

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 Oohora¹ (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 Kameo¹ (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 Yoshida¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:00 PM - 1:30 PM

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

○Masahide Takahashi¹ (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 Kikukawa¹ (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 Kitabata¹ (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 Takeshi¹ (1. Keio University)

4:40 PM - 5:10 PM

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

modernization and dissemination

○Mizue Y Kissho¹ (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 Nakanishi¹, Naoyuki Kanda², Zheng Liu³,
Motoki Aizaki, Masataka Nagata, Kazu Suenaga³,
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 Ishida¹ (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 Asakura¹ (1. Hokkaido University)

5:40 PM - 6:30 PM

Sat. Mar 20, 2021

Webiner 1

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

[S01-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Minoru Osada, Takashi Hayashita

9:00 AM - 11:40 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-2am-01] Development of Artificial Receptors Based
on Assembly of Metal Complex Units and
Desymmetrization of Molecular
Components

○Takashi Nakamura^{1,2} (1. Fac. of Pure and Appl.
Sci., Univ. of Tsukuba, 2. TREMS, Univ. of
Tsukuba)

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-2am-02] Construction of Kinetically Controlled
Dynamic Host-Guest Systems

○Yoko Sakata¹ (1. Kanazawa University)

9:30 AM - 10:00 AM

[S01-2am-03] Innovations in Bio-Analytical Chemistry and
Biomedical Engineering by Nanobiodevices

○Yoshinobu Baba^{1,2} (1. Nagoya University, 2.
QST)

10:00 AM - 10:50 AM

[S01-2am-04] Solid electrolytes based on inorganic
chemical process and their application to
all-solid-state batteries

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture
University)

10:50 AM - 11:40 AM

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

Mon. Mar 22, 2021

Webiner 1

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

[S01-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun Terao, Yoshihiro Ohta

9:00 AM - 11:40 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-4am-01] Development of advanced luminescent sensing materials based on precise structural control of organic crystals

○Suguru Ito¹ (1. Yokohama National Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-4am-02] Development of Functional Materials via Polymer Encapsulation into Metal-Organic Frameworks

○Takashi Uemura¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:30 AM - 10:20 AM

[S01-4am-03] Polymer synthesis based on topology transformation

○Daisuke Aoki^{1,2} (1. Tokyo Tech., 2. JST PRESTO)

10:20 AM - 10:50 AM

[S01-4am-04] Pioneering Studies on Organic Ionics Materials Based on Ionic Liquids

○Masayoshi Watanabe¹ (1. Yokohama National University)

10:50 AM - 11:40 AM

Webiner 2

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

[S02-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takahiko Akiyama, Daisuke Miyoshi

9:00 AM - 11:40 AM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-4am-01] Development of Novel Catalytic Reactions of CO₂ for the Synthesis of Useful Chemicals

○Liang Zhang¹, Zhaomin Hou¹ (1. RIKEN)

9:00 AM - 9:30 AM

[S02-4am-02] Chemical Photocatalysis: Organic Synthesis with Visible Light

○Burkhard Koenig¹ (1. University of Regensburg)

9:30 AM - 10:20 AM

[S02-4am-03] Development of Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Propargylic Substitution Reactions

○Yoshiaki Nishibayashi¹ (1. The University of Tokyo)

10:20 AM - 11:10 AM

[S02-4am-04] Rational design of metal-responsive allosteric DNazymes

○Yusuke Takezawa¹ (1. Grad. School of

Science, The Univ. of Tokyo)

11:10 AM - 11:40 AM

Webiner 1

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

[S01-4pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Hiroko Yamada, Takanori Fukushima

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

[S01-4pm-01] Visualization and Functional Development of Cell-inspired Supramolecular Materials

○Ryou Kubota¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[S01-4pm-02] On Emerging Energy Storage/Conversion Functions in Porous π -Conjugated Frameworks

○Ken Sakaushi¹ (1. National Institute for Materials Science)

1:30 PM - 2:00 PM

[S01-4pm-03] 30 Year's of OLED research

○Junji Kido¹ (1. Yamagata University)

2:00 PM - 2:50 PM

Webiner 2

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

[S02-4pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair:Michio Murata, Shinobu Itoh

1:00 PM - 3:40 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-4pm-01] Synthetic Epigenome Manipulation with Chemical Catalyst Systems

○Kenzo Yamatsugu¹ (1. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo)

1:00 PM - 1:30 PM

[S02-4pm-02] Development of synthetic oligoamides with predictable shapes and application of the oligomers for manipulating biomolecules

○Jumpei Morimoto¹ (1. The University of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[S02-4pm-03] Molecular Structural and Functional Studies on Iron-Related Proteins

○Yoshitsugu Shiro¹ (1. University of Hyogo)

2:00 PM - 2:50 PM

[S02-4pm-04] Research on the efficient enantioselective total synthesis of useful bioactive polycyclic compounds

○Masahisa Nakada¹ (1. Waseda University)

2:50 PM - 3:40 PM

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

[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 Oohora¹ (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 Kameo¹ (1. Osaka Prefecture University)

10:30 AM - 11:00 AM

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 (¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, ²JST-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」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「多元素多核錯体」を原料としてクラスターの鑄型合成を行う（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。

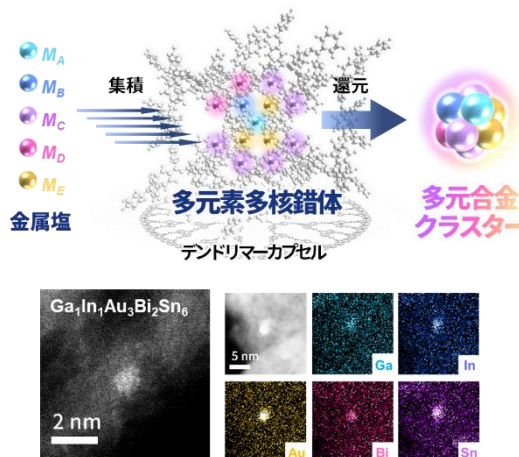


図1 アトムハイブリッド法の概略図

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。

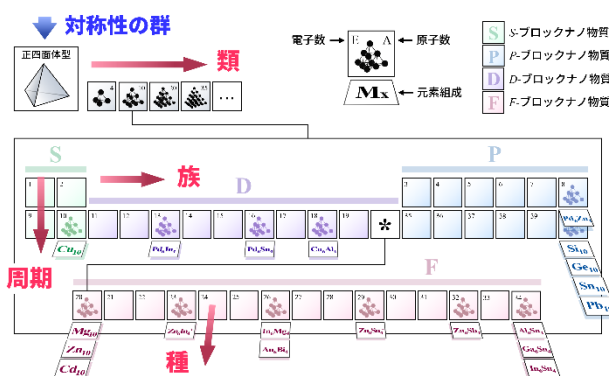


図2 超周期表（四面体型クラスターの場合）

- 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

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

(¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ²JST 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, thermal and magnetics applications can be attained via 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

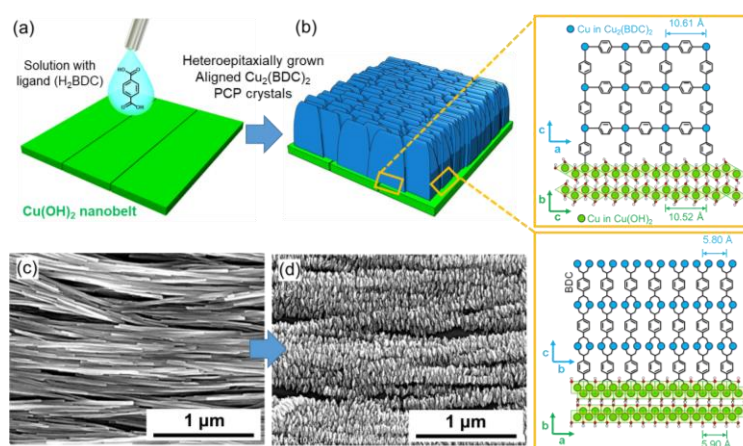


Fig. 1. Schematic illustration and corresponding SEM images of the (a and c) oriented $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanobelts and (b and d) oriented $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ synthesized via heteroepitaxial growth on $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ (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 ($\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO}$) 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.

References: 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.

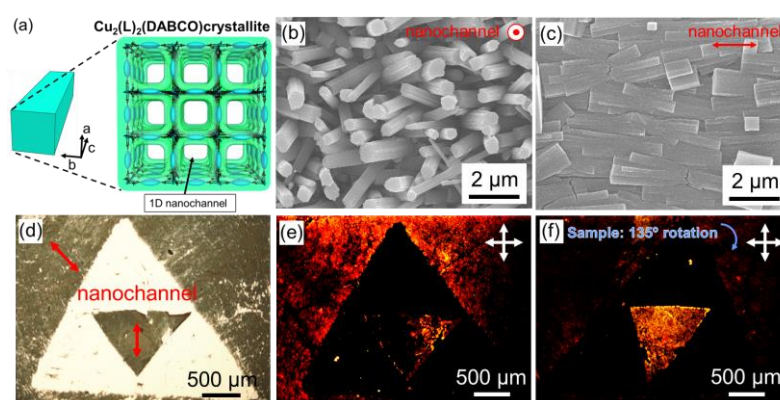


Fig. 2. (a) 1D nanochannel structures of $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO}$. SEM images of the PCP films synthesized under (b) the dissolution and precipitation favoured and (c) epitaxial growth condition. (d-f) Optical microscope images of oriented PCP patterns. The white arrows indicate crossed-polarizer orientation in (e) and (f).

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 H₂O₂-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

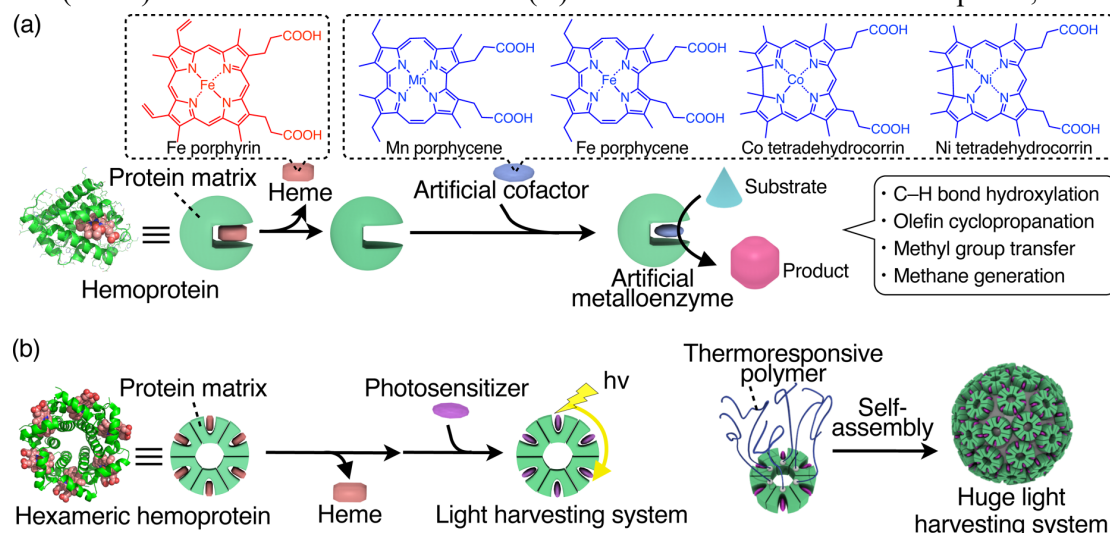


Figure 1. Schematic representation for construction of (a) artificial metalloenzymes and (b) light harvesting systems.

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. Tetrahydrocorrin (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. Uchihashi, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 186.

σ 電子受容性配位子をもつ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 $M \rightarrow Z$ 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 $M \rightarrow Z$ 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 $M \leftarrow L$ 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 $M \rightarrow Z$ 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 $Ni/Pd \rightarrow Si-F \rightarrow L.A.$ interaction, enabling the first coupling reaction of fluoro silanes.

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

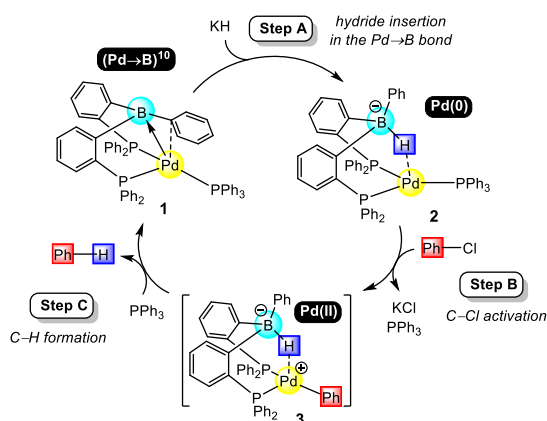


Figure 1

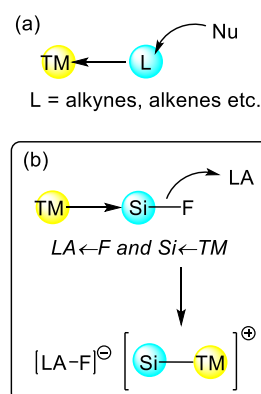


Figure 2

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。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。

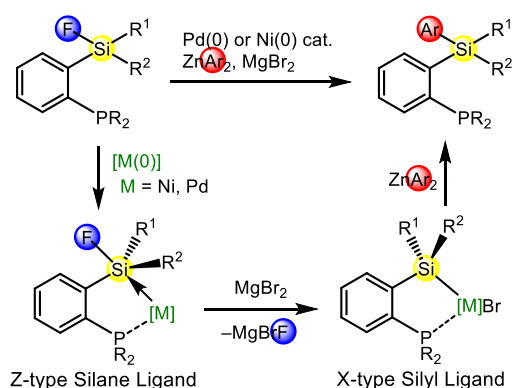


Figure 3

(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.

