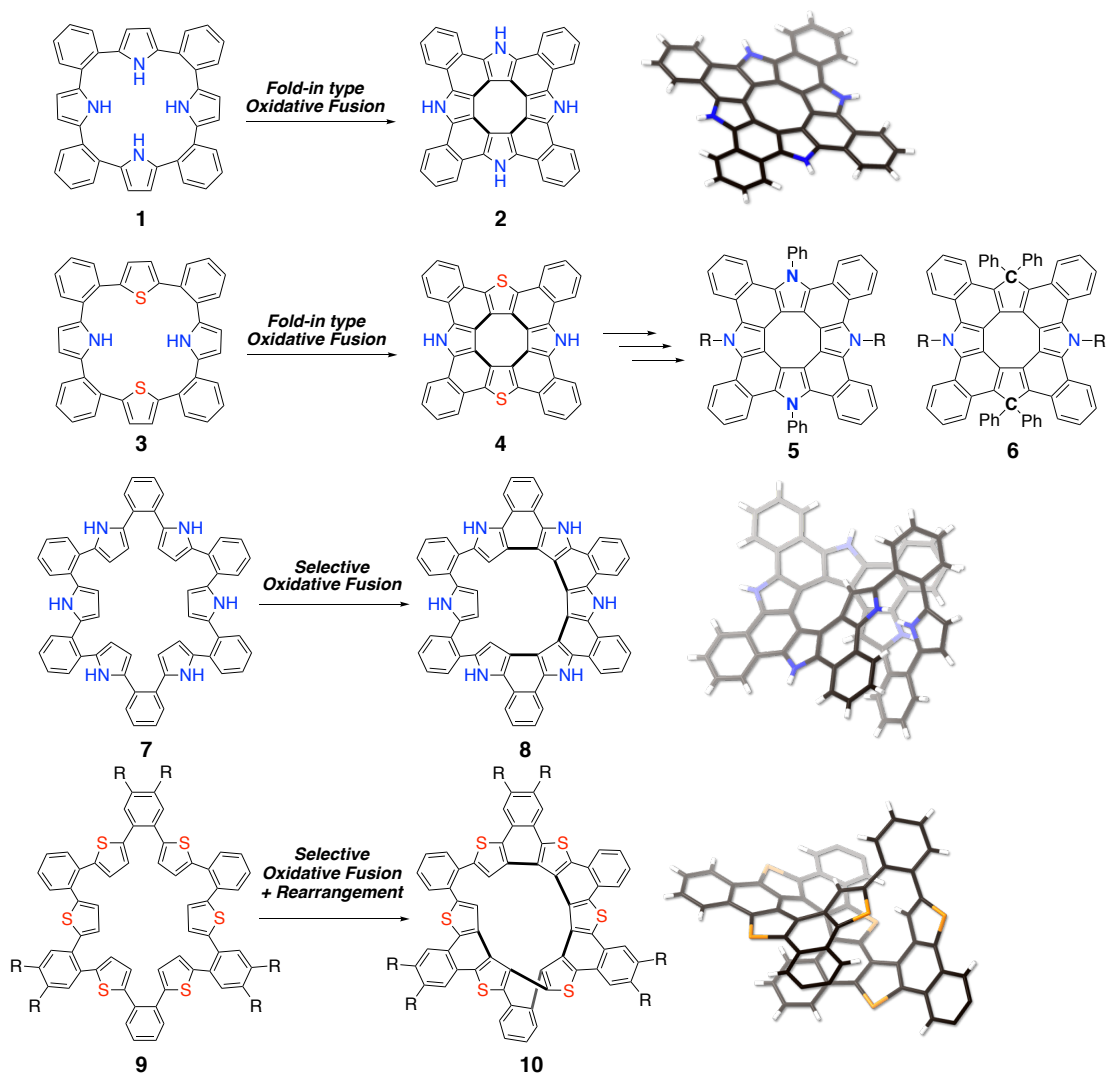
Keywords : *Heteronanographene; Fold-in Synthesis; Helicene; Fluorescence; Stable Radical*

グラフェンに代表される二次元 π 電子系材料は、電子・磁性材料や光学材料として様々な応用面から注目を集めている。有機合成によってナノサイズのグラフェン系化合物を合成する研究は、その構造を精確に規定することで構造-物性相関の解明に有用であるばかりではなく、合成法を応用してヘテロ元素を精密にドーブしたり、六員環以外の環骨格を導入し非平面構造を誘起することができる。これらヘテロナノグラフェンとも呼ぶべき分子群は非常に多様であり、近年多くの合成化学者が高効率な方法論の開拓と特異構造の形成、そして有機電子材料への展開をおこなっている¹⁾。

一般に平面 π 電子系化合物は有機溶媒への溶解性が低く、かさ高い置換基を用いて分子を被覆する必要があった。一方で近年我々は、オルトフェニレン架橋環状ピロール四量体 **1** から fold-in 型酸化的縮環反応によりテトラアザ[8]サーキュレン **2** の合成に成功し、この分子が平面構造で広い π 平面を有するにも拘らず、外周部 NH 部位の水素結合を利用して THF やアセトンといった水素結合受容部位をもつ極性溶媒に可溶であることを明らかにした²⁾。また **2** はピロール部位を複数有するため電子豊富であり、高い発光量子収率を示した。

本合成法を応用し、種々のヘテロナノグラフェン系化合物の合成と同定をおこなった。ピロールとチオフェンを含むハイブリッド環状体 **3** からはジアザジチア[8]サーキュレン **4** が得られ、チオフェン環の変換によりジアリール化テトラアザ[8]サーキュレン **5** やジアザジメタノ[8]サーキュレン **6** を合成した³⁾。これらの化合物は一電子酸化に伴い空気下でも安定なラジカルカチオン種を与えることがわかった。

環状前駆体のサイズを拡大することで大環状化合物を合成し、それらに対して同様の酸化反応を検討した。環状ピロール六量体 **7** からは選択的にアザ[9]ヘリセン **8** が得られた一方で、環状チオフエン六量体 **9** からは転位反応を伴ってダブルチアヘリセン **10** が得られた⁴⁾。これらの構造は単結晶 X 線結晶構造解析で明らかにした。本発表では研究の背景や得られた化合物の構造の詳細と機能について紹介する。



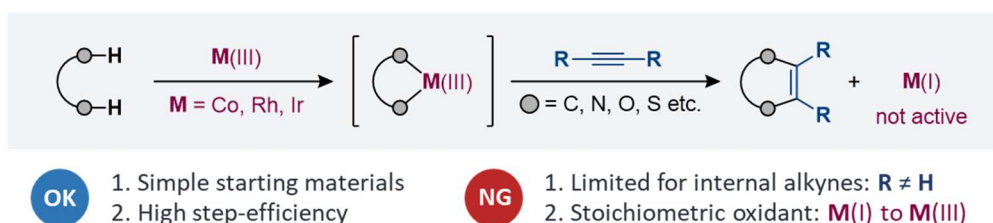
1) a) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479. b) T. Hensel, N. N. Andersen, M. Plesner, M. Pittelkow, *Synlett* **2016**, *27*, 498. c) Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15605. 2) F. Chen, Y. S. Hong, S. Shimizu, D. Kim, T. Tanaka, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10639. 3) a) Y. Matsuo, T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8144. b) Y. Matsuo, T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 959. 4) F. Chen, T. Tanaka, Y. Hong, T. Mori, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14688.

Catalytic Vinylene Transfer Reaction for the Direct Construction of Multi-Ring Systems

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Yuji Nishii

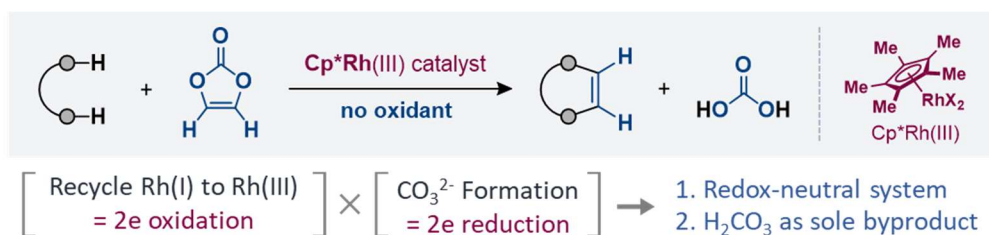
Keywords: C-H Activation, Rhodium, Acetylene, Vinylene Carbonate

Transition-metal-catalyzed C–H activation and subsequent oxidative annulation with alkynes or their equivalents have emerged as promising synthetic tools for the assembly of heterocycles.¹ This method allows us to construct various fused-ring systems with simple manipulations; however, most of these reactions are only applicable to internal alkynes. This limitation significantly takes from the practical value of the annulative coupling reaction because a non-substituted vinylene fragment cannot be installed via the catalysis.^{1e} Moreover, a stoichiometric amount of external oxidant is usually required to ensure the catalytic turnover, leading to the formation of undesired byproducts (Scheme 1).



Scheme 1. Schematic Representation of the Catalytic Oxidative Annulation

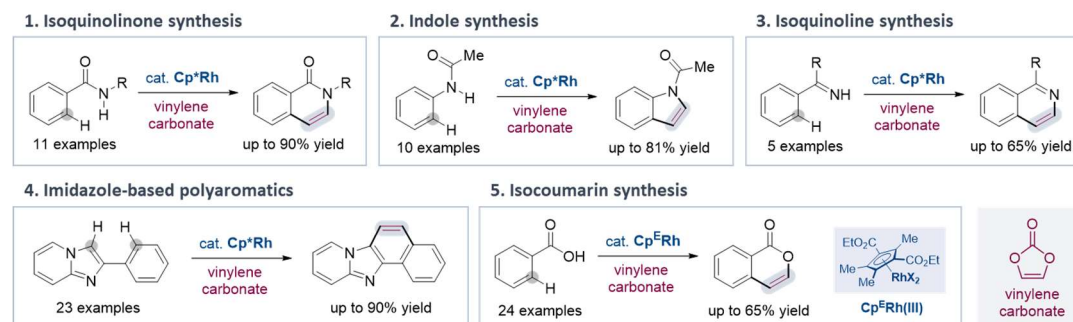
To address this issue, we envisioned using vinylene carbonate as an oxidizing acetylene surrogate.² Vinylene carbonate is a bench-stable reagent with bulk production as an electrolyte and for polymer chemistry. Upon liberation of the $[CO_3]^{2-}$ anion (formal two-electron reduction), vinylene carbonate might act as a two-electron internal oxidant under proper reaction conditions to establish a redox-neutral reaction system (Scheme 2). Overall, only H_2CO_3 (or $H_2O + CO_2$) would form as a byproduct.



Scheme 2. A Working Hypothesis for the Catalytic Vinylene Transfer Reaction

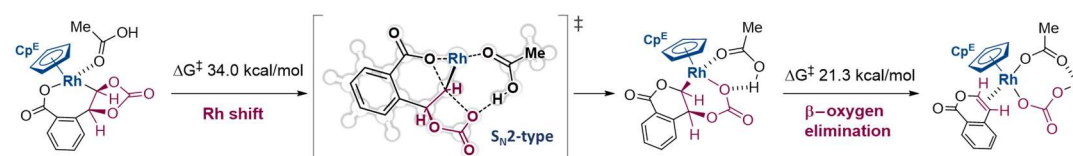
With this picture in mind, we investigated the annulative coupling using vinylene carbonate as a coupling partner and, to our delight, a standard $Cp^*Rh(III)$ catalyst produced favorable outcomes. Various nonsubstituted vinylene-fused N-heteroaromatic compounds

involving isoquinolones, indoles, benzimidazoles, isoquinolines, and benzothiazines were directly synthesized through the C–H/N–H oxidative cyclization.^{3a} Afterward, C–H/C–H annulation with imidazole derivatives^{3b} as well as C–H/O–H annulation with benzoic acids^{3c} were found to be feasible (Scheme 3).



Scheme 3. Examples of the Oxidative Annulation with Vinylene Carbonate

In order to gain insight into the mechanism of this vinylene transfer protocol, we conducted a computational study. A concerted S_N2-type reaction was thus proposed to support the redox-neutral system (Scheme 4).^{3c} The detailed discussion on the mechanism and some synthetic applications would be introduced in this presentation.



Scheme 4. DFT Calculation for the Proposed Reaction Mechanism

References

- Selected reviews: (a) T. Satoh, M. Miura *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212. (b) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624. (c) V. P. Boyarskiy, D. S. Ryabukhin, N. A. Bokach, A. V. Vasilyev, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5894. (d) C. Sambriago, D. Schönbauer, R. Blicke, T. Dao-Huy, G. Pototschnig, P. Schaaf, T. Wiesinger, M. F. Zia, J. Wencel-Delord, T. Besset, B. U. W. Maes, M. Schnürch *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6603. (e) Y. Nishii, M. Miura *ACS Catal.* **2020**, *10*, 9747.
- Related reports for transition-metal-catalyzed transformation of vinylene carbonate: (a) H. Hara, M. Hirano, K. Tanaka *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1337. (b) Z. Wang, F.; Xue, T.; Hayashi *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11054.
- (a) K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11455. (b) K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3547. (c) G. Mihara, K. Ghosh, Y. Nishii, M. Miura *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5706.

固相多点担持ホスフィン配位子の設計・合成・触媒機能

(東大院総合文化) ○岩井智弘

Synthesis and Catalytic Applications of Multipoint Solid-Supported Phosphine Ligands
(Department of Basic Science, Graduate School of Art and Sciences, The University of Tokyo)

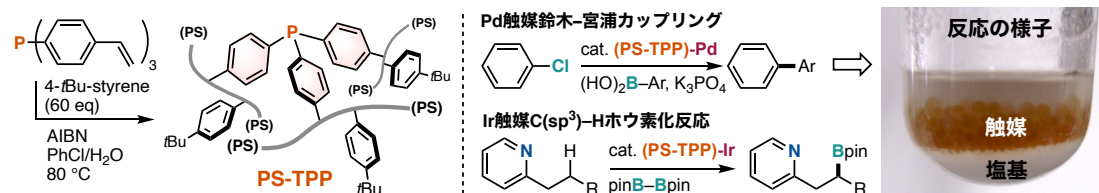
○Tomohiro Iwai

The immobilization of molecular metal catalysts on solid supports is expected as a method for improving the efficiency of synthesis process. However, in many cases, their catalytic activities were decreased compared to the homogeneous counterparts due to unfavorable interactions between solid supports and active sites. The author has developed multipoint solid-supported phosphine ligands, which were effective for producing coordinatively unsaturated metal species based on active site isolation on solid supports. These solid-supported phosphines showed high ligand performance in several transition-metal catalysis.

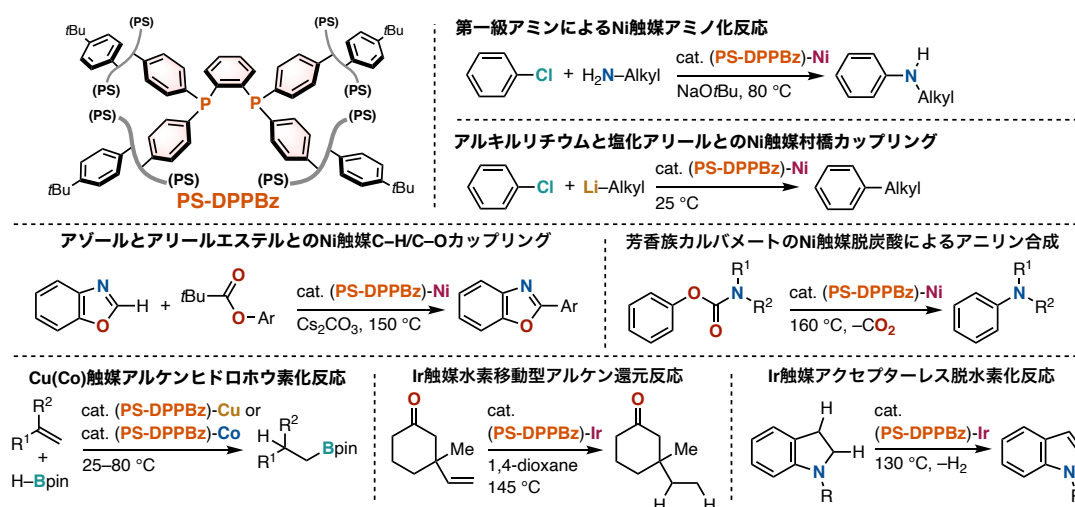
Keywords : Phosphine ligands; Transition-metal catalysts; Heterogeneous catalysts; Polystyrene; Silica gel

分子性金属錯体触媒の固相担持は、触媒の分離・再利用の観点から合成プロセスの効率化が期待される。しかし、担体と活性サイトとの相互作用のために、対応する均一系触媒よりも活性が低下することが多い。演者らは、活性サイトを固体上に孤立化するアプローチから、配位不飽和金属種の生成に有効な固相多点担持ホスフィン配位子を開発した。この新型配位子から調製した不均一系金属触媒は、均一系触媒を凌駕する性能を示し、いくつかの高難度化学反応を実現した。以下にその詳細を示す。

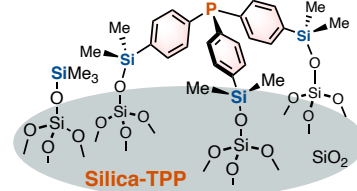
1) ポリスチレン担持^{1,2)} : ポリスチレンは化学的安定性に優れていることから、固定化金属触媒の担体として古くから利用されてきた。しかし、柔軟なポリスチレン鎖のもつれに起因した活性低下がしばしば問題となる。演者らは、ホスフィンユニットを高分子架橋部位に配することで、高分子マトリクス内で活性サイト同士が接近しないホスフィン架橋法を考案した。トリス (*p*-スチリル) ホスフィンとスチレン類の共重合により合成したポリスチレン架橋ホスフィン PS-TPP は遷移金属と 1:1 錯形成し、モノ配位錯体を活性種とする Pd 触媒による塩化アリールのクロスカップリングや Ir 触媒による配向基誘引型 C(sp³)-H ホウ素化反応の有効な配位子として機能した。対応する一点固定化配位子や可溶性配位子からは触媒活性が低下したことから、本法の有効性が示された。最近では、ホスフィン架橋法に基づき合成したポリスチレンモノリス固定化 Pd 触媒がフロー型鈴木-宮浦カップリングに適用できることを示した。



次に、ホスフィン架橋法をキレート配位子に展開し、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン骨格を有するポリスチレン架橋ビスホスフィン PS-DPPBz が、第一系列遷移金属触媒反応の優れた配位子となることを見出した。PS-DPPBz はモノキレート単核錯体を選択的に形成し、当該反応でしばしば問題となる過剰配位や多核化による触媒失活の抑制に有効である。第一級アルキルアミンによる塩化アリールのアミノ化をはじめとする各種 Ni 触媒反応や、Cu または Co 触媒によるアルケンのヒドロホウ素化反応で PS-DPPBz は顕著な配位子効果を示し、従来触媒よりも高い活性と広い基質適用性を達成した。また、Ir ヒドリド錯体を鍵中間体とする水素移動型アルケン還元反応および含窒素複素環化合物の脱水素化反応にも PS-DPPBz は有効である。



2) シリカ担持³⁾: トリフェニルホスフィンの各芳香環パラ位三点で、ジシロキサン結合を介してシリカゲルに固定したシリカ三点担持ホスフィン Silica-TPP を開発した。リン原子孤立電子対の向きをシリカゲル表面から垂直方向に規定することで、活性サイトは担体による立体障害を受けることなく孤立化する設計である。Silica-TPP は、PS-TPP と同様に金属へのモノ配位特性を有し、Pd 触媒クロスカップリングや Ir 触媒 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ほう素化反応の有効な配位子として機能した。



- 1) (a) Iwai, T.; Harada, T.; Hara, K.; Sawamura, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12322. (b) Matsumoto, H.; Hoshino, Y.; Iwai, T.; Sawamura, M.; Miura, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 15179.
- 2) (a) Iwai, T.; Harada, T.; Shimada, H.; Asano, K.; Sawamura, M. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1681. (b) Yamazaki, Y.; Arima, N.; Iwai, T.; Sawamura, M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 2250. (c) Nishizawa, A.; Takahira, T.; Yasui, K.; Fujimoto, H.; Iwai, T.; Sawamura, M.; Chatani, N.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7261. (d) Zhang, D.; Iwai, T.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5867–5872. (e) Zhang, D.; Iwai, T.; Sawamura, M. *Org. Lett.* **2020**, 22, 5240.
- 3) (a) Iwai, T.; Tanaka, R.; Harada, T.; Sawamura, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1057. (b) Iwai, T.; Murakami, R.; Harada, T.; Kawamorita, S.; Sawamura, M. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1563.

有機イオン対の分子設計に基づく触媒機能の創出

(名大 WPI-ITbM・名大院工) ○大井 貴史

Creation of Catalytic Functions Based on Molecular Design of Organic Ion Pairs

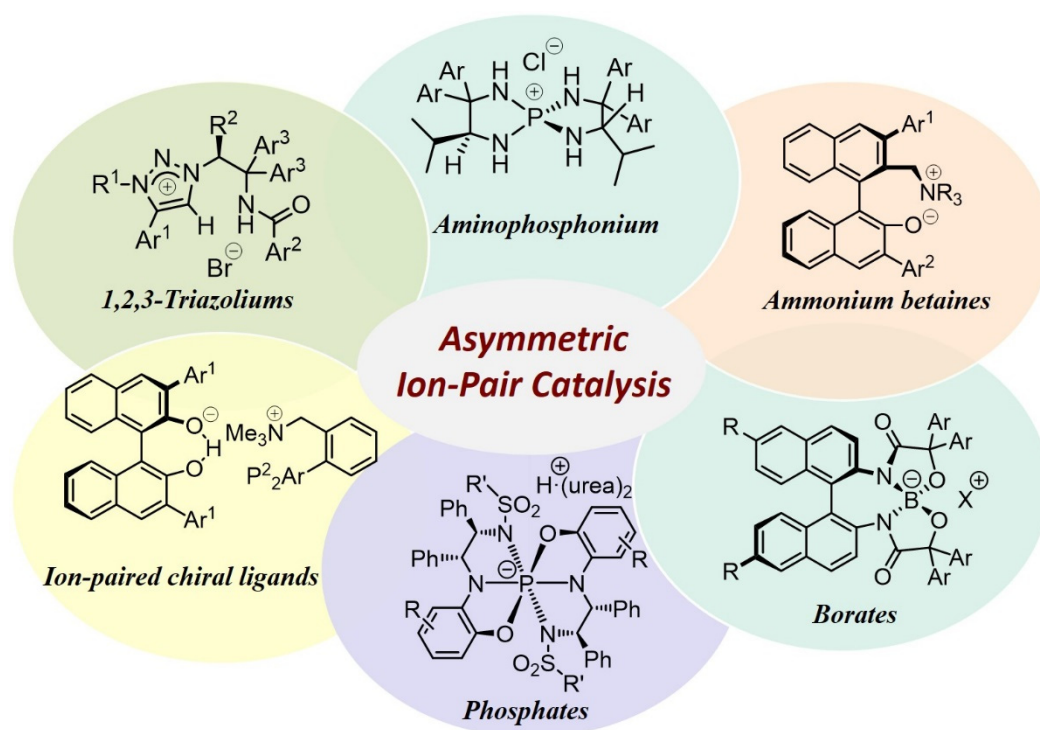
(*Institute of Transformative Bio-Molecules and Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Takashi Ooi

Anions and cations are among the most fundamental reactive species and are widely used to form new bonds for synthesizing the desired organic molecules. Therefore, “organic ion-pair catalysis” that allows the direct control of the reactive ionic intermediate by the pairing organic ion through electrostatic interaction becomes important. However, the chemistry of exploiting organic ion pairs as molecular catalysts has been very limited. To address this intrinsic problem, we have designed and synthesized structurally well-defined and readily modifiable organic cations and anions for use as molecular catalysts capable of directly and precisely controlling counterions and ion radicals, leading to the development of synthetically relevant stereoselective carbon-carbon and carbon-heteroatom bond-forming reactions. In this lecture, I would like to present the details of this research stream.