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

[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 Yoshida¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:00 PM - 1:30 PM

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

○Masahide Takahashi¹ (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 Kikukawa¹ (1. Kanazawa University)

2:20 PM - 2:50 PM

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) ○吉田 将己

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

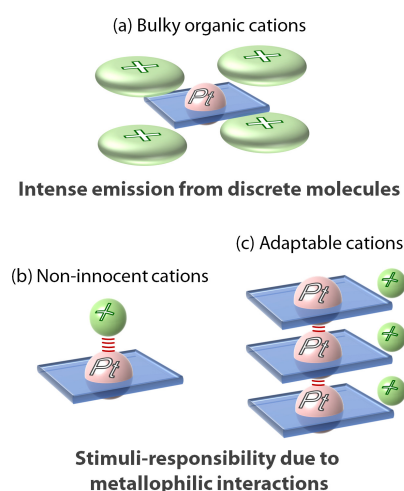


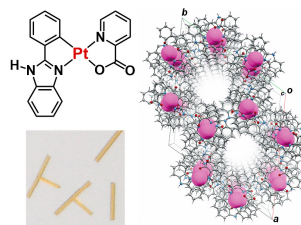
図1. 対イオンによる応答性制御

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。

(a) Luminescent porous framework



(b) Deformable luminescent crystal

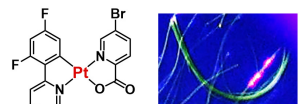


図 2. 研究成果 2 の例

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バイポクロミズムは、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。

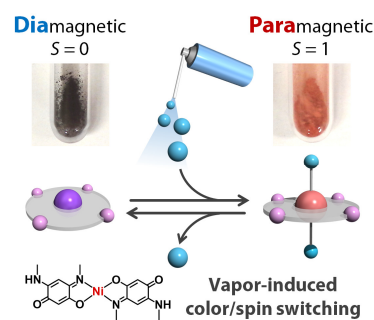


図 3. 研究成果 3 の概要

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.

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) 高橋 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

オキシ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「オキシ架橋無機高分子」とする。オキシ架橋無機高分子は、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、多成分系のオキシ架橋無機高分子は、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

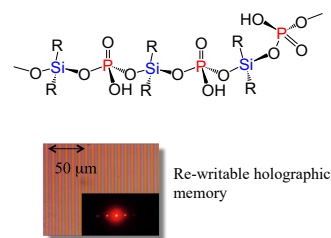


Fig. 1 Alternating oxo copolymer and re-writable holographic memory

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-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。

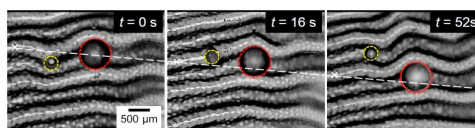


Fig. 2 Thermo-responsive soft linear actuator

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 骨格自体やマイ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。

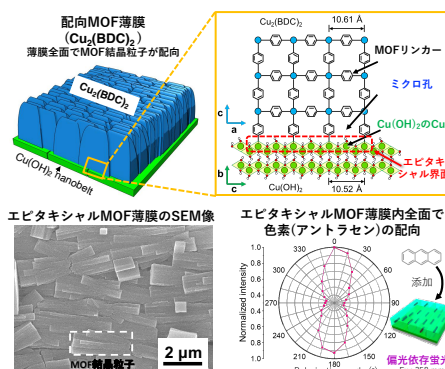


Fig.3 Epitaxial MOF thin films

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. Funct. Mater.*, 19(16), 2569-2576 (2009). (13) *Adv. Mater.*, 19(24), 4343-4346 (2007). (14) *Chem. Mater.* 18 (8), 2075-2080 (2006).

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 Kikukawa¹

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 四角錐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。四角錐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

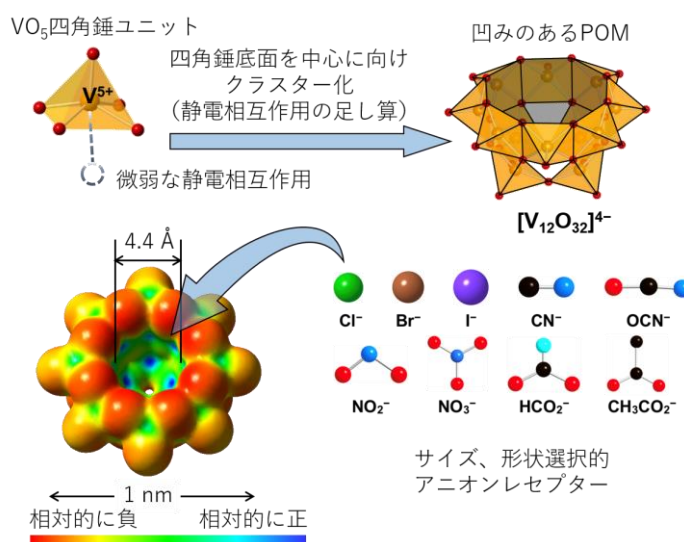


図 1. 特異的な静電相互作用を利用したアニオンレセプター。

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 VO₅ 四角錐のうち、一つだけが反転し、ゲスト蒸気にならずに、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作用させたところ、O₂、N₂、H₂ といった無極性分子は包接されず、結合に極性がある CO₂ は凹みに包接された。一方、結合の極性が小さな CO、CH₄ は包接されず、V12 の求電子性が包接に大きくかわることが明らかとなった。

分極しやすい Br₂ を作用させると、Br₂ は V12 の凹みに包接された⁴⁾。Br₂ 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 Br₂ 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 Br₂ 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、Br₂ 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、Br₂ 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。

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。

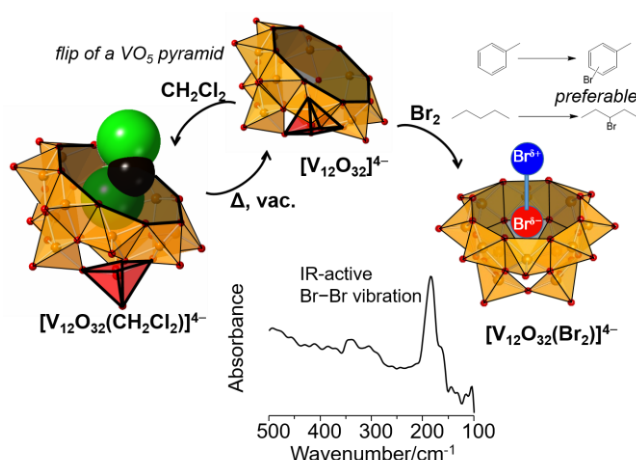


図 2. V12 のホスト-ゲスト化学と構造変換。

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.

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

[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 Kitabata¹ (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

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

(¹Toray Industries, Inc.) ○Masahiro Kitabata¹

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⁾。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

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。

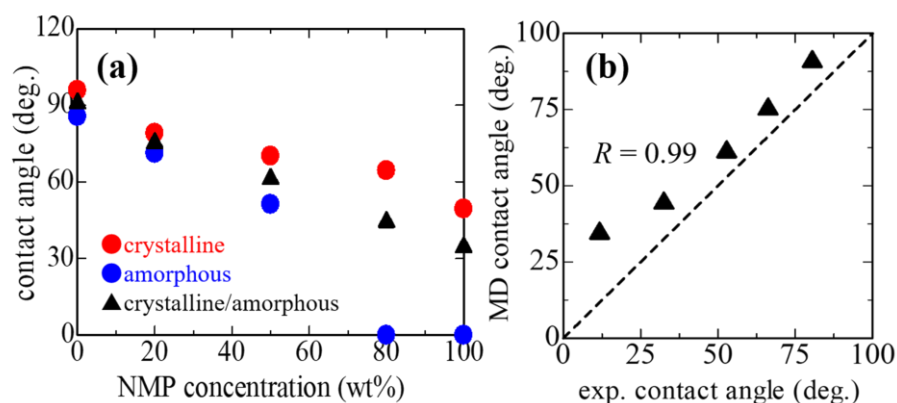


Fig. (a) Computational results of the contact angle corrected for the droplet size difference and the surface crystallinity. (b) Correlation between the estimated contact angles of the crystalline/amorphous mixed surface and the experiments.

<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.

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

(¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University, ³JST-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.

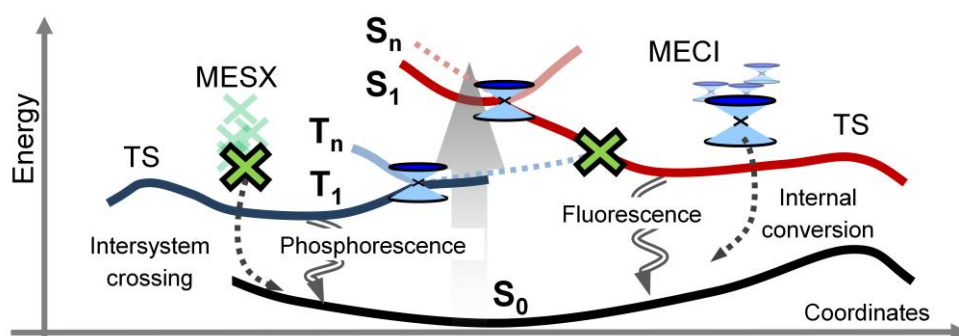


Figure 1. Schematic potential energy curves of photoreactions.

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 atoms⁴ and was extended

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.

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, Proses 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。

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

[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 Takeshi¹ (1. Keio University)

4:40 PM - 5:10 PM

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

○Mizue Y Kissho¹ (1. Tokyo University of Science/Science Studio Marie (SSM))

5:10 PM - 5:40 PM

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

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**.

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

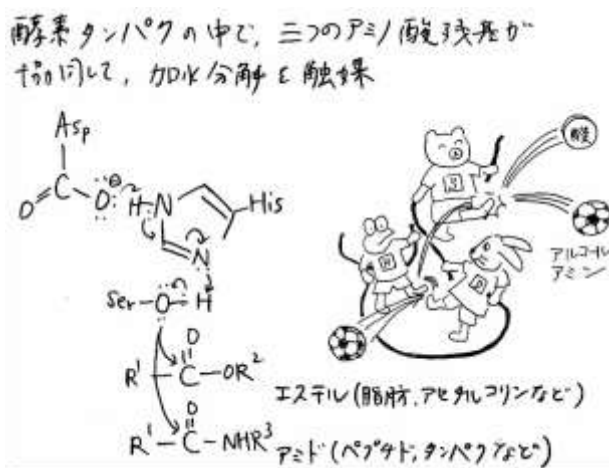
To promote the high school and university junior students' interest toward bioorganic chemistry and experiments, this presenter devoted himself to 1) elaboration of familiar figures and schemes in beginner's books; 2) tutors in organic experiments for the candidates of "International Chemistry Olympiad"; 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

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」「そこにはない・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*-エトキシベンズ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」「立体配座を簡単に換えられる」に加え「環状化合物を組んだサイズと、両目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。

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. Marie 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わせて上演し、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。さらにデジタル紙芝居“はじめての科学「かぜ ふ

うふう」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髓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、これらで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

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

[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 Nakanishi¹, Naoyuki Kanda², Zheng Liu³, Motoki Aizaki, Masataka Nagata, Kazu Suenaga³, 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 Ishida¹ (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 Asakura¹ (1. Hokkaido University)

5:40 PM - 6:30 PM

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・劉嶢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 Shinohara²

Since the discovery of fullerene C₆₀ 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 nanocarbons.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 MoS₂ 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

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 MoS₂ 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 MoS₂ 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。

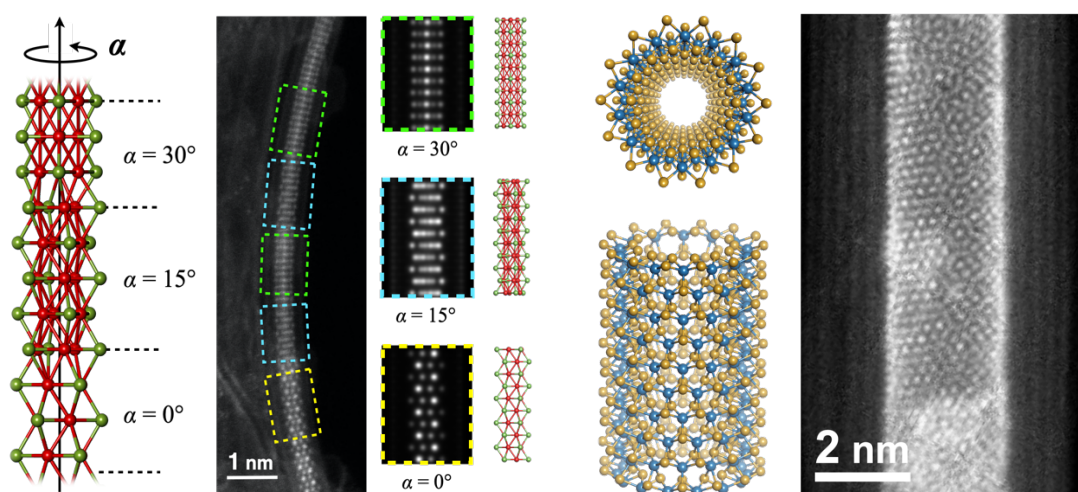


Fig. 1 (a) Torsional motions of a MoTe nanowire inside a single-walled CNT. (b) A typical scanning transmission electron micrograph of single-walled MoS₂ nanotubes inside multi-walled BNNTs.

- 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.

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

further expanded for cationic organic cavitands encapsulating 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.

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

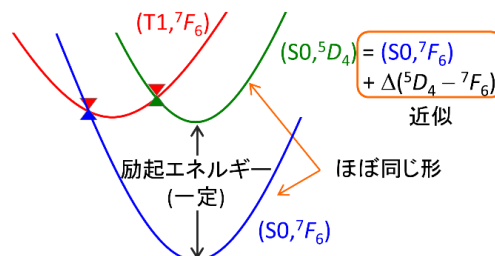


図 1. エネルギーシフト法

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。

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

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.

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 radiation; 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, $\text{TiO}_2(110)$ や $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 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⁾. エチレンのヒドロホ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

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線自由電子レーザーをもちいると、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 Characterization 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. Kitamura-Bando, 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.

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

[S01-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Minoru Osada, Takashi Hayashita

Sat. Mar 20, 2021 9:00 AM - 11:40 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-2am-01] Development of Artificial Receptors Based on Assembly of Metal Complex Units and Desymmetrization of Molecular Components

○Takashi Nakamura^{1,2} (1. Fac. of Pure and Appl. Sci., Univ. of Tsukuba, 2. TREMS, Univ. of Tsukuba)

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-2am-02] Construction of Kinetically Controlled Dynamic Host-Guest Systems

○Yoko Sakata¹ (1. Kanazawa University)

9:30 AM - 10:00 AM

[S01-2am-03] Innovations in Bio-Analytical Chemistry and Biomedical Engineering by Nanobiodevices

○Yoshinobu Baba^{1,2} (1. Nagoya University, 2. QST)

10:00 AM - 10:50 AM

[S01-2am-04] Solid electrolytes based on inorganic chemical process and their application to all-solid-state batteries

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

10:50 AM - 11:40 AM

Development of Artificial Receptors Based on Assembly of Metal Complex Units and Desymmetrization of Molecular Components

(¹Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba) ○Takashi Nakamura^{1,2}

Keywords: Supramolecular Chemistry; Molecular Recognition; Metal Complexes; Desymmetrization; Macrocycles

Natural receptor proteins can bind substrates selectively at the pocket surrounded by multiple amino acid residues. Relatively weak intermolecular interactions, such as hydrogen bonds, are synergistically exerted during the recognition events. Meanwhile, it was difficult for synthetic receptors to achieve precise molecular binding by arranging various interaction moieties in an unsymmetrical manner. In this presentation, novel macrocyclic receptors developed based on two concepts, that is, (1) assembly of metal coordination sites (**Fig. 1a**), and (2) desymmetrization of homooligomers (**Fig. 1b**), are reported.

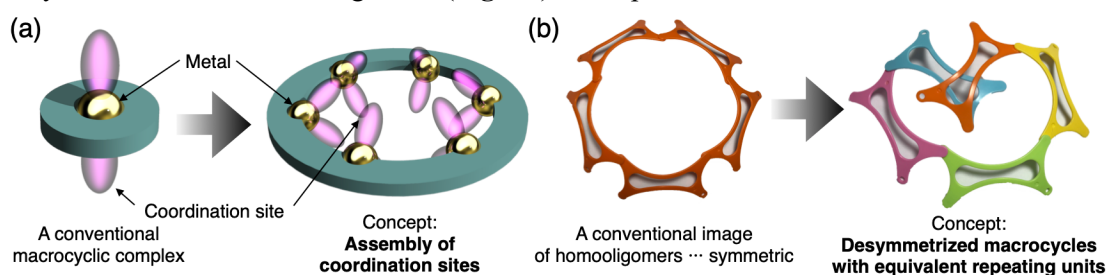


Figure 1. Approaches for macrocyclic receptors with precise molecular recognition.

(a) Assembly of metal coordination sites. (b) Desymmetrization of homooligomers.

1. Hexapap^[1]: Receptors that capture molecules via multipoint coordination (**Fig. 2a**)

A macrocyclic ligand with six pap moieties (N_2O tridentate chelate), hexapap, was designed and synthesized. Its hexanuclear zinc complex inwardly arranges multiple labile coordination sites for external molecules. The zinc complex captured two dicarboxylic acid molecules of a specific length in its cavity, and formed a unique wavy-stacked dimeric complex. The saddle-shaped deformation and dimerization realize the desymmetrization, and there are three different Zn-pap units in the dimeric complex. Utilizing this structural feature, the regulation of the guest-binding modes at specific metal coordination sites among the many present has been achieved utilizing acid/base as an external stimuli.

2. Bpytrisalen^[2]: Spatial arrangement of different coordination sites (**Fig. 2b**)

A triangular macrocyclic ligand possessing three units each of the bpy (N_2 bidentate chelate) and salen (N_2O_2 tetradentate chelate), bpytrisalen, has been synthesized. The coordination sites of metals at the bpy are directed inward, while the ones at the salen are vertically pointing out of the macrocyclic plane. Selective anion binding onto the heteronuclear complex has been achieved utilizing the difference in coordination. Furthermore, the orthogonality in coordination has been utilized for the construction of double-decker complex.

3. Saloph-belt^[3]: Belt-shaped macrocycles generated from a bis-armed bifunctional monomer (Fig. 2c)

A bis-armed bifunctional monomer bearing two salicylaldehyde units and one *o*-phenylenediamine unit has been designed. Oligomerization of the monomer resulted in the belt-shaped macrocyclic tetramer of saloph (N₂O₂ tetradentate chelate). Its zinc complex exhibited a remarkable selectivity regarding the encapsulation of fullerenes ($K_a(C_{70})/K_a(C_{60}) > 100$). The molecular recognition to distinguish the small difference in size has been realized utilizing the rigid belt-shaped scaffold.

4. Amide-cyclodextrin^[4]: Multipoint hydrogen bond utilizing desymmetrized structure (Fig. 2d)

Cyclodextrin derivatives with amide groups directly attached to each pyranose ring were synthesized. The amide cyclodextrins show unique anion recognition properties by multipoint hydrogen bond. Especially, an amide-cyclodextrin derivative possessing seven bipyridyl (bpy) groups forms mononuclear complexes whose specific three bpy groups are linked in the *fac*- Δ configuration, and chiral recognition of amino acid anions has been achieved utilizing the distinctive amide groups arranged on the unsymmetrically fixed scaffold.

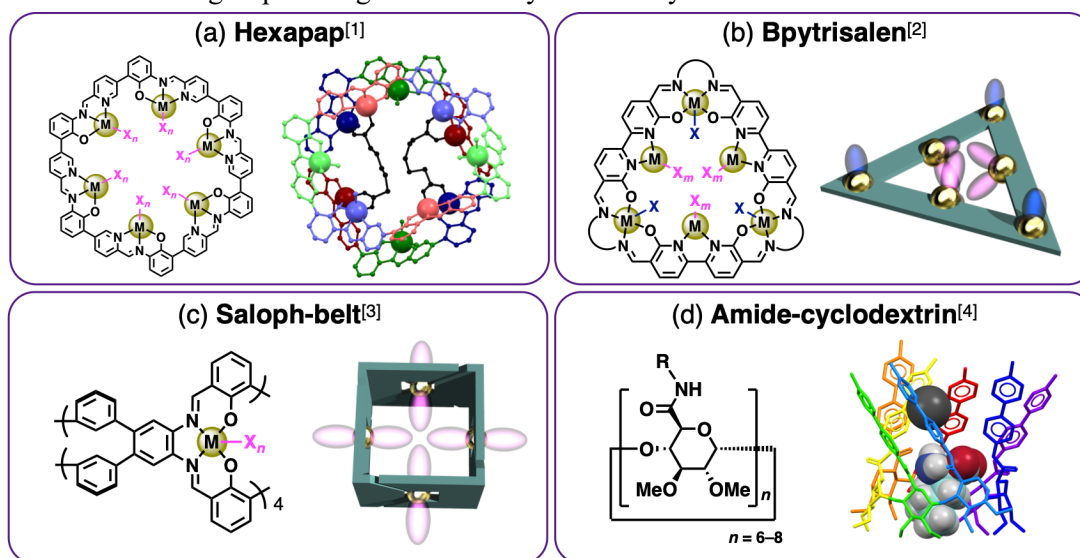


Figure 2. Macrocycles with unique molecular recognition properties developed based on the assembly of metal complex units and the desymmetrization of homooligomers.

References

- [1] (a) T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 129.
 (b) A. Nagai, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2421.
 (c) T. Nakamura, R. Y. Feng, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* DOI: 10.1002/ejic.202000882
- [2] T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7863.
- [3] T. Nakamura, S. Tsukuda, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6462.
- [4] (a) T. Nakamura, S. Yonemura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3872.
 (b) S. Yonemura, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 493.
 (c) T. Nakamura, S. Yonemura, S. Akatsuka, T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI: 10.1002/anie.202011348

Construction of Kinetically Controlled Dynamic Host-Guest Systems

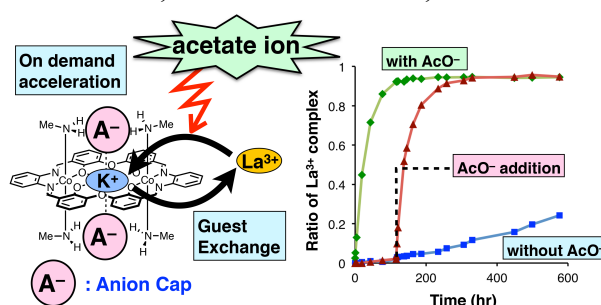
(¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²WPI-Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Yoko Sakata,^{1,2}

Keywords: Supramolecular Chemistry, Metal Coordination, Kinetic Control, Host-Guest Chemistry, Self-Assembly

The recent advances in supramolecular chemistry, which deals with noncovalent interactions between molecules, have allowed numerous studies of molecular recognition behaviors and self-assembly processes. While they are generally thermodynamically controlled events, kinetic control of such processes is essential for the development of new supramolecular functional systems. In this study, we created new responsive systems whose functions can be kinetically controlled^{1-6,9} and synthesized a new class of kinetically-stable self-assembled metal complexes.⁷⁻⁸

1. Development of Kinetically Controlled On-Demand Molecular Recognition System

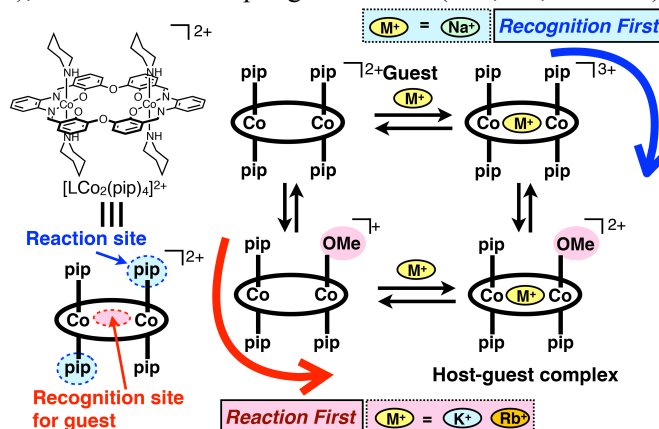
The control of kinetic parameters such as guest inclusion/exchange rate is important for the development of new host-guest system in which a desired function is driven by guest recognition. However, the strategies for the precise control of these kinetic processes have rarely been reported. Here we succeeded in on-demand acceleration of guest exchange rates of a cationic cobalt(III) dinuclear macrocyclic metallohost by the replacement of the counteranions. The newly synthesized cationic cobalt(III) macrocyclic metallohost, [LCo₂(CH₃NH₂)₄](OTf)₂ encapsulated alkali metal, alkaline-earth metal, and lanthanide cations in such a way that the counteranions capped the cavity openings. The guest inclusion rates highly depended on the guest cations or anion caps. We also found that the replacement of the triflate anions by acetate anions drastically accelerated the guest exchange rates.