Keywords : *Organic Ion Pairs; Electrostatic Interactions; Hydrogen Bonds; Asymmetric Catalysis; Stereoselective Bond Formations*

分子は最小の機能単位であり、有機合成化学に携わる私達は、おそらく最も高いレベルの解像度で分子機能あるいは分子集合体の機能を考えることができる。それは、一つの結合から出発して分子の三次元構造を思い浮かべ、実際に合成できるという力によるところが大きい。望みの分子を組み立てる上で、アニオン及びカチオンは最も基本的な活性種であり、結合形成に欠かせない。アニオンは、求核種として振舞って求電子剤と反応し、新たな結合をつくる。従って、有機カチオンとのイオン間相互作用によって、反応性アニオン種をそのままの形で制御できる「有機イオン対触媒」として、光学活性なアンモニウム塩やホスホニウム塩といったキラル第四級オニウム塩の潜在的な可能性が注目される。しかし実際には、それらを分子触媒とする化学は限られていた。その中で我々は、構造が明確であり分子修飾がしやすい有機カチオン群を設計・合成してきた（次頁図）。さらに、本来は軌道が関与しないクーロン力のみによって結びついているためカチオンとアニオン間の距離と方向が曖昧な有機イオン対全体の形を制御するために水素結合を介した「認識」という考え方を取り入れ、「構造あるイオン対」という概念を導入することで、有機イオン対を分子触媒として利用するための新しい方法論を提示してきた。これを基盤として、酸・塩基及び求核触媒、さらにはキラル配位子としての機能を引き出し、多彩な立体選択的炭素-炭素あるいは炭素-ヘテロ結合形成反応の開発を実現している¹⁴。特に、水素結合供与部位を持つキラルなカチオンが反応の遷移状態の精密な制御を担い、複数の選択性を同時に獲得できることを実証してきた。

一方で、有機アニオンを適切に設計し、反応性に富むカチオン種からの結合形成反応を制御するというアプローチが考えられるが、この分野の研究は未だ発展途上にある。これは、一般に極めて高い求電子性を有するカチオン性中間体が対イオンと反応しやすく、触媒として用いられるキラルな酸の共役塩基が、その求核性ゆえに失活してしまうことに起因すると考えられる。この問題に解決を与えるために我々は、求核力を持たないキラルアニオンのデザインと機能創出を進めてきた。その過程で、分子骨格の適切な位置に水素結合受容部位を備えた非求核的キラルアニオンが、プロキラルなカチオン性中間体を高度に識別し得ることを明らかにしている⁵⁻⁷。本講演では、こうした有機イオンの分子設計に基づく触媒機能の創出について、一連の研究展開と最近の進展を紹介する。



- 1) K. Ohmatsu, N. Imagawa, T. Ooi, *Nature Chem.* **2014**, 6, 47.
- 2) N. Imagawa, Y. Nagato, K. Ohmatsu, T. Ooi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 649.
- 3) K. Ohmatsu, Y. Ando, T. Nakashima, T. Ooi, *Chem* **2016**, 1, 802.
- 4) D. Uraguchi, K. Yoshioka, T. Ooi, *Nature Commun.* **2017**, 8, 14793.
- 5) D. Uraguchi, H. Sasaki, Y. Kimura, T. Ito, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2718.
- 6) D. Uraguchi, F. Ueoka, N. Tanaka, T. Kizu, W. Takahashi, T. Ooi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 11456.
- 7) D. Uraguchi, Y. Kimura, F. Ueoka, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19462.

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

[S02-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Ken Tanaka, Takashi Matsumoto

Sun. Mar 21, 2021 1:00 PM - 3:20 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-3pm-01] Umpolung-Type Functionalization Based on the Unique Properties of Iodine

○Kensuke Kiyokawa¹ (1. Osaka University)

1:00 PM - 1:30 PM

[S02-3pm-02] Development of Heterogeneous Catalysts for Continuous-Flow Synthesis of Chiral Compounds

○Tomohiro Yasukawa¹ (1. The University of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[S02-3pm-03] Development of Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s that Reveal Some Cryogenic Phenomena at Room Temperature

○Hayato Tsuji¹ (1. Kanagawa Univ.)

2:00 PM - 2:50 PM

[S02-3pm-04] Assemblies of Non-Planar Molecules: The Structures and Properties

○Yumi Yakiyama¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

2:50 PM - 3:20 PM

ヨウ素の特性を活用する極性転換型官能基導入

(阪大院工) ○清川 謙介

Umpolung-Type Functionalization Based on the Unique Properties of Iodine (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kensuke Kiyokawa

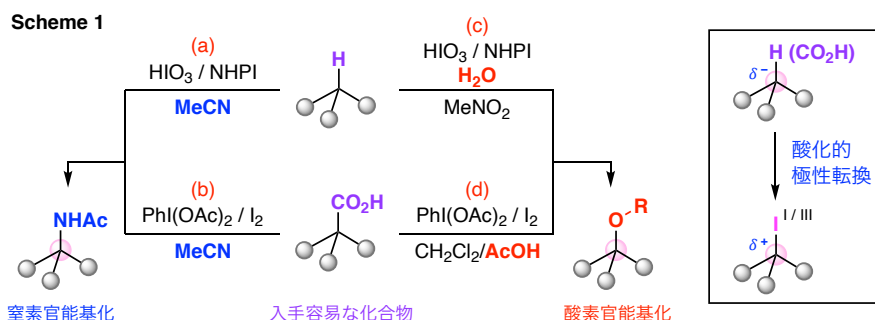
The simple and efficient methods for the synthesis of various functionalized organic compounds that have been difficult to access by existing methods were developed by umpolung-type functionalization based on the unique properties of iodine reagents as an oxidant.

Keywords : Amination; Iodine; Oxidation; Umpolung

ヨウ素反応剤は毒性が低く、環境調和の観点からも注目されており、その特徴的な反応性を活用した有機合成反応の開発は現在でも盛んに研究されている。我々は、ヨウ素の特性を活用することで、極性転換型官能基導入の新手法を開発し、有用性は認められながらも合成が困難とされてきた種々の官能性化合物の簡便合成を実現した¹。

1. 酸化的極性転換を活用する窒素および酸素官能基導入

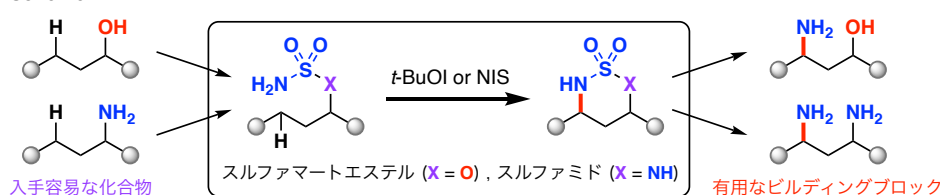
ヨウ素（ヨウ化物）は高い脱離能を有することが知られているが、特に超原子価ヨウ素の場合は極めて優れた脱離基となる。我々は、ヨウ素酸化剤を活用し、高活性な有機ヨウ素化合物を反応系中で巧みに発生させることで、酸化的極性転換を鍵とする窒素および酸素官能基導入を達成した。例えば、アセトニトリル中、ヨウ素酸 (HIO_3) と *N*-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) を用いることで、脂肪族化合物の C-H 結合 Ritter 型アミノ化が進行することを見出した (Scheme 1a)。本反応は、系中でアルキルヨージド中間体が生成しており、さらに高い脱離性を示す超原子価状態を経てアミノ化が進行していることを明らかにした。この発見を機に、ヨウ素酸化剤を活用するカルボン酸の脱炭酸を伴うアミノ化も達成した (b)。これらの手法は反応溶媒を変えるだけで、酸素官能基化に展開できることも明らかにした (c and d)



さらに、酸化的極性転換を利用することで、スルファマートエステルまたはスルフ

アミドの分子内 C-H アミノ化を達成した (Scheme 2)。スルファマートエステルとスルファアミドはそれぞれアルコールとアミンから容易に調製でき、生成物は様々な 1,3-二官能性化合物へと変換可能であることから、本反応は入手容易な化合物から多官能性化合物を迅速に合成できる有用な手法である。この反応では、基質の N-H 結合を N-I 結合へと変換することで窒素ラジカル種の生成を促し、また高活性なアルキルヨード中間体の生成を効率よく誘起する一価のヨウ素反応剤 (次亜ヨウ素酸 *tert*-ブチル (*t*-BuOI) や *N*-ヨードスクシンイミド (NIS)) を利用することが鍵である。

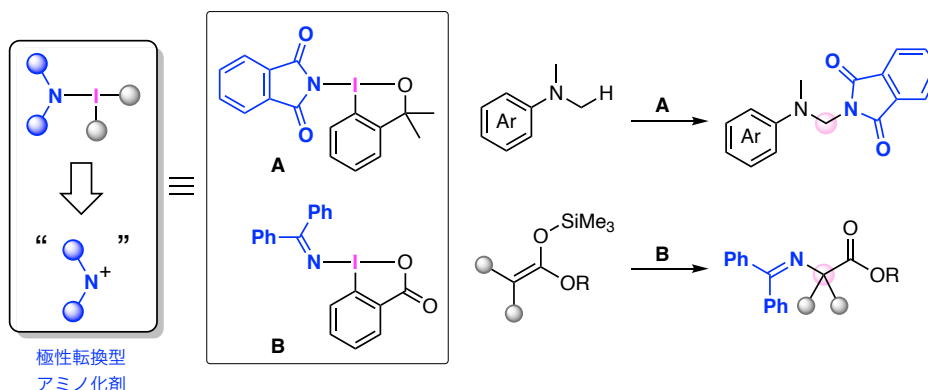
Scheme 2



2. 第一級アミンの合成を指向した超原子価ヨウ素反応剤の合成と利用

窒素官能基をヨウ素上に有する超原子価ヨウ素化合物は、「極性転換型のアミノ化剤」として捉えることができる。これまでに含窒素化合物の合成に広く用いられているが、第一級アミンの合成という点においては、その利用範囲は未だかなり限定的であった。その最大の問題点として、窒素原子上の保護基の除去が困難であることが要因である。我々は、この課題を克服するために、脱保護の容易なフタルイミドまたはベンゾフェノンイミン部位を有する反応剤を設計・合成し、それらを利用するアミノ化反応を達成した (Scheme 3)。例えば、フタルイミド部位を有する **A** はアニリン類の C-H アミノ化に、ジアリールメチレンアミノ基を含む **B** はシリルケテンアセタールのアミノ化に活用できた。

Scheme 3



1) For a review, see: K. Kiyokawa, S. Minakata, *Synlett* **2020**, 31, 845–855.

Development of Heterogeneous Catalysts for Continuous-Flow Synthesis of Chiral Compounds

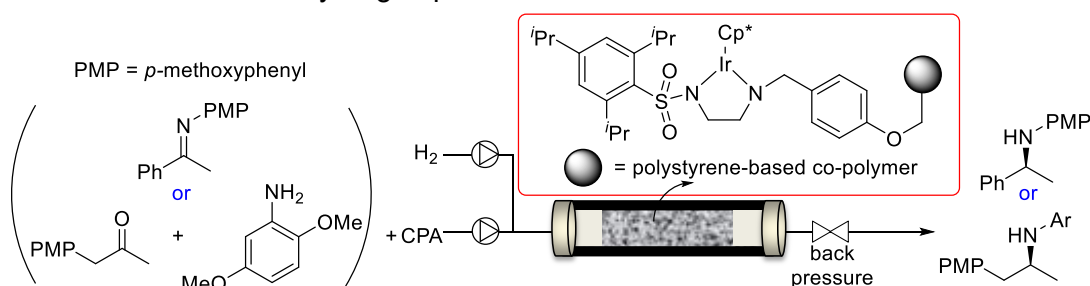
(GSC Social Cooperation Lab., The Univ. of Tokyo; School of Science, The Univ. of Tokyo) OTomohiro YASUKAWA

Keywords: Heterogeneous catalyst, Metal nanoparticle catalyst, Asymmetric reaction, Flow reaction, Nitrogen-doped carbon

Development of heterogeneous catalysts for asymmetric synthesis has lagged far behind that of homogeneous catalysts. One reason is that the advantages of heterogeneous catalysts, such as ease of separation and reusability, have not been valued compared to the high catalytic turnover of homogeneous catalysts. However, in recent years, toward the realization of a sustainable society, heterogeneous catalysts that can be used for continuous synthesis by the flow methods have been attracting attention. To accomplish such systems, the development of heterogeneous catalysts that can effectively produce useful chiral molecules and have a long lifetime is necessary. In this talk, the latest methodology to achieve efficient asymmetric synthesis by flow methods using heterogeneous catalysts will be discussed.

(1) Immobilized Ir complex catalysts for asymmetric hydrogenation in flow

Flow hydrogenation using heterogeneous catalysts is expected to show superior reactivity to conventional batch hydrogenation because of efficient mixing of the three phases (solid, liquid and gas).¹⁾ We developed heterogeneous iridium complex catalysts from polystyrene-immobilized chiral diamine ligands. Asymmetric hydrogenation of aromatic imines and reductive asymmetric amination of aliphatic ketones proceeded smoothly in the presence of these catalysts and chiral phosphoric acid co-catalyst (CPA).²⁾ When the catalyst system was applied to the flow method, continuous operation for more than 30-50 hours was possible and high activity could be maintained at lower hydrogen pressures than that in a batch method.