2. Unveiling the Molecular Recognition Mechanism of Multinuclear Metallohosts

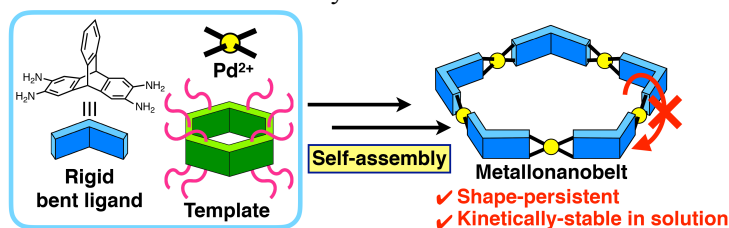
Molecular recognition processes coupled to conformational changes in biomolecules are generally classified into two types of mechanisms, “induced fit” and “conformational selection”. Even for artificial host-guest system, host-guest binding sometimes triggers the subsequent chemical reactions of the host framework. Although it is sometimes difficult to differentiate the mechanisms from the alternative one in which the guest binding occurs after the reaction, it is important to distinguish the two mechanisms when we develop new molecules based on time-dependent functions. Here we investigate the molecular

recognition mechanism of a new macrocyclic dinuclear cobalt(III) metallohost, $[\text{LCo}_2(\text{pip})_4](\text{OTf})_2$ (pip = piperidine), which can take up a guest cation (Na^+ , K^+ , and Rb^+) into its cavity causing concomitant exchange of the axial piperidine. Detailed kinetic analysis revealed that the recognition pathway can be switched by changing the guest cations. Control of molecular recognition behaviors by ligand exchange on cobalt(III) ions will be also presented.



3. Construction of Kinetically Stable Metallonanobelt Prepared by Template-Directed Self-Assembly Process

Shape-persistent belt-shaped macrocyclic compounds, which have no rotatable single bond, have attracted much interest due to their unique structural and electronic features. However, there are only a limited number of such macrocyclic complexes. Here we constructed new sufficiently inert shape-persistent molecular belt, prepared by reversible metal-assisted self-assembly processes. The shape-persistent belt-shaped metallomacrocyclic, metallonanobelt, was synthesized by the self-assembly of a triptycene-based rigid bent ligand **L** and square planar Pd^{2+} . Particularly, the pentamer metallonanobelt was selectively formed by the complexation of **L** with Pd^{2+} in the presence of pillar[6]arene derivative **P6** having triethylene glycol chains as a template. The guest free pentamer was also successfully isolated and it was found to be remarkably stable towards size-conversion in solution. We also succeeded in the functionalization of metallonanobelt using quinoxaline formation.



- 1) Y. Sakata, C. Murata, S. Akine, *Nature Commun.* **2017**, 8, 16005.
- 2) Y. Sakata, M. Tamiya, M. Okada, S. Akine, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 15597-15604.
- 3) Y. Sakata, M. Okada, M. Tamiya, S. Akine, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7595-7601.
- 4) Y. Sakata, M. Okada, S. Akine, *Chem. Eur. J.* *in press*.
- 5) Y. Sakata, S. Chiba, M. Miyashita, T. Nabeshima, S. Akine, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2962-2966.
- 6) Y. Sakata, S. Kobayashi, S. Akine, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6363-6366.
- 7) Y. Sakata, R. Yamamoto, D. Saito, Y. Tamura, K. Maruyama, T. Ogoshi, S. Akine, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15500-15506.
- 8) Y. Sakata, Y. Furukawa, S. Akine, *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 2049-2053.
- 9) Y. Sakata, T. Ogura, S. Akine, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8735-8738.
- 10) For a review on kinetic control of host-guest binding, see: S. Akine, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 428-441.

Innovations in Bio-Analytical Chemistry and Biomedical Engineering by Nanobiodevices

(¹*Institute for Nano-Life-Systems, Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University*, ²*Institute of Quantum Life Science, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology(QST)*) ○Yoshinobu Baba^{1,2}

Keywords: Nanobiodevices; Bio-Analytical Chemistry; Biomedical Engineering

The development of biomolecular analytical technology for omics research is highly required to realize a healthy and long-lived society and additionally we need to develop the analytical technologies for cells, bacteria, viruses, exosomes, organs, small animals, and humans.

We succeeded in developing nanostructures of about 1 nm to several tens of nm that can be applied to bio-analytical chemistry. In particular, we constructed a new nanostructure that can experimentally achieve the nonequilibrium transfer and entropy barrier transfer of biomolecules in nanostructures, which was theoretically predicted to be essential for ultrahigh speed biomolecule analysis. By using these nanostructures, the fastest DNA analysis was achieved in 1 to 100 milliseconds and millions to 10 million times faster than before. Furthermore, we developed three-dimensional nanowires for ultrafast separation of not only DNA but also RNA and protein molecules.

We have developed nanobiodevices that can analyze cells, bacteria, viruses, exosomes, and bioaerosols as well. With the development of micro- and nanopores, millisecond level analysis for a single virus, bacterium, and cell was realized by measuring the pA level ultrasmall current when a single virus, bacterium, and cell passes through the micro- and nanopores. Furthermore, we developed separation technologies for cancer cells, bacteria, viruses and exosomes from body fluids (blood, urine, saliva, etc.) with ultra-high efficiency by precisely controlling and constructing the nanowire structure.

We succeeded in developing a nanowire structure that can interact with exosome surface membranes with high efficiency in order to realize early-stage diagnosis of diseases. About several hundred million to one billion nanowires were fabricated on a small chip and adsorbed 10 to 100 exosomes on each nanowire. With this nanowire device, 99% or more of 1 billion to 100 billion exosomes present in 1 mL of body fluid such as urine can be isolated, and all about 2,500 types of human miRNA contained in exosomes can be detected with high sensitivity. In addition, clinical studies conducted large-scale analysis of urinary exosome miRNA in hundreds of healthy individuals and patients with cancer and lifestyle-related diseases. Big data analysis by machine learning resulted in minimally invasive early-stage diagnosis of 6 types of cancer, diabetes, dementia, and arrhythmia.

We have developed a microfluidic bridge circuit that can measure extremely small currents to identify pathogens and drug-resistant bacteria by micro- and nanopores. This circuit efficiently reduced background noise to about 1/10,000 of the conventional level and

realized all detection with the same device, from viruses of about 100 nm to bacteria cells of about 10 μm . Furthermore, we machine-learned clinical strains owned by Nagoya University School of Medicine as teacher data, and demonstrated that pathogens can be identified with an accuracy of 90% or more. By applying an electric field to the micro- and nanopores, the cell wall of the bacterium is punctured, and the ions inside the bacterium are released into the pores, resulting in changes in the measured current values. We have demonstrated that even drug-resistant bacteria, which were extremely difficult to identify in the past, can be identified with high accuracy.

We have developed a new nanoparticle synthesis technology for quantum dots and quantum sensors, which have high cell safety for iPS cells and other types of cells, in order to realize iPS cell regenerative medicine. These nanoparticles have extremely high light transmission in the living body, since they emit fluorescence in the near-infrared light region. We have also developed a new method for introducing these nanoparticles into cells with high efficiency and safety. With these quantum dots and quantum sensors, we have succeeded in labeling stem cells with high efficiency and in real-time *in vivo* imaging of single cells in live animal organs using a multi-photon microscope. Furthermore, we were the first in the world to succeed in imaging the regenerative ability of stem cells using a quantum sensor.

In addition to *in vivo* imaging of human iPS cells, we realized *in vivo* imaging of iPS cell differentiated cells, such as nerve cells for Parkinson's disease treatment, pituitary hormone-producing cells, corneal endothelial/corneal epithelial cells for ophthalmic treatment, knee joint chondrocytes, and lung cells for bioengineered lung. This technology is accelerating the practical application of regenerative medicine by succeeding in developing an *in vivo* safety evaluation technology for iPS cell differentiated cells, which is indispensable for obtaining approval for regenerative medicine.

In collaboration with NIH and Nagoya University School of Medicine, we have developed a fusion technology of quantum materials and photoimmunotherapy in order to improve the effect of cancer photoimmunotherapy. This technique was applied to photoimmunotherapy for small cell lung cancer and malignant pleural mesothelioma.

1) T. Yasui, et al., *ACS Nano*, 2013, 7, 3029-3035. 2) T. Yasui, et al., *Nano Lett.*, 2015, 15, 3445- 3451. 3) T. Yasui, et al., *Scientific Reports*, 2016, 6, 31642. 4) H. Yasaki, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 14137-14142. 5) T. Yasui, et al., *Science Advances*, 2017, 3, e1701133. 6) Y. Ogihara, et al., *Scientific Reports*, 2017, 7, 40047. 7) Q. Wu, et al., *Scientific Reports*, 2017, 7, 43877. 8) H. Yasaki, et al., *ACS Sensors*, 2018, 3, 574-579. 9) T. Yasui, et al., *ACS Nano*, 2019, 13, 2262-2273. 10) C. Wang, et al., *Nano Lett.*, 2019, 19, 2443-2449. 11) M.F. Serag, et al., *ACS Nano*, 2019, 13, 8155-8168. 12) Y. Isobe, et al., *EBioMedicine*(Published by THE LANCET), 2020, 52, 102632. 13) H. Yukawa, et al., *Nanoscale Advances*, 2020, 2, 1859-1868. 14) Z. Xixi, et al., *Nano Lett.*, 2020, 20, 599-605. 15) Y. Nishinaga, et al., *Cells*, 2020, 9, 1019. 16) J. Liu, et al., *Comm. Mat.*, 2020, 1, 58. 17) A. Arima, et al., *ACS Sensors*, 2020, 5, 3398-3403.

固体電解質創製にむけた無機化学プロセスと全固体電池への応用

(阪府大院工) ○林 晃敏

Solid electrolytes based on inorganic chemical process and their application to all-solid-state batteries (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Akitoshi Hayashi

The development of an all-solid-state battery is eagerly desired for the realization of a carbon-free society. Formation of solid-solid interfaces in all-solid-state batteries and synthesis of solid electrolytes with both high Li^+ or Na^+ conductivity and good formability are important. By using various inorganic chemical processes including solid-phase, gas-phase, and liquid-phase ones, sulfide, oxide, and nitride solid electrolytes suitable for all-solid-state batteries have been synthesized. In particular, the sulfide $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ electrolyte exhibits a high Na^+ conductivity of $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. In addition, sulfide electrolytes are prepared via a liquid-phase process and their precursor solutions are useful for close contact with active material particles. All-solid-state Na/S cells with the Na_3SbS_4 electrolyte shows an almost full reversible capacity at 25°C. The Li_3BN_2 nitride and the $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ oxide electrolytes, which have the same excellent formability as sulfide electrolytes, are mechanochemically prepared. All-solid-state cells with amorphous $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ positive electrodes with good formability and mixed conductivity show better capacity retention.

Keywords : Solid Electrolyte; All-Solid-State Battery; Inorganic Chemical Process; Glass

脱炭素社会の実現に向けて、次世代蓄電池の一つである全固体電池の開発が切望されている。この電池を実現するためには、アルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+)が高速に伝導できる優れた固体電解質の創製と、電極活物質との広く、密接した固体界面の形成プロセスの開発が重要である¹⁾。固相法や気相法、液相法などの様々な無機化学プロセスを用いることによって、全固体電池に適した硫化物、酸化物、窒化物固体電解質を作製することができる。固体電解質の最有力候補として、高い導電率と優れた成形性を併せ持つ硫化物材料が挙げられるが、例えば固相法の一つであるメカノケミカル法を用いて作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ が、室温で $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い Na^+ 伝導度を示すことを見いだした²⁾。この電解質は水分に曝しても硫化水素がほとんど発生しないため、安全性の観点からも優れている。また Na_3SbS_4 をベースとする電解質は水を溶媒とした液相法を用いて合成できる³⁾。この電解質の水溶液で表面コーティングして得られた硫黄正極を用いた全固体 Na/S 電池は室温で二次電池として作動し、高容量と優れたサイクル特性を示した⁴⁾。またメカノケミカル法により作製した Li_3BN_2 窒化物電解質⁵⁾や $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 系酸化物電解質⁶⁾は、硫化物に類似した優れた成形性をもつことを明らかにした。さらに LiCoO_2 などの正極活物質と Li_2SO_4 をメカノケミカル処理することによって、優れた成形性と混合伝導性をもつアモルファス正極活物質が得られ、酸化物型全固体電池へ適用できることを示した⁷⁾。

- 1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.* **2016**, 4, 25; 2) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5266; 3) S. Yubuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 1947; 4) T. Ando *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2020**, 116, 106741; 5) M. Shigeno *et al.*, *Solid State Ionics* **2019**, 339, 114985; 6) K. Nagao *et al.*, *J. Power Sources* **2019**, 424, 215; 7) K. Nagao *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6, 1802016.

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

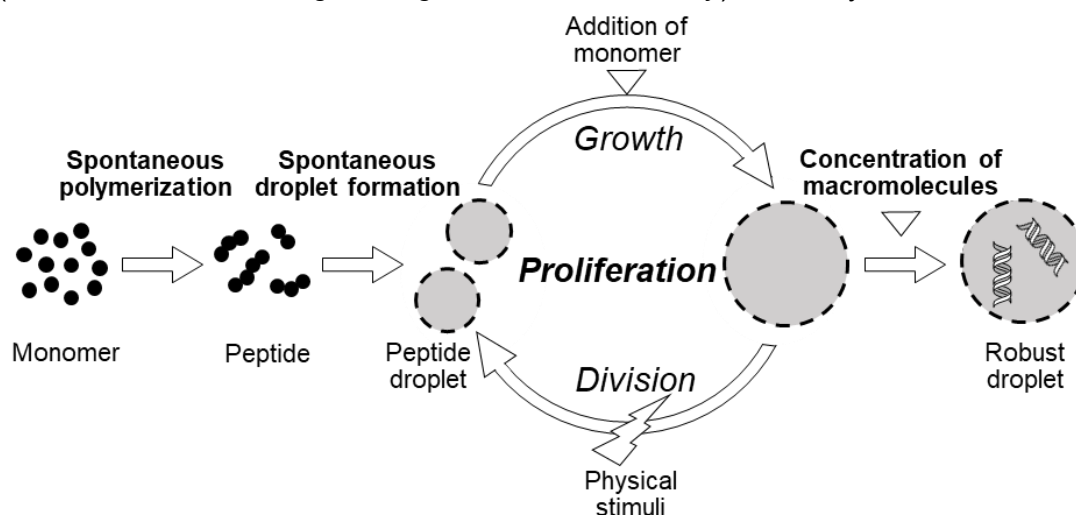


Figure 1. Proliferating peptide-based droplet.

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).

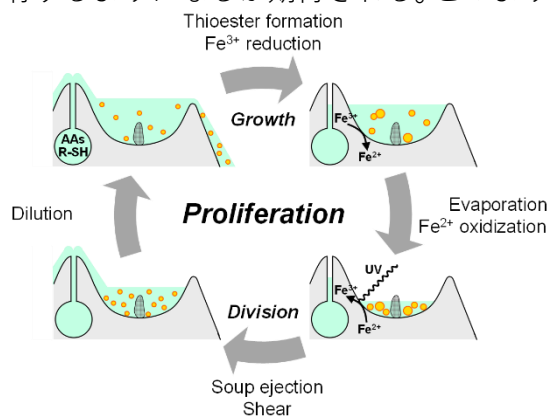


Figure 2. Droplet World hypothesis.

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⁾。

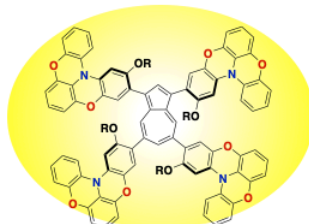
さらに、最近では、環境負荷の少ない太陽電池への展開を目指して、鉛フリー型のSnペロブスカイト太陽電池の開発研究にも精力的に取り組み、独自の材料開発¹²⁾と成膜法の開発によりその高性能化にも成功している¹³⁻¹⁴⁾。

(a) 開発した前駆体材料



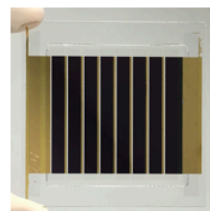
東京化成工業より市販

(b) 独自の有機半導体材料

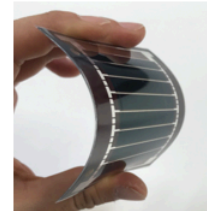


HND-Azulene

(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.

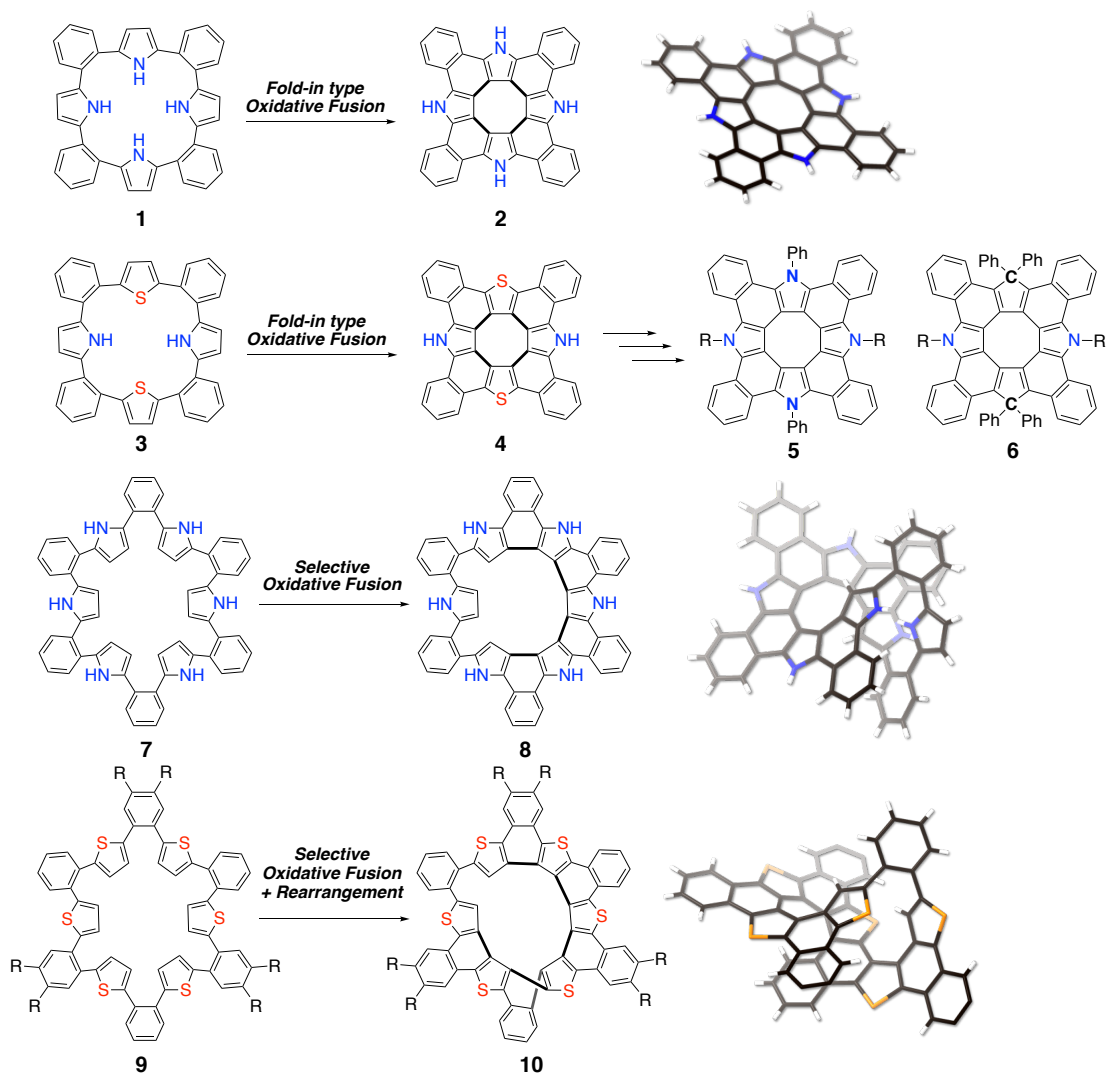
Keywords : *Heteronanographene; Fold-in Synthesis; Helicene; Fluorescence; Stable Radical*

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ピングしたり、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。



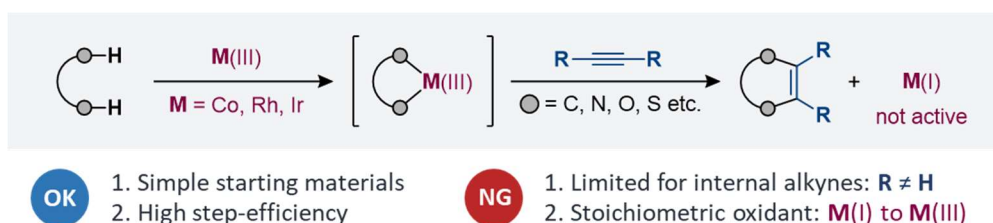
1) a) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479. b) T. Hensel, N. N. Andersen, M. Plesner, M. Pittelkow, *Synlett* **2016**, *27*, 498. c) Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15605. 2) F. Chen, Y. S. Hong, S. Shimizu, D. Kim, T. Tanaka, A. Osuka, *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

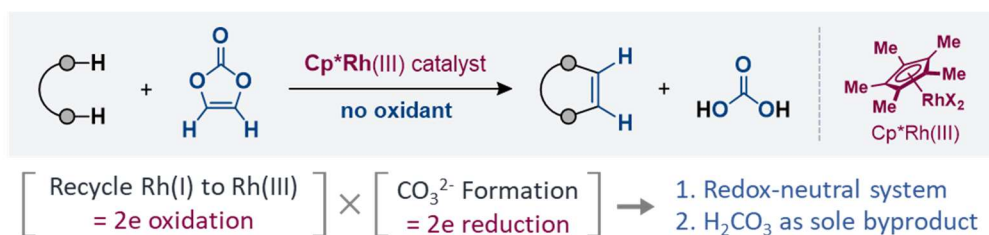
Keywords: C-H Activation, Rhodium, Acetylene, Vinylene Carbonate

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

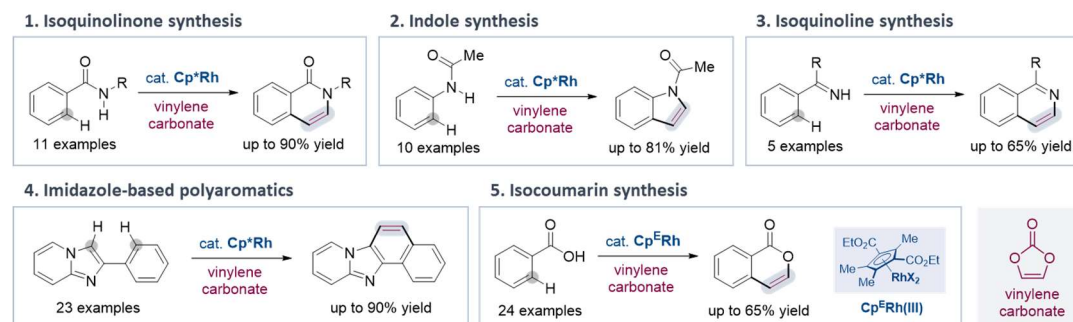
To address this issue, we envisioned using vinylene carbonate as an oxidizing acetylene surrogate.² Vinylene carbonate is a bench-stable reagent with bulk production as an electrolyte and for polymer chemistry. Upon liberation of the $[CO_3]^{2-}$ anion (formal two-electron reduction), vinylene carbonate 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

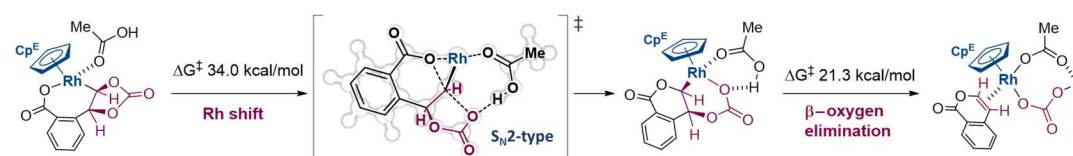
With this picture in mind, we investigated the annulative coupling using vinylene carbonate as a coupling partner and, to our delight, a standard $Cp^*Rh(III)$ catalyst produced favorable outcomes. Various nonsubstituted vinylene-fused N-heteroaromatic compounds

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)

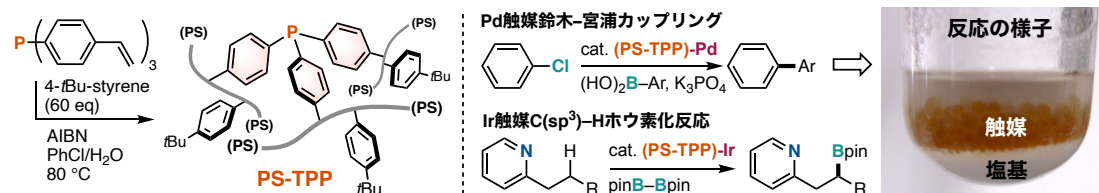
○Tomohiro Iwai

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.