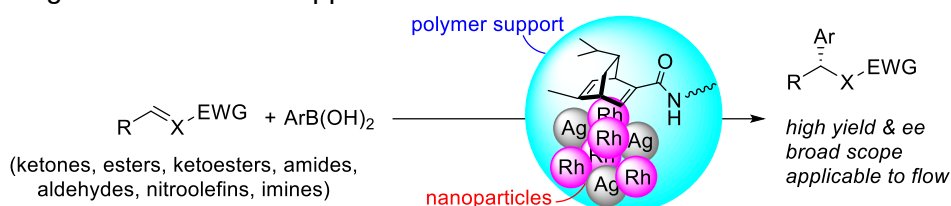


(2) Chiral Rh nanoparticle (NP) catalyzed asymmetric arylation reactions

Chiral ligands modified metal NP catalysts have a great potential to construct robust heterogeneous catalysts for asymmetric synthesis because NPs are easily immobilized with high stability. However, their applications to asymmetric C–C bond

forming reactions were very limited.³⁾

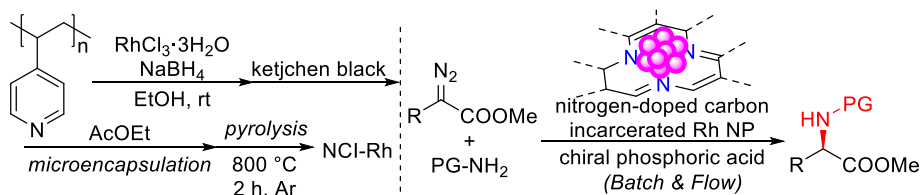
Rh/Ag bimetallic NP catalysts immobilized on polystyrene-based polymers and activated carbon as composite supports were developed. Asymmetric arylation of various electron-deficient double bonds using arylboronic acids proceeded in high yields with high enantioselectivity in the presence of these catalysts and chiral diene ligands.⁴⁾ The catalysts could be reused without metal leaching and loss of activity. Furthermore, Rh/Ag NP catalysts supported on chiral diene ligand-immobilized polymers were developed. They enabled the simultaneous recovery of both the metal and the ligand and could be applied to flow reactions.⁵⁾



(3) Nitrogen-doped carbon incarcerated Rh NP catalyzed asymmetric insertion of carbenoids to amines

To expand scope of metal NP catalysis, nitrogen-doped carbon as a support that can activate metals by a strong coordination was focused on. We developed nitrogen-doped carbon incarcerated metal NP catalysts (NCI-M) prepared by pyrolysis of metal NPs encapsulated by poly-4-vinylpyridine. They showed high activity for several oxidation reactions that hardly proceeded without dopants.⁶⁾

Encouraged by these results, nitrogen-doped carbon supported Rh NPs were developed and applied for the asymmetric insertion of amines into diazo esters in the presence of chiral phosphoric acid as a co-catalyst. The reaction proceeded only in the presence of nitrogen dopant and showed high yields and enantioselectivities without metal leaching. The catalytic system was also applicable to a flow reaction, and succeeded in maintaining high activity and selectivity for more than 65 h.



- 1) H. Miyamura, A. Suzuki, T. Yasukawa, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11325. 2) T. Yasukawa, R. Masuda, S. Kobayashi, *Nature Catal.* **2019**, *2*, 1088. 3) T. Yasukawa, H. Miyamura, S. Kobayashi, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1450. 4) (a) T. Yasukawa, A. Suzuki, H. Miyamura, K. Nishino, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6616; (b) T. Yasukawa, H. Miyamura, S. Kobayashi, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2950. 5) H. Min, H. Miyamura, T. Yasukawa, S. Kobayashi, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7619. 6) (a) T. Yasukawa, X. Yang, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5172; (b) T. Yasukawa, S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1980.

低温現象を室温で顕在化する炭素架橋フェニレンビニレン化合物の創製

(神奈川大理) ○辻 勇人

Development of Carbon-bridged Oligo(phenylenevinylene)s that Reveals Cryogenic Phenomena at Room Temperature (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University*) ○Hayato Tsuji

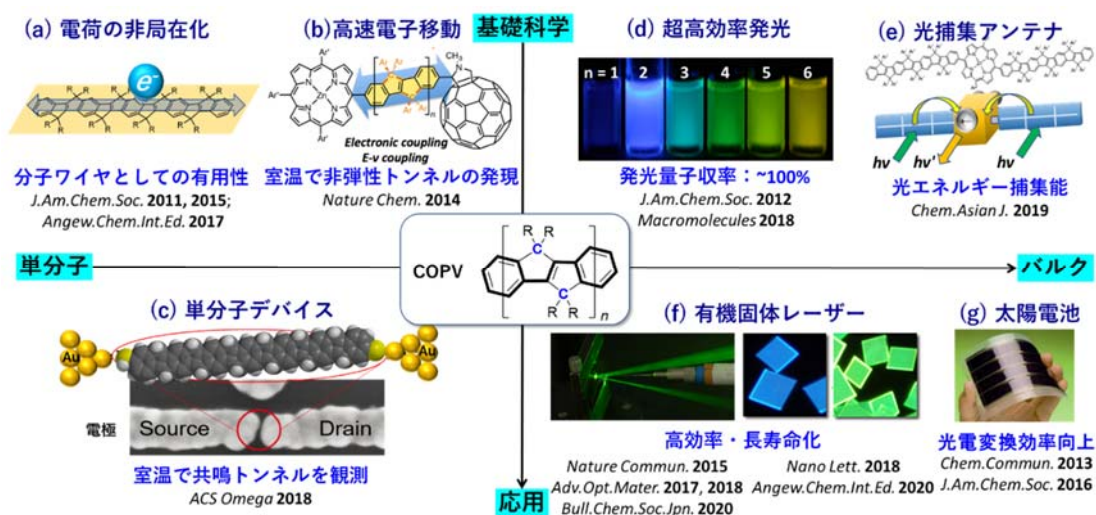
Organic functional materials receive increasing attention from the technology and materials science communities. Oligo(phenylenevinylene)s have been among the most widely used materials in optoelectronic applications. However, structural flexibility deriving from the rotation along C-C single bonds results in low functionality and stability. In order to achieve high functionality and stability, we have prepared rigid planar entity, carbon-bridged oligo(phenylenevinylene)s (COPV), where all double bonds are constrained into coplanar. Due to the rigid molecular structure that is also ideal to extend π -conjugation, COPVs show some unique properties which have been unprecedented or unobservable at room temperature. First, COPVs showed photoluminescence quantum yields of unity in room-temperature solutions and found their utility in organic solid state laser. Second, applications to molecular wire revealed the emergence of inelastic and resonant tunneling phenomena at room temperature. Details will be described in the presentation.

Keywords : *Phenylenevinylene; Conformation Control; Photophysical Properties; Organic Laser; Molecular Wire*

近年、有機エレクトロニクス等への応用において電子共役系有機分子が注目を集めている。これらの分子は一般に、分子内の単結合周りの運動により構造の自由度が大きく、優れた機能性の発現や特定の物理現象の観測には、運動を抑制するための構造固定の工夫が必要である。金属表面等に固定する方法（物理的手法）や分子内架橋で固定する方法（化学的手法）が代表的な例である。前者は比較的簡便に多様な分子に適用可能であるが、極低温に冷却する必要がある。その一方で、後者は、架橋構造の構築は一般に容易ではないが、一旦分子を構築すれば、固定された構造は常温でも保持されるという利点を有する。実際、Müllen らの炭素架橋ポリフェニレン化合物の研究などによってこの方法論の有用性が実証されている。

講演者は以前に、一次元シリコン化合物であるポリシランの主鎖構造を炭素架橋によって制御することで σ 電子共役系の構造-物性相関について研究を行ってきた¹⁾。今回、フェニレンビニレン化合物に注目し、分子内炭素架橋によって π 電子共役系の拡張に理想的な剛直平面構造に固定された「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV)」を設計・合成し、これらの分子が優れた機能性と安定性を示すことを見出した（次頁図）²⁾。特に、従来の有機分子では極低温下でのみ観測された物性や現象が、COPV では室温でも顕在化する点が大きな特長である。光物性では、発光量子収率が室温溶液中で 100%に及び³⁾、この特性を利用した有機固体レーザーへの応用における有用性も確認されている⁴⁾。また、分子ワイヤへの応用研究においては、分子

内光励起電荷移動系で非弾性トンネリングによる高速電子移動の観測や⁵⁾、単分子電気測定系で共鳴トンネルの常温での観測⁶⁾などの新たな知見も見出された。これらの例は、 π 共役の拡張に理想的な構造に固定された「実体」によって炭素 π 共役系のポテンシャルの高さが示されたものと考えられる。



- 1) (a) H. Tsuji, H. A. Fogarty, M. Ehara, R. Fukuda, D. Casher, K. Tamao, H. Nakatsuji, J. Michl *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9431. (b) Fukazawa, H. Tsuji, K. Tamao *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6800.
- 2) H. Tsuji, E. Nakamura *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2939.
- 3) X. Zhu, H. Tsuji, J. T. López Navarrete, J. Casado, E. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19254.
- 4) M. Morales-Vidal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, Q. Yan, N.-T. Lin, X. Zhu, N. Ruangsapichat, J. Casado, H. Tsuji, E. Nakamura, M. A. Díaz-García *Nature Commun.* **2015**, *6*, 8458.
- 5) J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura *Nature Chem.* **2014**, *6*, 899.
- 6) O. Chun, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, Y. Majima *ACS Omega*, **2018**, *3*, 5125.

非平面ビルディングブロックからなる分子集合体の構築と機能

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○焼山 佑美^{1,2}

Assemblies of Non-Planar Molecules: The Structures and Properties (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI) ○Yumi Yakiyama^{1,2}

Structural flexibility in the functional molecular assemblies is quite important in mitigating structural damage during the emergence of physical functions and improving the systems' stability. In this project, we aimed to prepare new “soft” crystalline systems that can respond to outer stimuli. For this purpose, we introduced structural softness into the intrinsically “hard” crystals by utilizing (1) curved molecules that exhibit dynamic behavior and (2) non-planar X-shaped molecules that construct weak intermolecular interactions in the crystalline state. In this presentation, formation of confined curved- π space using sumanene as a first step for the realization of dynamic porous network, and the properties of pure-organic molecular crystalline host based on indanedione dimer, which gives interconvertible crystals by trapping/releasing guest molecules will be discussed together with our recent achievements.

Keywords : Molecular assemblies; X-ray Crystal Structure Analysis; Stimulus Responsiveness; Structure Transformation

機能性分子集合体において、構造的柔軟性を確保することは、機能発現の際の構造変化を緩和させ、安定性を向上させる上で非常に重要である。本研究では、①動的挙動を示す曲面分子、②非平面X字型分子をビルディングブロックとして、配位結合もしくは弱い分子間相互作用により集合化させることで、本質的に「堅い」構造体である結晶に構造的柔軟性を導入し、外部環境の変化に「柔軟」に応答できる新たな軟らかい結晶性システムの創出を目指し、以下の研究を展開した。本講演では、これまでの研究成果について、最近得られた新たな知見も交えて紹介する。

① 曲面空間を有する動的ネットワーク錯体への挑戦 [1]

曲面 π 共役分子はお椀のように曲がった分子骨格を持ち、お椀反転運動に伴う骨格の柔軟性と、物性のソースとして魅力的な曲がった π 電子系を持つ。しかしお椀構造同士で重なった2次元のレイヤー構造を作りやすく、3次元空間を明確に構築した例はこれまでなかった。我々は、6つのピリジル基を有するお椀型分子 **HexP** を配位子に用い、配位結合によりお椀構造同士の重なり合いを抑制するとともに、**HexP** 配位子の持つ柔軟性により集合体構築で生じる

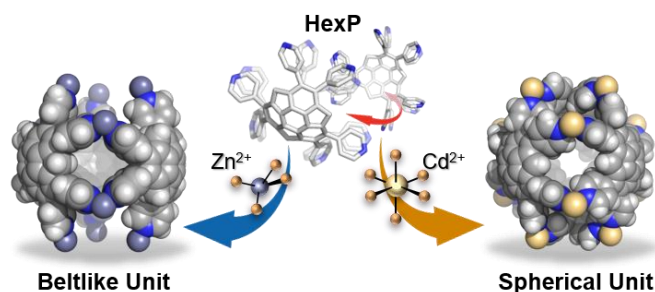


Figure 1. Schematic models of the formation of the two networks with spherical confined spaces.