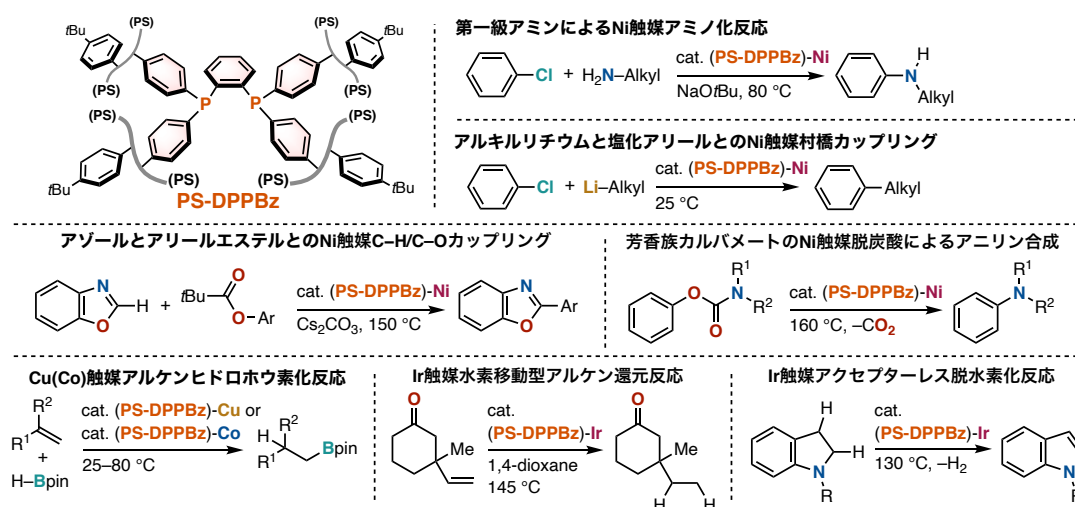
Keywords : Phosphine ligands; Transition-metal catalysts; Heterogeneous catalysts; Polystyrene; Silica gel

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。

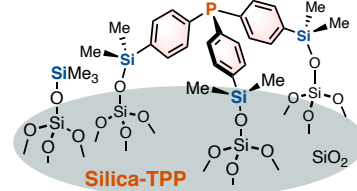
1) ポリスチレン担持^{1,2)}: ポリスチレンは化学的安定性に優れていることから、固定化金属触媒の担体として古くから利用されてきた。しかし、柔軟なポリスチレン鎖のもつれに起因した活性低下がしばしば問題となる。演者らは、ホスフィンユニットを高分子架橋部位に配することで、高分子マトリクス内で活性サイト同士が接近しないホスフィン架橋法を考案した。トリス (*p*-スチリル) ホスフィンとスチレン類の共重合により合成したポリスチレン架橋ホスフィン PS-TPP は遷移金属と 1:1 錯形成し、モノ配位錯体を活性種とする Pd 触媒による塩化アリールのクロスカップリングや Ir 触媒による配向基誘引型 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-TTP 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-TTP は、PS-TTP 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 C(sp³)-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

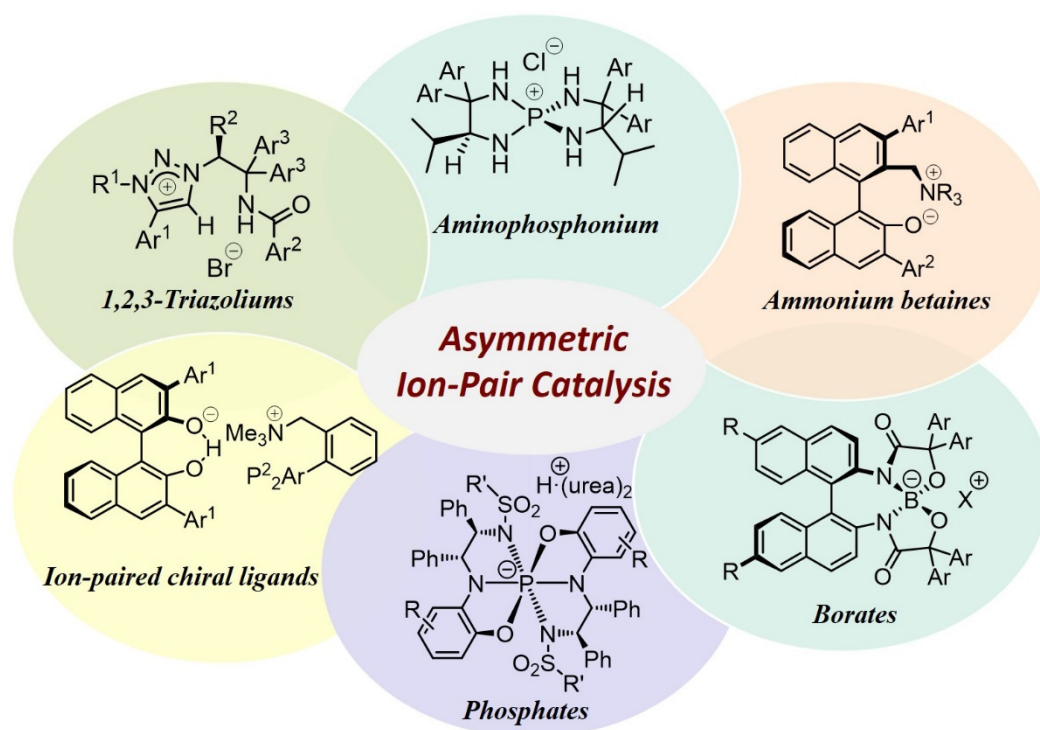
(*Institute of Transformative Bio-Molecules and Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Takashi Ooi

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

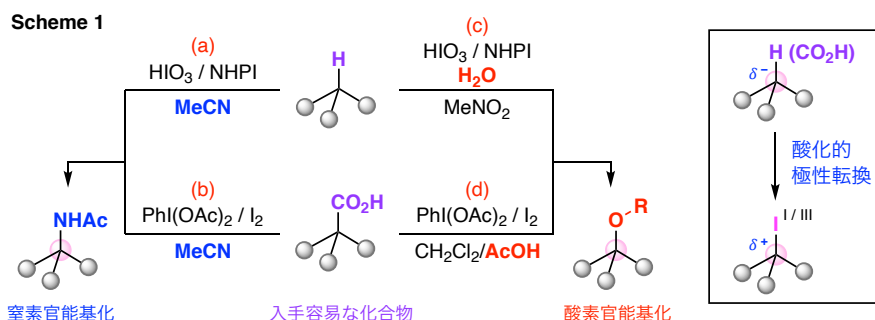
The simple and efficient methods for the synthesis of various functionalized organic compounds that have been difficult to access by existing methods were developed by umpolung-type functionalization based on the unique properties of iodine reagents as an oxidant.

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

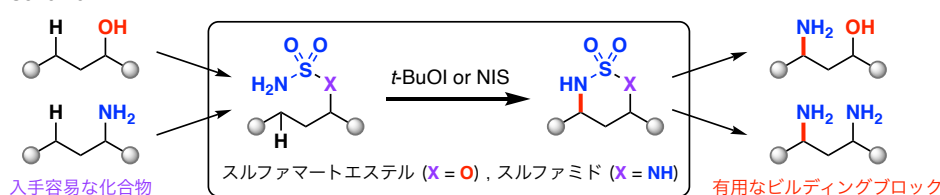
ヨウ素 (ヨウ化物) は高い脱離能を有することが知られているが、特に超原子価ヨウ素の場合は極めて優れた脱離基となる。我々は、ヨウ素酸化剤を活用し、高活性な有機ヨウ素化合物を反応系中で巧みに発生させることで、酸化的極性転換を鍵とする窒素および酸素官能基導入を達成した。例えば、アセトニトリル中、ヨウ素酸 (HIO_3) と *N*-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) を用いることで、脂肪族化合物の C-H 結合 Ritter 型アミノ化が進行することを見出した (Scheme 1a)。本反応は、系中でアルキルヨード中間体が生成しており、さらに高い脱離性を示す超原子価状態を経てアミノ化が進行してい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。

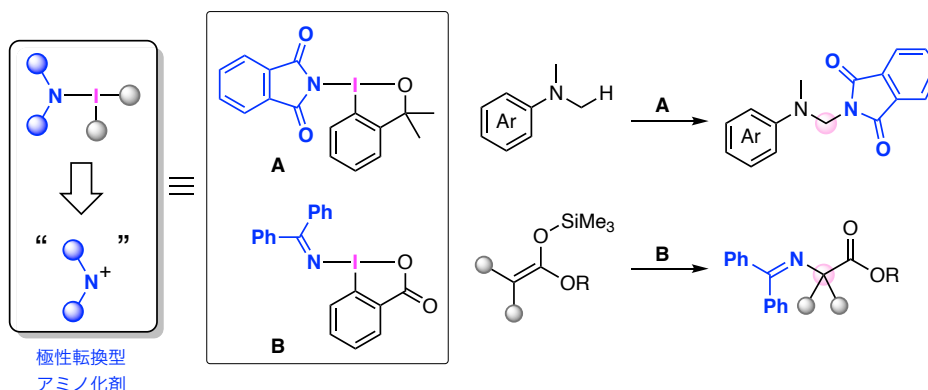
Scheme 2



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

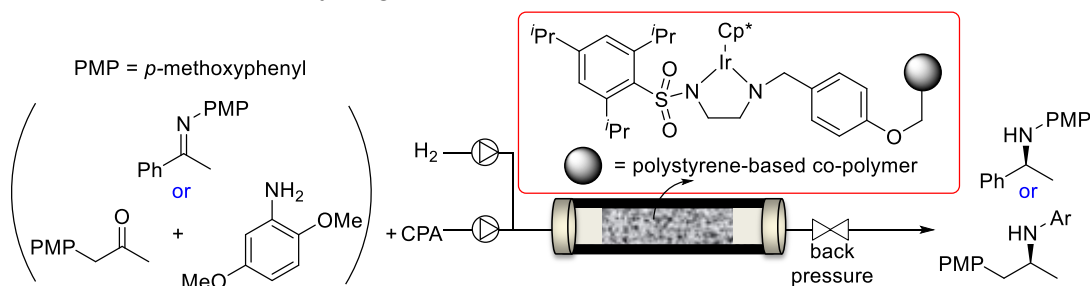
(GSC Social Cooperation Lab., The Univ. of Tokyo; School of Science, The Univ. of Tokyo) OTomohiro YASUKAWA

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.

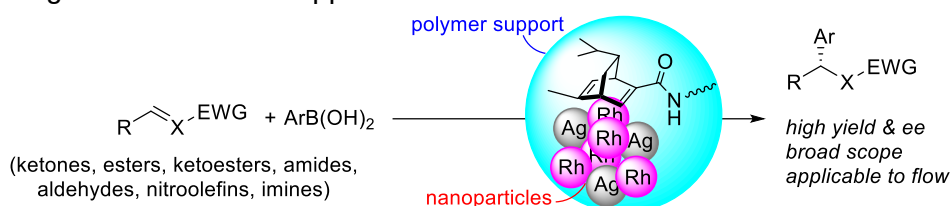


(2) Chiral Rh nanoparticle (NP) catalyzed asymmetric arylation reactions

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⁾

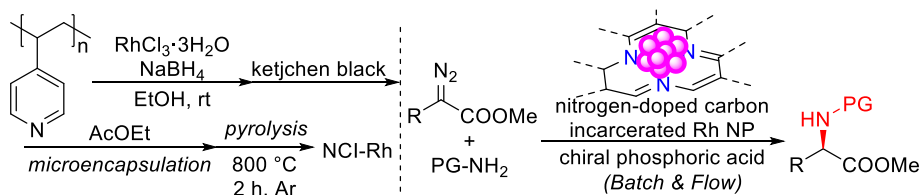
Rh/Ag bimetallic NP catalysts immobilized on polystyrene-based polymers and activated carbon as composite supports were developed. Asymmetric arylation of various electron-deficient double bonds using arylboronic acids proceeded in high yields with high enantioselectivity in the presence of these catalysts 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

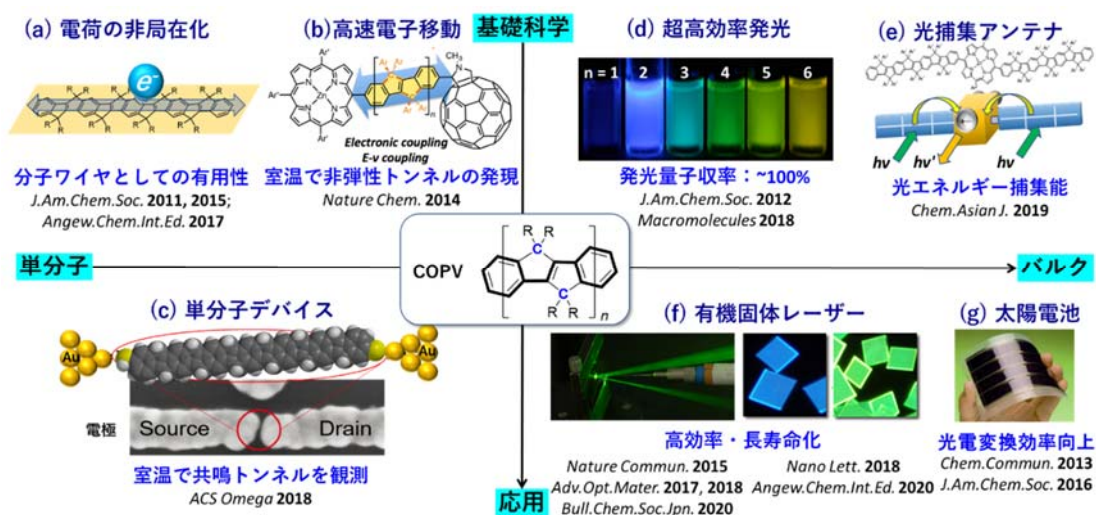
Organic functional materials receive increasing attention from the technology and materials science communities. Oligo(phenylenevinylene)s have been among the most widely used materials in optoelectronic applications. However, structural flexibility deriving from the rotation along C-C single bonds results 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

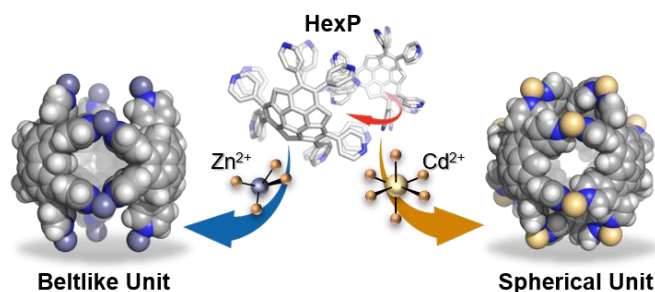


Figure 1. Schematic models of the formation of the two networks with spherical confined spaces.