ひずみを軽減させることで、曲面状の分子骨格が明確に反映された美しいベルト状や球状の 3 次元的空間を有する細孔性ネットワーク錯体を初めて得ることに成功した (Figure 1)。今後、リンカー部分の長さを伸ばし、お椀反転運動を可能にすることで、ネットワークそのものが動く「動的ネットワーク錯体」への展開を可能にする成果である。

② X字型刺激応答性有機分子を利用した柔軟な分子結晶ホストの創成 [2]

我々は結晶性材料が本質的に有する「剛直性」を打ち消し「構造的柔軟性」を取り入れるべく、X字型分子が形成する弱い分子間相互作用に着目した。その結果、4-ピリジルインダンジオン二量体 (**4PID**) が種々の溶媒分子を「認識」し、その極性に応じ選択的に OPEN または CLOSE 構造を構築することを見いだした

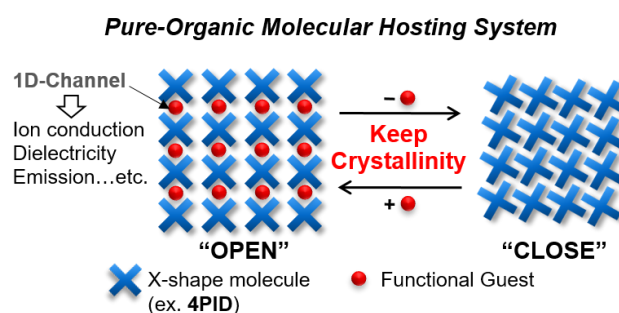


Figure 2. Reversible guest releasing/trapping system composed of three-dimensional X-shape dimer **4PID**.

(Figure 2)。更にこの CLOSE・OPEN 構造は、劇的な構造変化を伴うにも関わらず結晶状態を保ったままゲスト分子の吸脱着により可逆に変化することが可能である。分子性結晶においてこうした例は非常に珍しい。さらに CLOSE 結晶は加熱することで結晶性を保ちながら色・外形を変化させることがわかっている。これらはまさに外部刺激を与えることで分子構造変換を誘起し、集合構造や内包分子を柔軟に変化させることで多種多様な機能を示す「軟らかい分子結晶材料」の出発点となる成果である。さらに最近では、ピリミジル基への置換をはじめとする種々の誘導体を合成することにより、置換基が結晶構造およびそのゲスト取り込み能に対し与える影響を明らかにしつつある。特にピリミジル基を導入した分子については、**4PID** と同様の OPEN 構造を構築するとともに、より多様な分子の取り込みや、外部刺激添加による段階的な結晶構造制御も可能となっており、これらの性質を利用した機能発現に向けての試みも併せて紹介したい。

[1] a) H. Toda, Y. Yakiyama, Y. Shoji, F. Ishiwari, T. Fukushima, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1368. b) Y. Yakiyama, T. Hasegawa, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 18099.

[2] a) *Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9687. b) 「インダンジオン二量体の結晶多形間における分子の取込/脱離に基づく可逆な構造変化」 Division Topics (有機結晶ディビジョン), 化学と工業, **2021**, vol.74-1.

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

[S01-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Masato Ito, Izumi Imai

Sun. Mar 21, 2021 1:00 PM - 2:30 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-3pm-01] Contribution to Chemistry Education through Development of Teaching Materials for Junior High School Chemistry Experiments and Application to Teacher Training

○Takuya Miyauchi¹ (1. Tokyo Gakugei University)

1:00 PM - 1:30 PM

[S01-3pm-02] Human Resource Development by Holding Workshops Named “SCN Miyagi”

○Atsuhito Kubota¹ (1. Sendai Seiryō Secondary School)

1:30 PM - 2:00 PM

[S01-3pm-03] Development of Young Research Leaders Responsible for the Next Generation

○Keiji Maruoka¹ (1. Kyoto University)

2:00 PM - 2:30 PM

中学校化学実験教材の開発と教員養成での活用

(東京学芸大学) ○宮内卓也

Development of Teaching Materials for Junior High School Chemistry Experiments and Application to Teacher Training

(Tokyo Gakugei University) ○Takuya Miyauchi

Chemistry experiment teaching materials must attract students' interest, maintain safe operations, and be easy to understand. Thus far, we have continued to develop, practice, and revise teaching materials for chemistry experiments that are assumed to be conducted in junior high school classes. Furthermore, to nurture practical leadership in the teacher training field of chemistry, it is necessary to intentionally provide opportunities to observe and perform experiments in the classroom, while being aware of the position of the teacher as an instructor. Therefore, in cooperation with the teachers of the university-affiliated schools, we set up a course wherein one can observe chemistry experiments performed in junior high and high schools from the standpoint of an instructor, and put these experiences into practice.

Keywords : Chemical Education, Junior High School, Development of Teaching Materials, Teacher Training

1. 化学実験教材の開発

中学校教員在職時から現在に至るまで、中学校の授業で行うことを想定した化学実験教材の開発・実践・改訂を継続的に進めている。その教材については、従来のものより生徒の興味を惹き、操作が安全で、事象がわかりやすい教材であることが大切であると考えている。

教員養成の場ではもちろん、学校現場の教員を対象とした研修の場においてもさまざまな開発教材を紹介したり、化学と教育誌等を通して事例を報告したりするなど、その普及に努めている。

2. 日本化学会各種委員会等における活動

これまで、実験教室等を通じた科学の啓発活動等に参加してきた。例えば、「夢・化学-21」委員会主催の「なぜなに？かがく実験教室」では、実験の講師として、小学生に向けた化学実験の普及活動を行った。また、日本化学会関東支部主催の実験教室では、実験の講師として、小学生や社会人に向けた化学実験の普及活動を行ってきた。

中・高等学校化学の関係では、先に書いた内容と重複するが、化教誌編集委員会実験の広場小委員会の委員として化学実験教材の開発・普及に努めている。

化学教育フォーラムでは、中学校の化学教育を担当する実践者の立場から粒子概念の育成について「粒子概念の育成を柱とした新しい教育課程～中学校における実践を中心に～」と題する講演を行い、中学校教育における微視的な見方、考え方に関わる指導のあり方についての提言を行った。

現在は日本化学会普及・交流委員会化学教育フォーラム企画小委員会委員として、企画する側の立場となった。

3. 実践的指導力の育成のための取り組み

中学校教員在職時より授業づくりに関する研究を進めるとともに、その成果をもとに、多くの教育実習生の指導にあたってきた。現職教員の研修に関しても、都道府県や市町村主催の授業研究会、実技研修会、各地の校内研究会の研究協議会等の講師を務め、授業づくりに関わる指導、助言を行ってきた。このような活動を通し、主に化学領域について実践的な指導力向上、化学実験を通した授業づくりのあり方の普及に努めてきた。

4. 教員養成での化学実験教材の取り組み

観察・実験に関わる実践的指導力を育成するためには、指導者の立場を意識しながら、現場で行われている観察・実験を経験する場を意図的に設けることが必要であると考えている。そこで、観察、実験の経験が十分ではない学生が多いことを踏まえ、附属学校の教員と連携し、東京学芸大学で課外の講座を開設した。指導者の立場から中学校、高等学校の化学実験を経験する機会をつくり、その機会が有効であることを示した。さらに、教育実習に向かう直前の学生のうち希望者を対象に、実習で実践予定の観察、実験を準備する場を学内の実験室に設け、こうした取り組みによって教育実習における授業実践がより実効性のあるものになることを示した。

学部の授業では、主に化学領域の教育法を担当し、講義室でも安全に実験を行うことができるスモールスケールの化学実験教材を開発し、化学実験を取り入れた授業づくりを取り上げている。

教職大学院においては、「実験を通した探究的な活動」について、大学院生の具体的な構想の提案をもとに、教員と学生相互に検討を行う授業実践を行っている。

5. 公的な委員等の活動

国立教育政策研究所の教育課程実施状況調査において、調査問題の作成、調査結果の分析に関わった。また、文部科学省学習指導要領について、理科の作成協力者として関わり、中学校学習指導要領解説理科編を通して、学習指導要領のもとでどのような授業を実現したらよいか、その方向性を示す作業に加わってきた。また、学習指導要領に続く評価のあり方についても調査分析する国立教育政策研究所の委員として関わってきた。検定教科書の執筆にも長く携わっており、化学領域を中心に、これまでの教育活動、実践研究をこれらの活動に反映できるよう努めた。

6. 思考力、判断力、表現力の育成に関する取り組み

附属中学校在職時より科学的な思考力、表現力の育成の重要性を意識し、生徒が実験レポートの結果と考察を記述する力を育成するための定型文を用いた指導について、研究会に加わりながら研究を進め、主に中学校理科（化学領域）の実験レポートにおいて、定型文を用いた指導を積み重ねてきた。その結果、中学校の実験レポートの指導においても、生徒が実験の結果と考察を的確に書けるようになること、生徒がそのことを認識し、満足していることを明らかにしてきた。

ワークショップ「SCN 宮城」による人材育成

(仙台市立仙台青陵中等教育学校) ○ 窪田篤人

Human Resource Development by Holding Workshops Named “SCN Miyagi”
(Sendai Seiryō Secondary School) ○Atsuhito KUBOTA

I held the workshop (SCN Miyagi) of the experiment. At SCN Miyagi, we taught each other about the method of the experiment. We also exchanged our opinions about how to instruct students' researches. As a result, the research and leadership skills of the participants improved. The young teacher who participated in the workshop presented his research at the national convention, which appeared on The Bulletin of Research published by Japan Society of Physics and Chemistry Education. Workshop participants also have improved the research quality of their club students. This can be confirmed as an increase in the number of prizes won at the national competitions.

Keywords : Workshop , Human resource development , Experiment

2009 年 2 月から実験ワークショップ「SCN 宮城」を開催しています。SCN 宮城では、化学実験の準備から片付けまでを体験してもらっていますが、各回のテーマは参加者が相互に得意とする実験を持ち寄っています。実験の準備をする方が中心となってワークショップを実施しますが、他の参加者も指導経験があるテーマのこともあります。参加者が一方的に聞くのではなく、細かな実験操作の手順について参加者同士で意見交換をすることで、授業に於いてなんとなく行っていた指導についての理解が深まります。相互に教え合うという点で、一般的な研修会とは異なっています。

また 1 年間の授業の中で、何をどのように教えるのかなど、直接的な実験指導以外についても SCN 宮城に参加することによって考えることになります。例えば「中和滴定」実験であっても、1 コマの生徒実験の中で何を重視するのかが教員によって異なり、その違いが実験プリントに現れていました。

ワークショップでは実験操作や授業展開だけでなく、各教員が顧問をしている部活動の研究についても意見交換をしています。その結果、SCN 宮城に参加している教員が顧問をしている、それぞれの部活動の研究発表が、日本学生科学賞や JSEC で全国入賞をするようになりました。1979 年～2008 年の 30 年間での全国入賞が 8 題なのに対して、2009 年からの 10 年間で 12 題の研究発表が全国入賞しています。このことから SCN 宮城は、ワークショップに参加した教員を通して、各高校の生徒を育てることに対して大きな役割を果たしたと考えています。

さらに、SCN 宮城で実施した実験を更に改良して、全国理科教育大会などで発表をしています。これは我々熟年教員が発表するだけではありません。ワークショップで実施した実験を、若手教員が改良をして発表しています。このようにして若手教員を育てることをしています。

次世代を担うリーダー型若手研究者の育成

(京大院薬) 丸岡啓二

Development of Young Research Leaders Responsible for the Next Generation (*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University*) Keiji Maruoka

In 2010, the lecturer launched a conceptually new academia-oriented "Otsu Conference" with the aim of fostering young leader-type researchers who will lead the next generation. The number of 1st~10th fellows has reached about 160, and more than half are active in academia as assistant professors, lecturers and associate professors. In 2015, five years later, the company version of the Otsu Conference, "Noyori Forum Young Researcher Training School" was established with the aim of developing leader-type corporate researchers who will lead the next generation. The details on these subjects will be described in this lecture.

Keywords : Young Research Leader; Academia; Otsu Conference; Noyori Forum; Next Generation

演者は次世代を担うリーダー型若手研究者の育成を目指し、概念的に新しいアカデミア指向の「大津会議」を2010年に立ち上げた。参加者は、主に全国の有機合成化学及びその関連分野の日本学術振興会特別研究員（DC 或いは PD）の中から推薦を受け、書面選考により毎年16名を選んでいる。参加者の国際性を身につけるため、各自の研究や今後の研究提案の発表や質疑は全て英語で行っている。この大津会議では組織委員等による研究哲学の薫陶を受け、同世代との交流を通じて広い視野のもとで画期的なビジョンを創造する力、専門領域を超えダイナミックに研究を展開する力を養うことを期待している。大津会議修了者は「大津会議フェロー」として、将来、国際社会に通用する卓越した研究者へと飛躍し、日本の科学技術の発展、国際競争力の向上に貢献することが求められている。既に10回の開催を終え、大津会議フェローとしての第1~10期生はほぼ160名に達し、そのうちの半数以上が助教、講師や准教授としてアカデミアで活躍しており、日本の学界の一大勢力になっている。

さらに演者は、産学、産産連携の勉強会としての「野依フォーラム」の世話人代表を務めている関係から、2015年には化学・製薬企業、約20社を有する「野依フォーラム」で大津会議の企業版である「若手育成塾」の設立を企画し、「大津会議」のノウハウを活かして「野依フォーラム若手育成塾」を始めることによって、次世代を担うリーダー型企業研究者の育成を目指している。本講演では、これらの詳細について述べる。

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

[S02-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Toshiki Mutai, Takahiro Tsuchiya

Sun. Mar 21, 2021 4:10 PM - 6:30 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-3vn-01] Construction of Molecular Spaces based on *syn*-Substituted Triptycenes

○Takayuki Iwata¹ (1. IMCE, Kyushu Univ.)

4:10 PM - 4:40 PM

[S02-3vn-02] Development of Porphyrin Sensitizers and Evaluation of Photovoltaic Performances of the Dye-Sensitized Solar Cells

○Tomohiro Higashino¹ (1. Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University)

4:40 PM - 5:10 PM

[S02-3vn-03] Syntheses and Properties of Open-Shell π -Conjugated Molecules

○Takashi KUBO¹ (1. Osaka University)

5:10 PM - 6:00 PM

[S02-3vn-04] Development of supramolecular bearings with ultralow friction at curved- π interfaces

○Taisuke Matsuno¹ (1. The Univ. of Tokyo)

6:00 PM - 6:30 PM

syn 置換トリプチセンを基盤とした分子空間の創出

(九大先導研) ○岩田 隆幸

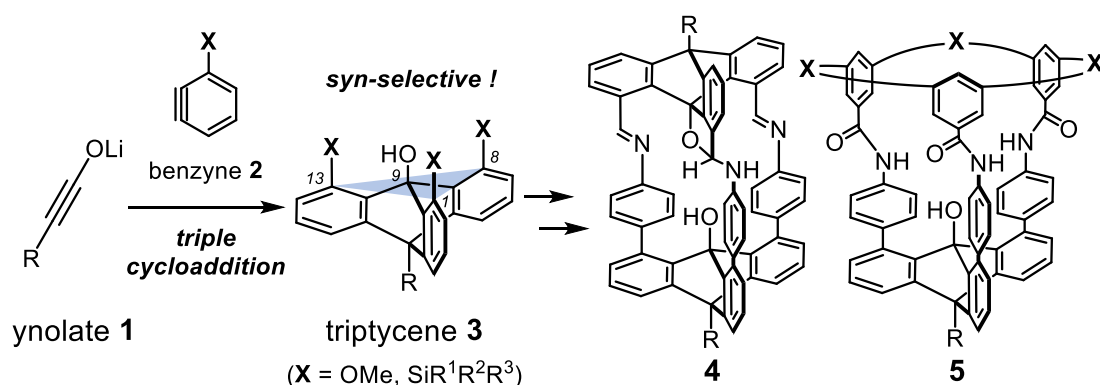
Construction of Molecular Spaces based on *syn*-Substituted Triptycenes (*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Takayuki Iwata

1,8,9,13-Positions of triptycenes, which are propeller-shaped molecules with fixed three aromatic rings, are located on the same plane, and functionalization of these positions leads to construction of “molecular space” surrounded by the substituents. In this research, a regioselective method for synthesis of *syn*(1,8,9,13)-substituted triptycenes was developed using ynolate-aryne triple cycloaddition reaction. Moreover, based on this method, the molecular spaces were constructed on the triptycenes.

Keywords : triptycene; molecular space; ynolate; aryne

トリプチセンは 3 つのベンゼン環が縮環したプロペラ型分子である。本分子の 1,8,13 位は橋頭位 9 位とともに同一平面上に存在し、これら位置の置換基は、この平面に垂直かつ互いに等間隔に位置することで、その間に分子空間を作る。本研究では、発表者らが最近見出したイラノートとベンザインの 3 連続環化付加反応¹を利用した *syn*(1,8,9,13)置換トリプチセンの合成と、それを基盤とした分子空間の創出について検討した。

イラノート **1** に対して、種々の置換ベンザイン **2** を作用させた結果、3-メトキシおよび 3-シリルベンザインを用いると、位置選択的に *syn* 置換トリプチセン **3** が得られることを見出した^{1,2}。さらに、シリル基を足掛かりとした変換反応により、内部に分子空間を有するカゴ型トリプチセン **4**、および、環状構造をもつトリプチセン **5** の合成に成功した。また、キラルな分子空間をもつトリプチセンの合成にも成功したので、あわせて紹介する。



1) Umezu, S.; Gomes, G. P.; Yoshinaga, T.; Sakae, M.; Matsumoto, K.; Iwata, T.; Alabugin, I.; Shindo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1298. 2) Yoshinaga, T.; Fujiwara, T.; Iwata, T.; Shindo, M. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 13855.

ポルフィリン色素の精密設計による分子構造と色素増感太陽電池性能の相関解明

(京大院工) ○東野 智洋

Development of Porphyrin Sensitizers and Evaluation of Photovoltaic Performances of the Dye-Sensitized Solar Cells (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Tomohiro Higashino

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted considerable attention due to their potential advantages in terms of power conversion efficiency, production cost, design flexibility, and indoor use. Because the photovoltaic performance of DSSCs strongly depends on sensitizers, we have designed and synthesized various porphyrin sensitizers and evaluated their structure-property relationships on the photovoltaic performances of DSSCs. We succeeded in enhancement of long-term durability with tropolone and hydroxamic acid anchoring groups, and high power conversion efficiencies with fused porphyrins as well as porphyrin dimers.

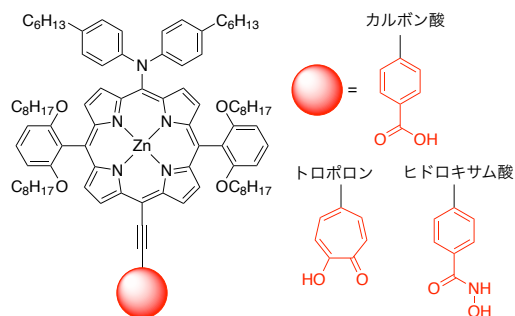
Keywords : *Porphyrin; Dye-sensitized Solar Cells; Sensitizer; Anchoring Group; Energy Conversion*

有機太陽電池の中でも色素増感太陽電池は作製が簡便でありながら、高いエネルギー変換効率を実現できることや、散乱光・室内照明等の微弱光でも発電効率が高いといった理由から、盛んに研究が進められている。色素増感太陽電池の光電変換特性の発現には有機色素が主な役割を果たしており、ポルフィリンの周辺部にドナー及びアクセプターを導入した Push-Pull 型ポルフィリン色素で高いエネルギー変換効率が達成されてきた。一方で我々は、ポルフィリンの設計多様性を活用し、これまでにない置換基導入や共役系拡張を鍵とした独自の分子設計を開拓することで、ポルフィリン色素の分子構造と色素増感太陽電池性能の相関解明を進め、太陽電池セル耐久性・太陽電池性能の向上を実現しただけでなく、可視・近赤外光を利用できるポルフィリン色素の設計・合成法を確立してきた。

1. 色素の吸着基が太陽電池性能とセル耐久性に与える影響の解明

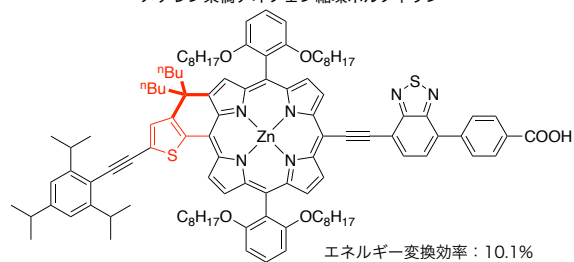
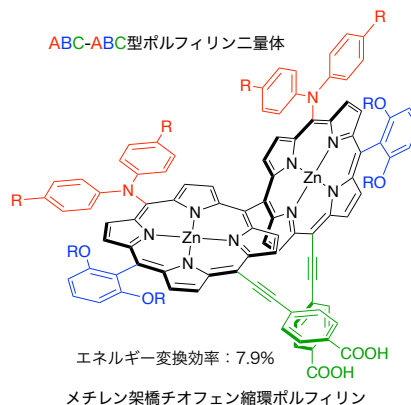
増感色素の吸着基は、色素を酸化チタン表面に固定するだけでなく、太陽電池性能やセル耐久性においても重要な役割を果たしている。吸着基にはカルボン酸が広く用いられているが、カルボン酸は酸化チタン表面から脱着しやすく、太陽電池セルの耐久性を下げの一因となっている。そこで我々はカルボン酸よりも強く酸化チタンに吸着可能な官能基に着目し、これらを吸着基として用いたポルフィリン色素を設計することで、実際に酸化チタン表面からの脱着が抑制され、セル耐久性が向上することを明らかにした¹⁻⁴⁾。その中でも、トロポロンを吸着基として用いた色素をヨウ素レドックス対と組み合わせて太陽電池性能を評価したところ、セル耐久性が向上するだけでなく、カルボン酸を吸着基として用いた色素とほぼ同等の太陽電池性能を達成した¹⁾。しかしコバルト錯体レドックス対と組み合わせると、トロポロン部位がコバルトイオンと錯体を形成してしまい、太陽電池性能が著しく低下してしまうことがわかつ

た。その一方、トロポロンよりも配位力の弱いヒドロキサム酸を吸着基として用いた色素では、コバルトイオンとの錯体を形成することなく、太陽電池性能の低下を防ぐことに成功し、ヒドロキサム酸を吸着基として用いることで、コバルト錯体レドックス対を用いた場合でもセル耐久性の向上が可能であることを見出した³⁾。



2. 可視・近赤外光を効率良く利用可能なポルフィリン色素の設計・合成法の確立

典型的なポルフィリン誘導体は Soret 帯 (420 nm 付近) および Q 帯 (500–600 nm) でのモル吸光係数が大きいものの、それ以外の波長領域での吸収が非常に弱く、特に近赤外領域には吸収を持たない。色素増感太陽電池性能の向上を達成するためには、ポルフィリン色素の光吸収特性を改善し、可視・近赤外光を効率良く利用することが必要である。そこで我々は、可視・近赤外光を効率良く利用可能なポルフィリン色素を設計し、実際に合成するための手法を確立した⁵⁻⁹⁾。その中でも、ABC-ABC 型メゾ-メゾ結合ポルフィリン二量体の一般的合成法を初めて確立し、Push-Pull 構造を実現することで 7.9% のエネルギー変換効率を実現した⁸⁾。さらに、メチレン架橋してチオフェン環を縮環させたポルフィリン色素の合成法を開発することで、縮環による共役系の拡張と同時に、メチレン炭素上の置換基による会合の抑制を実現し、縮環ポルフィリンとして世界最高のエネルギー変換効率を達成した⁹⁾。



- 1) T. Higashino, Y. Fujimori, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Ito, H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9052.
- 2) T. Higashino, S. Nimura, K. Sugiura, Y. Kurumisawa, Y. Tsuji, H. Imahori, *ACS Omega* **2017**, *2*, 6958.
- 3) T. Higashino, Y. Kurumisawa, N. Cai, Y. Fujimori, Y. Tsuji, S. Nimura, D. M. Packwood, J. Park, H. Imahori, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3347.
- 4) T. Higashino, H. Iiyama, Y. Kurumisawa, H. Imahori, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2689.
- 5) T. Higashino, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Nimura, S. Ito, H. Imahori, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1126.
- 6) T. Higashino, K. Sugiura, Y. Tsuji, S. Nimura, S. Ito, H. Imahori, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1126.
- 7) T. Higashino, Y. Kurumisawa, S. Nimura, H. Iiyama, H. Imahori, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2537.
- 8) T. Higashino, Y. Kurumisawa, H. Iiyama, H. Imahori, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 538.
- 9) Y. Kurumisawa, T. Higashino, S. Nimura, Y. Tsuji, H. Iiyama, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9910.