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

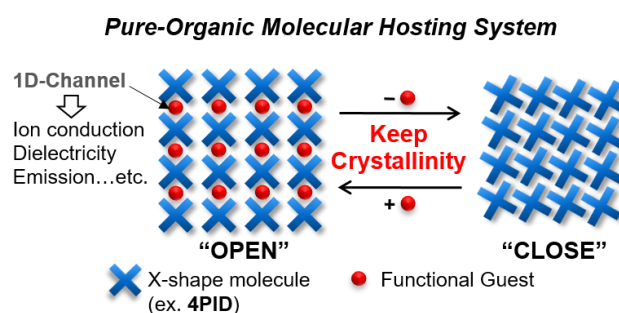


Figure 2. Reversible guest releasing/trapping system composed of three-dimensional X-shape dimer **4PID**.

(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

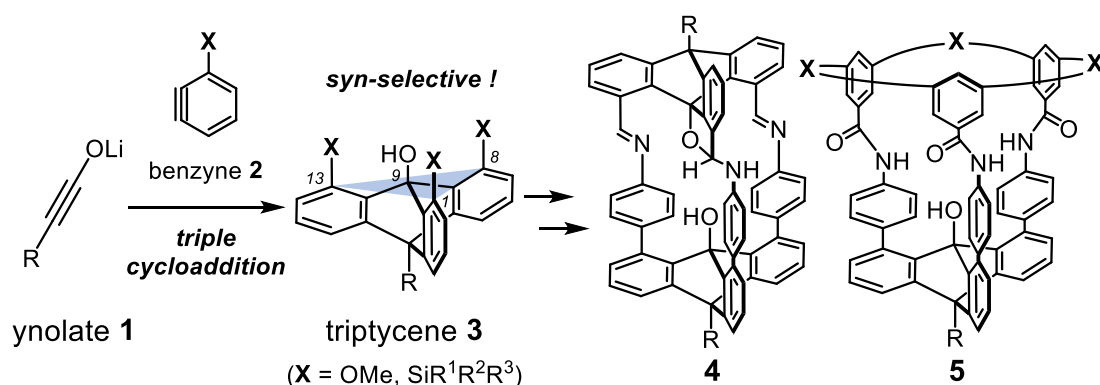
Construction of Molecular Spaces based on *syn*-Substituted Triptycenes (*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Takayuki Iwata

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) Umezū, 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.

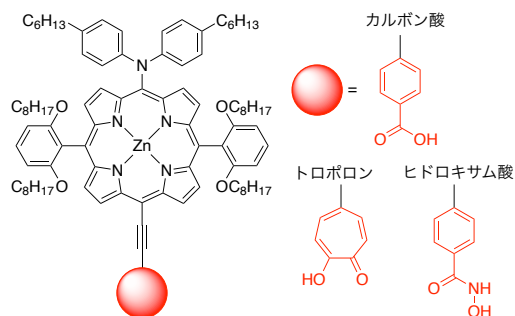
Keywords : *Porphyrin; Dye-sensitized Solar Cells; Sensitizer; Anchoring Group; Energy Conversion*

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

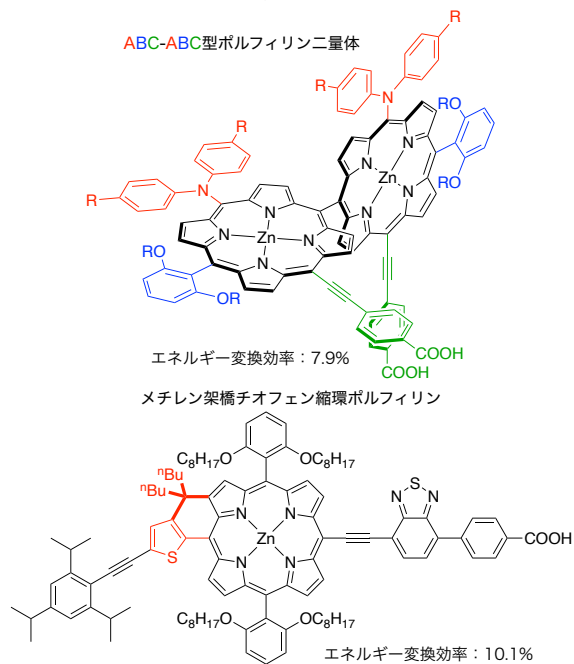
増感色素の吸着基は、色素を酸化チタン表面に固定するだけでなく、太陽電池性能やセル耐久性においても重要な役割を果たしている。吸着基にはカルボン酸が広く用いられているが、カルボン酸は酸化チタン表面から脱着しやすく、太陽電池セルの耐久性を下げの一因となっている。そこで我々はカルボン酸よりも強く酸化チタンに吸着可能な官能基に着目し、これらを吸着基として用いたポルフィリン色素を設計することで、実際に酸化チタン表面からの脱着が抑制され、セル耐久性が向上することを明らかにした¹⁻⁴⁾。その中でも、トロポロンを吸着基として用いた色素をヨウ素レドックス対と組み合わせて太陽電池性能を評価したところ、セル耐久性が向上するだけでなく、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

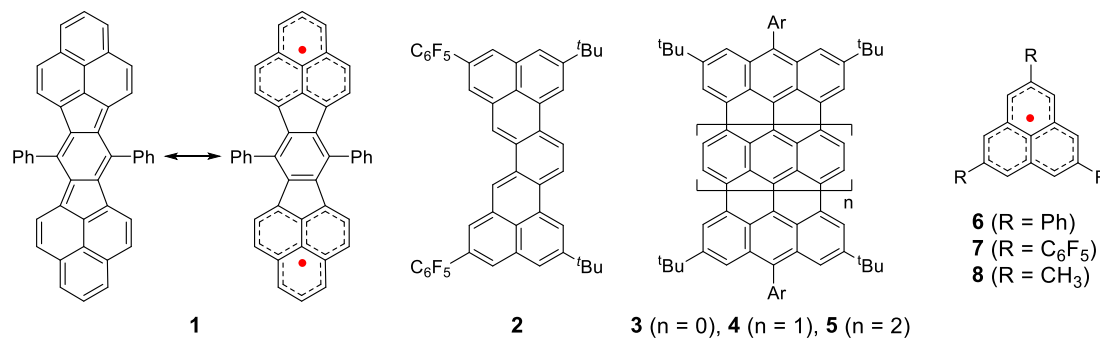
Keywords: Open-shell Electronic Structure; Organic Radical Species; Singlet Biradicals; Graphene Nanoribbons; Dimerization Mode of Radicals

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

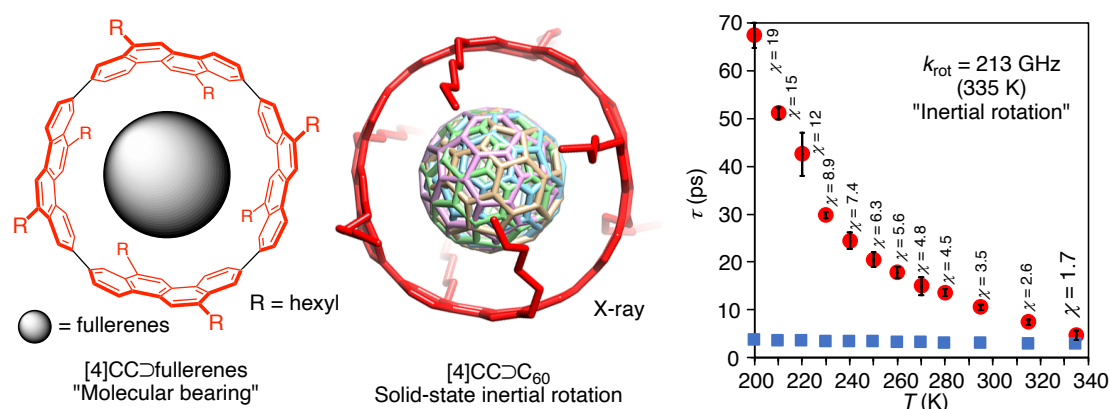


Figure 1. Structures of molecular bearings composed of cylindrical hydrocarbon [4]CC and C_{60} rotors. Temperature-dependent rotational correlation time τ indicates the solid-state inertial rotation at 330 K.

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.

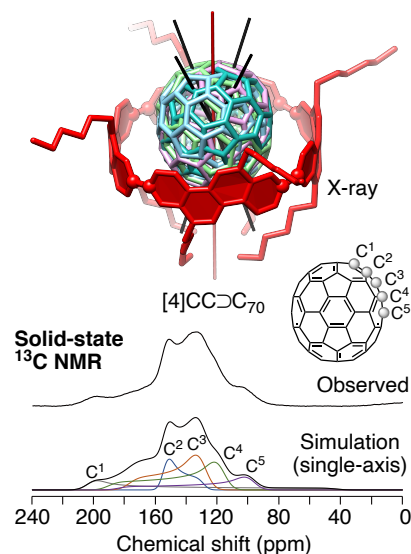


Figure 2. Molecular bearing possessing ellipsoidal rotor C_{70} .

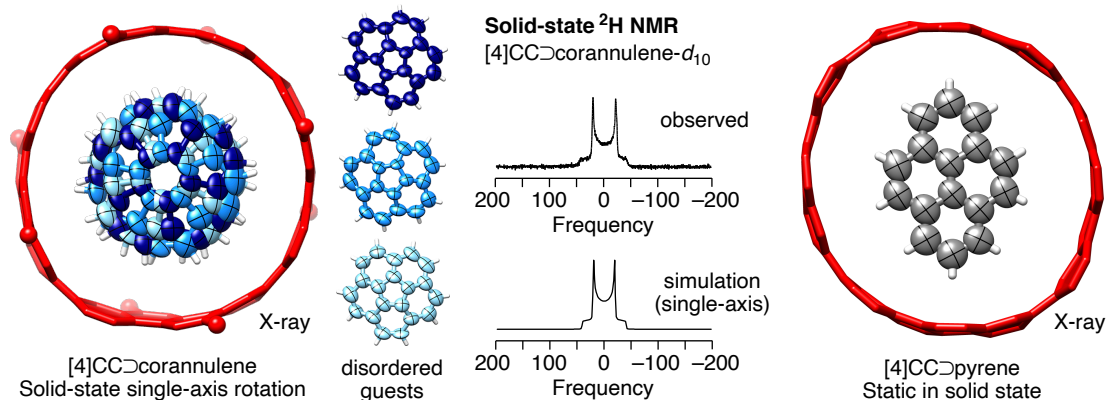


Figure 3. Molecular bearings possessing polycyclic aromatic hydrocarbon.

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。

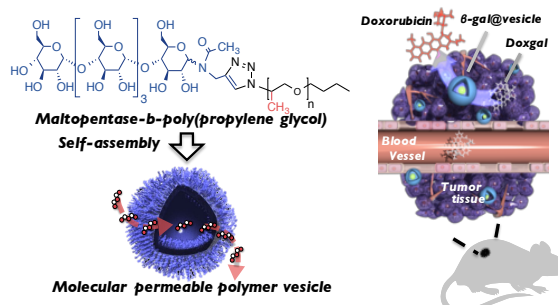


Fig. 1 分子透過性高分子ベシクルを形成する高分子の化学構造式と生体内でプロドラッグ変換を行う酵素内包ベシクルの模式図

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。

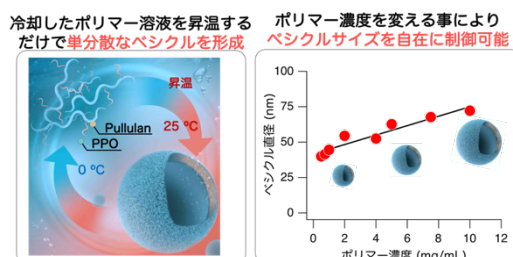


Fig. 2 温度応答に伴うグラフトポリマーの可逆的ベシクル形成の模式図とベシクルサイズのポリマー濃度依存性

- 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.