Syntheses and Properties of Open-Shell π -Conjugated Molecules

(Graduate School of Science, Osaka University) ○Takashi Kubo

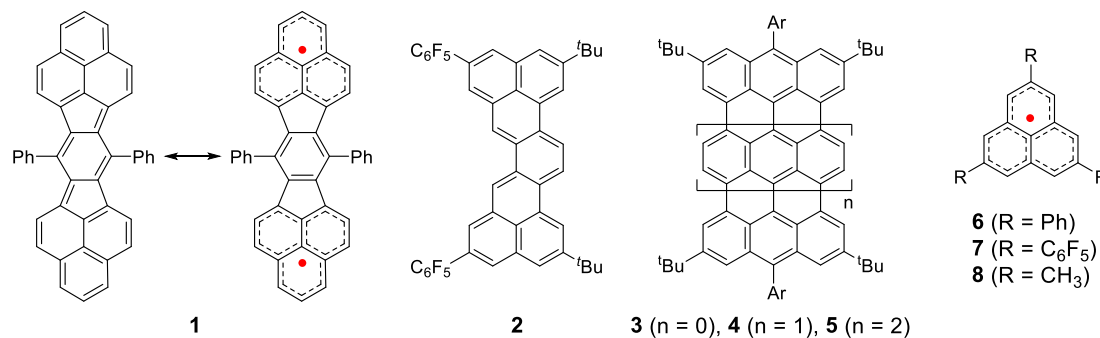
Keywords: Open-shell Electronic Structure; Organic Radical Species; Singlet Biradicals; Graphene Nanoribbons; Dimerization Mode of Radicals

Organic compounds with an open-shell electronic structure, in which unpaired electrons remain in the molecule, are called organic radical species, and have attracted much attention in recent years due to their high reactivity and unique physical and functional properties. This lecture presents our recent studies on the investigation of the properties of organic radical species through a structural organic chemistry approach to synthesize molecules with new frameworks.^{1,2} In particular, the lecture focuses on (1) elucidation of the electronic structure of singlet biradicals and exploration of the properties characterized by the unique electronic structure, (2) molecular interpretation of the strange magnetic state of graphene nanoribbons, and (3) elucidation of the new aggregation mode of organic radical species.

Studies on singlet biradicals. Singlet biradical compounds, as represented by *p*-quinodimethane and *o*-quinodimethane, are usually reactive species. However, by delocalizing the unpaired electrons appearing in the resonant structural formula, singlet biradicals become stable so that we can handle in air without special care. Thanks to its high stability, a variety of measurements could be performed, and unique properties such as a small HOMO-LUMO gap, NMR signal broadening, appearance of triplet ESR signals, thermally activated magnetic properties, and two-electron excitation absorption were revealed by our recent studies. Later studies on various singlet biradical compounds have revealed that these phenomena are common properties of singlet biradicals. We also found that **1** gives a stacked one-dimensional chain with an unusually short interplanar distance of 3.137 Å in the crystal. Spectroscopic measurements and quantum chemical calculations revealed that the electronic structure of the one-dimensional chain of **1** can be described as a resonant state of intra- and inter-molecular unpaired electron interactions.³ Another remarkable result was obtained with *o*-quinoidal singlet biradical **2**, which rapidly dimerized in a manner of $[4\pi+4\pi]$ cycloaddition in solution state at room temperature in the dark. On the other hand, **2** also afforded stereoselective $[4\pi+2\pi]$ cycloadducts with fumaronitrile in a room temperature solution in the dark.⁴ These results demonstrate the dual nature of closed-shell and open-shell electronic structures of singlet biradical species.

Studies on the magnetic state of polycyclic aromatic hydrocarbons. When graphene is cut into arbitrary shapes, two types of end structures appear: zigzag and armchair edges. Curiously, it is known that unpaired electrons are localized only at the zigzag edge, producing a magnetic moment. By synthesizing model compounds with zigzag and armchair edges, and using X-ray structural analysis, spectroscopic measurements, and quantum chemical calculations, we have elucidated the origin of the unique magnetic property. The model compounds **3–5** were prepared by a multi-step synthesis and isolated as

Studies on new aggregation mode of organic radical species. Many radical species form σ -bonds between molecules in solution or solid states, giving rise to closed-shell dimers (σ -dimers). On the other hand, some radical species do not form σ -bonds but rather form an electron pair in the form of overlapping π -planes (π -dimers). Because the electron pair in π -dimers are not so tightly bound, they are in a special electronic state that combines the properties of σ -dimers and radical monomers. We have prepared triphenyl (**6**),⁷ tris(perfluorophenyl) (**7**), and trimethyl (**8**)⁸ derivatives of the phenalenyl radical by stepwise syntheses and determined crystal structures by single-crystal X-ray analysis. The analysis showed that **6** forms a π -dimer in a staggered stacking with a very short π - π separation distance of 3.017(2) Å at 100 K, whereas **7**, which has more bulky substituents than **6**, gives a σ -dimer with a C-C single bond length of 1.636(7) Å at room temperature. Interestingly, the methyl derivative **8** afforded both σ - and π -dimer in the solid state. Quantum chemical calculations show that the σ - and π -dimers of the phenalenyl radicals are almost equal in energy, and the dimerization mode is dominated by the electronic factors of the substituents.



- 1) T. Kubo, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 111–122 (highlight review). 2) T. Kubo, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 218–232. 3) T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564–6568. 4) K. Sahara, M. Abe, H. Zipse, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5408–5418. 5) A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021–11023. 6) A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430–1437. 7) Z. Mou, K. Uchida, T. Kubo, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18009–18022. 8) K. Uchida, Z. Mou, M. Kertesz, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665–4672.

Development of Supramolecular Bearings with Ultralow Friction at Curved- π Interfaces

(¹Department of Chemistry, The University of Tokyo) ○Taisuke Matsuno¹

Keywords: Carbon Nanotubes, Fullerene, Corannulene, Association, Molecular Machines

Dynamic motions of molecules in the solid state hold promise for connecting molecular behaviors with properties of bulk materials. However, controlling molecular motions in solid is a challenging task due to the presence of severe friction between neighboring molecules. We have recently developed a series of unique dynamic supramolecular complexes called "molecular bearings". Molecular bearings consist of a finite carbon nanotube molecule, [4]cyclo-2,8-chrysenylene ([4]CC, Figure 1),¹ and guest rotors bound in a cylindrical pore. Molecular bearings are characterized by a set of seemingly contradictory thermodynamic and kinetic properties: a tight binding and weak restriction that allows free motion of guests in a host molecule.

1. Fullerene rotors: "ball-in-tube" molecular bearings

The first example of the molecular bearing is the "ball-in-tube" bearing constructed from [4]CC and fullerenes (C_{60} , C_{70} , etc.). [4]CC strongly bind fullerene guests by van der Waals interactions. Despite the tight binding, encapsulated fullerenes rotate smoothly. The rotational dynamics of C_{60} in solid was analyzed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. The analyses of spectral line-shape and spin-lattice relaxation time revealed the extremely fast rotation of C_{60} with the frequency of 213 GHz at 335 K. According to the analysis method called " χ -test", the rotation of C_{60} in solid was found to be in the non-Brownian "inertial" regime. This observation shows the uniqueness of the curved- π interfaces that realize the ultralow friction.²

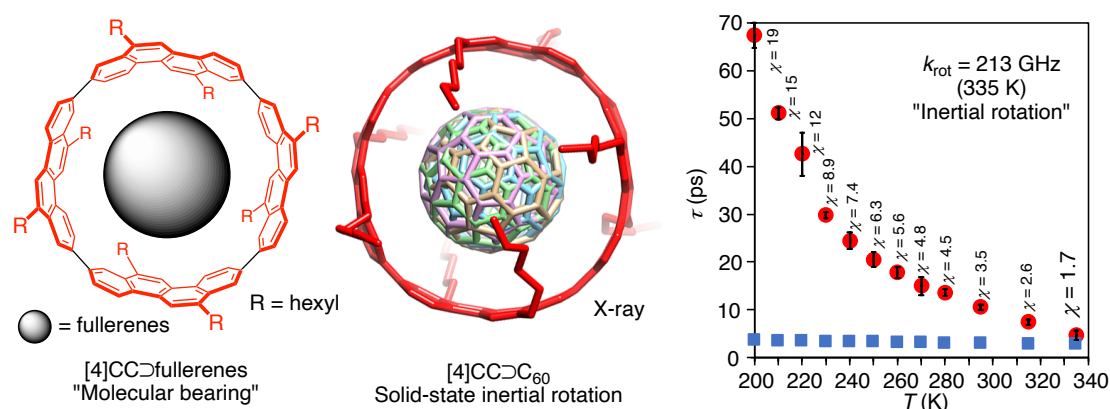


Figure 1. Structures of molecular bearings composed of cylindrical hydrocarbon [4]CC and C_{60} rotors. Temperature-dependent rotational correlation time τ indicates the solid-state inertial rotation at 330 K.

The solid-state dynamics can be controlled by changing the shape of rotors. When the ellipsoidal C_{70} rotor is employed, the solid-state motion is restricted to the single-axis rotation. By the Eyring analysis of temperature-dependent dynamics, the restriction is found to be originated from the entropic barrier of the rotation (Figure 2).³

2. Polycyclic aromatic rotors: "bowl-in-tube" molecular bearing

The other series of molecular bearing is "bowl-in-tube" bearings consist of [4]CC and aromatic hydrocarbons. The bowl-shaped corannulene (COR) formed the molecular bearing solely by 10 CH- π hydrogen bonds. The single-axis rotation of bowl-shaped rotors was revealed by solid-state 2H NMR spectroscopy (Figure 3).⁴ When the oval-shaped pyrene is encapsulated in [4]CC, driven by the same number (10) of CH- π hydrogen bonds, the guest does not rotate in the solid state.⁵ This indicates that very minute structural differences largely affect the solid-state dynamics. These unique dynamic supramolecular systems provided new design principles of the solid-state molecular machinery with smooth curved- π interfaces.

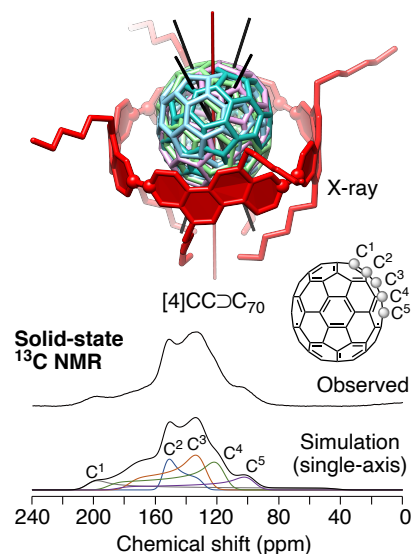


Figure 2. Molecular bearing possessing ellipsoidal rotor C_{70} .

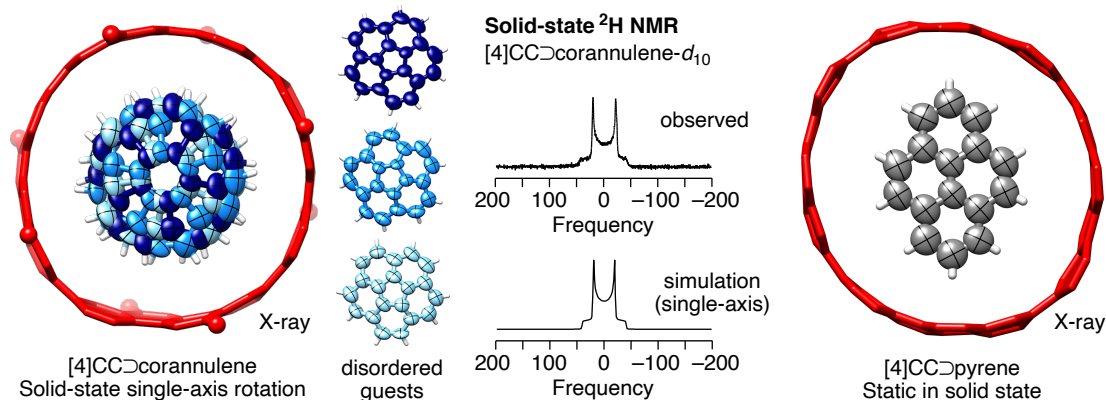


Figure 3. Molecular bearings possessing polycyclic aromatic hydrocarbon.

1) S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 492. 2) T. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1907. 3) T. Matsuno, Y. Nakai, Y. Maniwa, M. Someya, S. Sato, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 273. 4) T. Matsuno, M. Fujita, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3779. 5) T. Matsuno, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12170.

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

[S01-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Akihiro Morita, Ken-ichi Iimura

Sun. Mar 21, 2021 4:10 PM - 5:30 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-3vn-01] Design of Functional Polymer Vesicles Based on Thermoresponsive Polymers

○Tomoki Nishimura¹ (1. Kyoto university)

4:10 PM - 4:40 PM

[S01-3vn-02] Studies of chemical reactions and their applications in supercritical water

○Tadafumi Adschiri¹ (1. Tohoku.Univ.)

4:40 PM - 5:30 PM

温度応答性高分子を基盤とした機能性ベシクルの創製

(信州大繊維) ○西村 智貴

Design of Functional Polymer Vesicles Based on Thermoresponsive Polymers (*Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*)

○Tomoki Nishimura

Phospholipids, synthetic lipids, and amphiphilic polymers self-assemble into vesicles. Compared to the vesicles based on low molecular weight lipids, polymeric vesicles have superior mechanical strength. They also have an inner aqueous phase and can function as enzymatic reactors when enzymes are encapsulated in the inner aqueous phase. Therefore, they have been attracted attention for biomaterials such as nano/microreactors, carriers for drug delivery systems (DDS), and artificial organelle cell models. However, the bilayers of polymer vesicles are thicker than those of phospholipid liposomes and thus have extremely low molecular permeability, making it difficult to supply molecules from the external environment. Besides, it is difficult to control the size of the vesicles. This presentation will introduce our efforts to develop molecular permeable polymer vesicles and size-tunable vesicles, the functions of the vesicles, and applications as biomaterials.

Keywords : *Polymer vesicles; thermoresponsive polymers; block copolymers; graft copolymers; self-assembly*

天然のリン脂質、人工合成脂質や両親媒性高分子は、水中で自己組織化することによりベシクルを形成する。特に高分子ベシクルは、低分子からなるベシクルに比べ、力学的強度に優れ、多彩な官能基を容易に導入できるため、様々な機能を持つベシクルを創出できることが特徴である。また、高分子ベシクルも内水相を持つため、ベシクルの内水相空間に酵素を封入すれば、酵素反応場として機能する。そのため、ナノ・マイクロリアクターやドラッグデリバリーシステム(DDS)におけるキャリア、さらには人工オルガネラ・細胞モデルとして応用研究が進められている。

一方で、高分子ベシクルの二分子膜は、リン脂質リポソームに比べ厚いため、極めて分子透過性が低く、外部環境からの分子の供給が困難である。また、リン脂質リポソームと同様に、サイズ制御が困難であるといった技術的課題も残されている。

本発表では、これらの課題解決に向けた高分子ベシクルの開発および、その機能とバイオ材料としての応用に関して紹介する。

1. 分子透過性を有する高分子ベシクルの設計とその材料応用

一般に高分子ベシクルは、分子透過能が低く、膜内外で分子のやり取りができない。そのような背景のもと、我々は、親水性ブロックとして Maltopentaose、疎水性ブロックとして温度応答性高分子である poly(propylene oxide) (PPO)からなる両親媒性ポリマーを新たに合成した (Fig. 1)。このポリマーは、水溶液中で1層の二分子膜ベシクルを形成し、特に、分子量 5000 以下の水溶性低分子化合物を透過させるが、酵素などの高分子は内水相に保持するユニークな性質を持つことを見出した¹⁾²⁾。こ

のような分子透過能により、これらの高分子ベシクルは、基質を外部から供給可能な酵素反応場として機能すること、さらに、担がんマウスの腫瘍局所で抗がん剤のプロドラッグを変換し、抗腫瘍効果をもたらす医用反応場(DDS ナノファクトリー)³⁾として機能すること(Fig. 1 右図)や、人工分子チャネルとして機能すること⁴⁾を見出した。

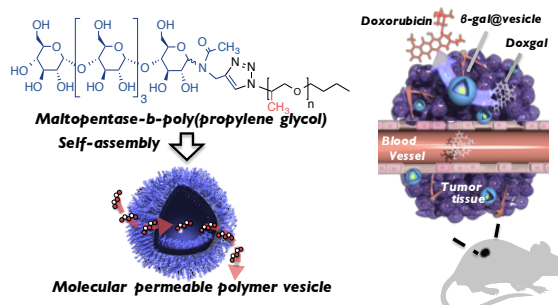


Fig. 1 分子透過性高分子ベシクルを形成する高分子の化学構造式と生体内でプロドラッグ変換を行う酵素内包ベシクルの模式図

2. グラフトポリマーを基盤としたサイズ制御可能な高分子ベシクルの設計

タンパク質の折り畳みは、ポリペプチドの一次構造に基づいており、一義的なサイズ・形態のタンパク質を形成する。このような鎖状高分子の自己組織的フォールディングにより、望みのサイズ・形態の分子集合体を構築させることは、人工系ではまだ十分確立されていない。

我々は、親水性多糖の Pullulan に、PPO をグラフトさせたポリマーを新たに設計し、その水中でのフォールディング挙動を調べた。その結果、このポリマーは水溶液中で二分子膜ベシクルを形成する事や、温度応答に伴って、可逆的に 1 本鎖状態から元のサイズ・膜の厚みを持つベシクル構造を形成することを見出した。さらに、ポリマー濃度に依存して形成するベシクルのサイズが増大し、40~80 nm の範囲で自在にサイズの制御が可能であることを見いだした(Fig. 2)⁵⁾。

本発表では、以上のような分子透過性高分子ベシクルや、自在サイズ制御可能な高分子ベシクルの設計や機能、その材料応用に関して紹介する。

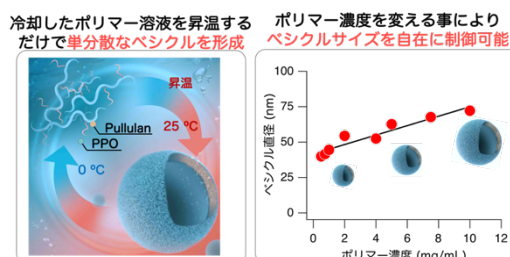


Fig. 2 温度応答に伴うグラフトポリマーの可逆的ベシクル形成の模式図とベシクルサイズのポリマー濃度依存性

- 1) Bio-transporting self-assembled nanofactories by polymer vesicles with molecular permeability for enzyme prodrug cancer therapy. T. Nishimura, Y. Sasaki, K. Akiyoshi, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1702406.
- 2) Determining the Hydration in the Hydrophobic Layer of Permeable Polymer Vesicles by Neutron Scattering. T. Nishimura, L. de Campo, H. Iwase, K. Akiyoshi, *Macromolecules*. **2020**, 53, 7546.
- 3) Biotransporting biocatalytic reactors toward therapeutic nanofactories. T. Nishimura, K. Akiyoshi, *Adv. Sci.*, **2018**, 1800801.
- 4) Substrate-sorting nanoreactors based on permeable peptide polymer vesicles and hybrid liposomes with synthetic macromolecular channels. T. Nishimura, S. Hirose, Y. Sasaki, K. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 154.
- 5) Thermoresponsive polysaccharide graft polymer vesicles with tunable size and structural memory. T. Nishimura, S. Shishi, Y. Sasaki, K. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 11784.

超臨界水反応に関する研究

Studies of chemical reactions and their applications in supercritical water

阿尻 雅文

(Tadafumi Adschiri)

東北大学 材料科学高等研究所 (WPI-AIMR)

著者は、30 年以上前から、当時、抽出・分離に利用されていた超臨界流体利用技術を、反応場としての利用へと展開し、新たな研究・技術分野を開拓してきた。特に超臨界水反応に関する研究の成果は、基礎研究のみならず、世界初の超臨界ケミカルリサイクル（有機反応）やナノ粒子連続合成（無機反応）技術の創製・実用化に結び付いている。最近では、これらの有機反応、無機反応を同一反応場で生じさせることで、従来にないナノ材料創製と新機能発現に関する研究に取り組んでいる。

1 超臨界水反応プロセス開発と速度論

超臨界水中での反応は、臨界点近傍での流体物性の大きな変化のため、平衡も速度も大きく変化する。この臨界点近傍での特異な反応（臨界異常）の機構を解明するためには、温度・圧力・反応時間を同時に精密に制御できる反応プロセスが必要である。従来の高温高压反応器（オートクレーブ）を用いていたのでは、そのような検討・解析は不可能であった。それに対し、著者は、反応液を超臨界水と急速に混合・昇温させるフロー系精密反応プロセスを設計し、反応部の流体滞在時間をミリ秒オーダーで、また反応器内温度分布を 1 K 以下、圧力を 0.1 MPa 以下の精度で制御できるようにした。これにより超臨界反応を速度論的に評価・解析できるようになり、超臨界反応を「臨界異常」を含め、気相反応論と溶液論（溶媒効果）を結びつけて説明できることを示した。このフロー系反応プロセスは、実用プロセスでも使われているだけでなく、基礎研究においても超臨界以外の化学研究も含め広く活用されている。

2 有機修飾ナノ粒子創成とその応用展開

超臨界水中では水と油が任意の割合で均一相を形成し、また「無機反応」も「有機反応」も進行する。この特徴的反應場に着目し、両反応を同時に進行させる研究を進めた。その結果、超臨界水反応中、無機ナノ粒子表面と有機分子間に化学結合が形成されることを見出した。超臨界水場でなければ、長鎖の有機分子は高濃度で金属塩水溶液と共存させられないから、他の方法では合成できない新ナノ素材である。

有機分子を無機粒子の表面に修飾させることで、粒子の溶媒や高分子への親和性を制御できる。これにより、77wt%もの高濃度でもナノ粒子を透明分散させることができた。一般的にコロイド溶液は高濃度化すると凝集が進み予測困難な粘性の急激な増大が生じる。ところがこの透明分散ナノ流体では粘性が極めて低く、その濃度依存性は古典論でほぼ説明できた。

無機ナノ粒子の有機溶媒や樹脂に対する親和性を向上させることで、広い分野への応用展開が可能となった。3D インクジェット印刷用のナノインク、透明高屈折率フィルム材料や高熱伝導・高絶縁・高接着性・成型加工性を同時に達成する超ハイブリッド高分子そして生体分子を結合させた医療用ナノ粒子など、社会で求められる新素材の開発が進められつつある。

医療応用や触媒分野では、ナノ粒子のクラスター化が求められることがある。多官能有機分子を用いると、ナノ粒子が自己秩序化した構造体（ナノ粒子の結晶）が形成されることがわかった。先に紹介した秒単位で反応時間を制御できるフロー系反応装置によりその生成過程を追跡したところ、分子系の核発生・成長と同様、分散したナノ粒子がクラスター（核）を生成し、それが自己組織化（結晶化）・成長していく過程が確認できた。これは、ナノ粒子クラスター結晶を、構造、サイズと形状を制御しつつ連続高濃度合成できることを示している。

3 露出面制御ナノサイズ化による新規物性発現

超臨界水中での有機無機複合反応場では、ナノ粒子の不安定な露出面ほど、有機分子との反応性も高く、その結果最も不安定な面が被覆される。高濃度の有機分子と共存させれば、この反応が顕著に生じ、最不安定（活性）面を露出させたナノ粒子が生成する。

露出面制御ナノ粒子はバルク材料には見られない物性を発現することを見出した。一般にセラミクス中の酸素イオンの移動は 400℃以上の高温でなければ観測されることはない。しかし、このナノサイズでかつ最も活性な面が露出したナノ粒子では、150℃においても、酸素イオンが出入りすることが観測された。計算科学と精密顕微鏡観察・測定の結果、この特異な現象は、ナノ結晶内に大きな歪が生じ、それが酸素空孔生成エネルギーもイオン移動の活性化障壁も低下させる（酸素イオンのモビリティ、OSC を上げる）原因であることがわかった。所謂「量子サイズ効果」とは原理の異なる、「歪」に誘起された新物性発現ともいえる。

さらに構造歪を増大させるために、この露出面制御ナノ粒子合成に加え、イオン半径の異なる金属の反応場での導入 (Dope) を試みた。非平衡合成が可能なフロー系精密反応法を用いたことで、通常（数%）得られないほど高い比率（数 10%）でのドーピングを達成できた。これにより、飛躍的に高い酸素移動度を達成できた。酸素吸蔵能が高く自動車触媒や燃料電池の固体電解質として使われている市販の CeO_2 と比較して、3 桁近く高い値である。これを触媒として用いたところ、低温においても、水中でのバイオマス廃棄物からの化学原料回収、重質廃棄物の水蒸気改質（水素生成）が進行することも確認している。

I have pioneered academic research in the field of supercritical water reactions and its related technologies for more than 30 years. His research has focused on the fundamentals and applications of a flow reaction process that has enabled detailed kinetic studies of unusual reactions in supercritical fluids. The results of his research on supercritical water reactions have enabled various applications, such as the world's first supercritical chemical recycling technology and continuous nanoparticle synthesis. My recent research features the creation of new materials (with new functions) using reactions in supercritical water, in which organic and inorganic reactions can be conducted simultaneously to create organic/inorganic composite nanomaterials. The high affinity of organic-modified nanoparticles toward organic solvents or polymers enables the fabrication of highly concentrated nano-inks or high-performance hybrid polymers. These nanoparticles have extremely high torsion inside their structure, which leads to high oxygen-ion mobility even at low temperatures, facilitating the development of a new, low-temperature steam cracking process for hydrogen production. These results have been extensively evaluated by the global scientific community. For my significant scientific accomplishments, I was presented with the Chemical Society of Japan award.