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

[S01-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun Terao, Yoshihiro Ohta

Mon. Mar 22, 2021 9:00 AM - 11:40 AM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-4am-01] Development of advanced luminescent sensing materials based on precise structural control of organic crystals

○Suguru Ito¹ (1. Yokohama National Univ.)

9:00 AM - 9:30 AM

[S01-4am-02] Development of Functional Materials via Polymer Encapsulation into Metal-Organic Frameworks

○Takashi Uemura¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:30 AM - 10:20 AM

[S01-4am-03] Polymer synthesis based on topology transformation

○Daisuke Aoki^{1,2} (1. Tokyo Tech., 2. JST PRESTO)

10:20 AM - 10:50 AM

[S01-4am-04] Pioneering Studies on Organic Ionics Materials Based on Ionic Liquids

○Masayoshi Watanabe¹ (1. Yokohama National University)

10:50 AM - 11:40 AM

有機結晶の精密構造制御に基づく高機能性発光センシング材料の開発

(横浜国大院工) ○伊藤 傑

Development of advanced luminescent sensing materials based on precise structural control of organic crystals (*Faculty of Engineering, YOKOHAMA National University*) ○Suguru Ito

Mechanochromically luminescent (MCL) materials reversibly change the luminescent properties in response to mechanical stimuli. They have attracted considerable attention in recent years because of their potential applications in pressure sensors and security technologies. Organic crystalline materials typically exhibit bicolor MCL, whereby the luminescence wavelengths shift in the bathochromic direction upon mechanical stimulation and return to the original wavelengths by heating or solvent exposure. Herein, I will present the creation of MCL materials that exhibit various response behaviors, which is based on the precise control of the structure and phase transitions of organic crystals.

Keywords : *Smart Materials; Solid-state Emission; Multi-color Luminescence; Chromism; Mechanochromic Luminescence*

機械的刺激によりフォトルミネッセンス特性が変化するメカノクロミック発光 (MCL: **Mechanochromic Luminescence**) 材料は、高感度・高空間分解能の各種センシング材料への応用が期待されるため近年活発に研究されている。有機分子結晶による従来の MCL 材料は、多くの場合、機械的刺激に応答して発光波長が長波長化し、加熱や有機溶媒の曝露により元に戻る二色間の状態変化を示す。我々は、独自に設計した発光性有機分子により結晶構造を精密に制御することで、典型的な MCL 性結晶材料とは異なる MCL 挙動を示す新材料群を創製する手法を開拓した。本講演では、一連の研究により獲得した「MCL 性結晶材料の合理的設計法」について議論する^[1]。

1. 各種ドナー・アクセプター型ベンゾチアジアゾール誘導体の MCL 特性

電子ドナー性の含窒素複素環を電子アクセプター性のベンゾチアジアゾール環に結合した種々のドナー・アクセプター型有機分子が多彩な MCL 特性を示すことを見出した^[2-8]。例えば、フェナントロイミダゾール環をもつ **1** の結晶は、機械的刺激に応じて発光波長が長波長化する MCL だけでなく、短波長化する MCL や、機械的刺激の強度に応じて二段階で発光色が変わる MCL を示した (図 1)。置換基の立体的な嵩高さの違いに応じた結晶構造の変化が MCL 特性の制御に有効であることを明らかにした^[4]。

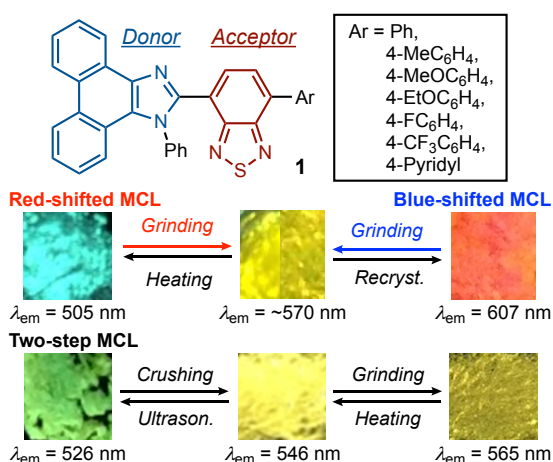


図 1. 有機結晶 **1** による多彩な MCL

また、Ar 基にピリジル基をもつ **1** の誘導体に対し、酸と機械的刺激を逐次的に付与することで、加熱温度の違いに応じた発光色の二段階変化を実現した(図 2a)^[5]。トリフェニルイミダゾール環を有する **2** では、置換基 R により結晶のモルフォロジーを制御可能であり、板状結晶のみが MCL を示すことを見出した(図 2b)^[8]。

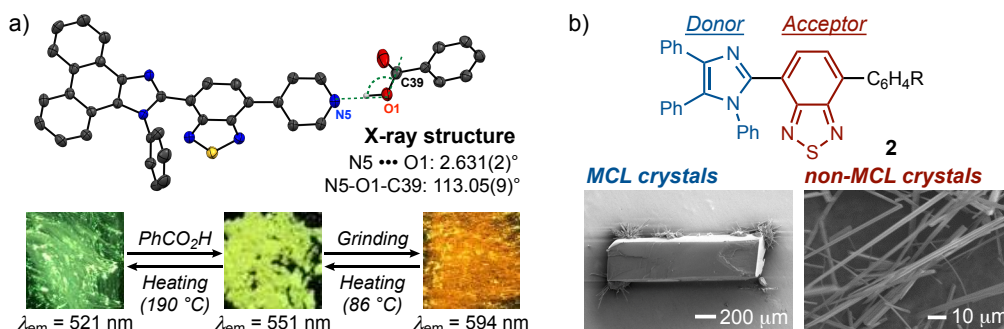


図 2. a) ハロクロミック/メカノクロミック発光 b) モルフォロジーと MCL 特性

2. 柔軟な構造をもつピレン誘導体による MCL 特性の制御

立体配座の柔軟性が高い新規 *o*-フェニレン類縁体として、ジピレニル基を有するビインドール誘導体^[9]やビチオフエン誘導体 **3**^[10]を設計・合成した。ビインドール誘導体は二段階 MCL を示し、ビチオフエン誘導体 **3** は、*N,N'*-ジメチルキナクリドン (**DMQA**) と混合すると三色間で発光色が変化する MCL を示した(図 3a)。また、ピレニルチオフエン **4** は、アルキル鎖 R に応じて発光色の回復挙動を制御可能であり、ヘキシル基を有する **4** の誘導体を **DMQA** と混合することで、高コントラストな発光色変化を示す自己回復性 MCL を合理的に実現することに成功した(図 3b)^[11]。

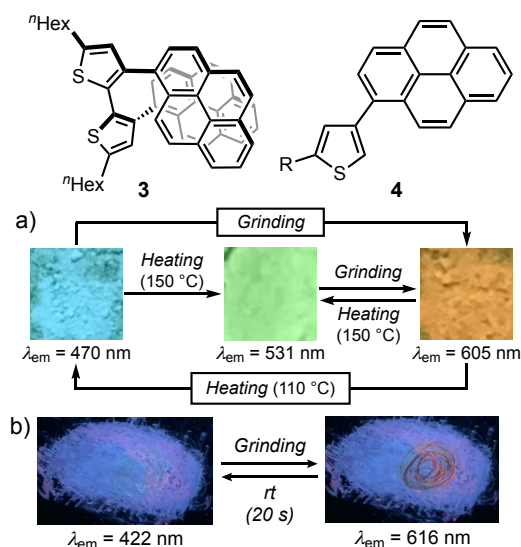


図 3. 分子構造と MCL 特性

References: [1] S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, DOI: 10.1246/cl.200874 (**Review**). [2] S. Ito, T. Yamada, T. Taguchi, Y. Yamaguchi, M. Asami, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1963. [3] S. Ito, T. Taguchi, T. Yamada, T. Ubukata, Y. Yamaguchi, M. Asami, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 16953. [4] S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4988 (**Inside Back Cover**). [5] S. Ito, C. Nishimoto, S. Nagai, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 5699 (**Cover**). [6] S. Ito, S. Nagai, T. Ubukata, M. Asami, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1492. [7] S. Takahashi, S. Nagai, M. Asami, S. Ito, *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 708. [8] S. Ito, S. Nagai, T. Ubukata, T. Ueno, H. Uekusa, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 4443. [9] S. Ito, T. Yamada, M. Asami, *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 1272. [10] S. Ito, G. Katada, T. Taguchi, I. Kawamura, T. Ubukata, M. Asami, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 53 (**Back Cover**). [11] M. Ikeya, G. Katada, S. Ito, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12296 (**Back Cover**).

多孔性金属錯体への高分子内包に基づく機能開拓

(東大院新領域¹・東大院工²) ○植村 卓史^{1,2}・

Development of Functional Materials via Polymer Encapsulation into Metal-Organic Frameworks (¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, ²Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Takashi Uemura^{1,2}

Metal-Organic Frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands have been extensively studied. The characteristic features of MOFs are highly regular channel structures with controllable pore sizes approximating molecular dimensions and designable surface functionality. Thus, encapsulation of polymers into MOFs provides unprecedented material platforms to accomplish many nanoscale functions.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Polymer

金属イオンと有機配位子との自己集合反応により、規則的なナノ空間構造を骨格内に有する多孔性金属錯体(Metal-organic framework: MOF)は、特異的な物性と機能を発現する新規物質群として、近年、注目を集めている。MOF に関する研究は世界中で幅広く行われているが、2000 年代初頭までは、気体や溶媒などの小分子の吸着にしか目が向けられていなかった。我々は世界に先駆けて MOF 空間内での高分子合成や高分子鎖の直接導入を行い、錯体化学と高分子化学との新しい融合領域を開拓し、MOF への高分子内包を基盤とした広範な機能発現を可能にした¹⁾。

【内包高分子の特異な物性】

ナノ領域での高分子の集積化は学術的・産業的に非常に重要であり、ナノ空間に閉じ込められた高分子の物性が盛んに研究されている。特に、数本鎖以下の高分子が集積体を構築する極微小領域では、古典的な理論は適用できず、未開の物性が発現するはずである。我々は MOF のナノ空間に高分子を内包することで、高分子集積体の本数、周りの環境、配向・コンフォメーションなどを精密に制御し、拘束高分子が通常バルク状態とは大きく異なった挙動を示すことを実証した²⁾。例えば、MOF の空間に拘束されたポリエチレングリコール (PEG) の熱転移挙動は空間サイズや表面状態に応じて大きく変化し、数本鎖の集積体を形成することで初めて転移挙動を示すことや、通常バルク状態とは全く逆の分子量依存挙動を示すことを明らかにした^{2b)}。また、光・電子特性を有する高分子を MOF 空間内に閉じ込めると、空間内で形成するコンフォメーションや集積本数の違いにより、導電性や光学特性が大きく変化することも実証した^{2c-e)}。光導電性を有するポリビニルカルバゾールを MOF 空間に内包することで、側鎖カルバゾール基の連続的な π -スタックを誘起した。その結果、側鎖間での効果的なホールホッピングが起これ、バルク状態に比べて移動度が 10 万倍も向上した^{2e)}。これは予想された理想値に最も近い値であることから、MOF 内に高分子を拘束することで、高分子の持つ潜在物性を最大限引き出せることを示した。

【機能性複合体の創製】

MOF に高分子を内包することで、規則的・階層的に精密構造制御されたナノ複合体が構築できることを実証し、ホスト・ゲスト間で創発的に機能がカップルした様々な機能性ハイブリッド材料の創製を実現した³⁾。例えば、MOF の空間内にポリチオフェンを導入することで、多孔性と導電性を兼ね備えた複合体を設計できることを示し、ppb レベルの NO₂ ガスの存在をコンダクタンス変化で感知する新たなガスセンサー材料を開発した^{3a)}。また、MOF の電子特性と構造異方性を反映させることで、ドナー・アクセプターの集合状態を分子レベルで合理的かつ緻密に制御することも可能にした。アクセプターである酸化チタンナノワイヤーが構造内に導入された MOF を合成し、その一次元ナノ空間にポリチオフェンを内包することで、ドナーとアクセプターが分子レベルで、完全かつ交互に配列した構造体を創製した^{3e)}。本複合材料の電荷分離状態の寿命は 1 ミリ秒を超える。色素増感型酸化チタン系材料として最長レベルの寿命を有する電荷分離状態を作りだせたことから、太陽電池の活性層や光触媒への利用が期待される。更には、MOF に内包された疎水性ペプチドの放出を駆動力とすることで、水面上を動き回る化学モーターの開発にも成功した^{3f,g)}。本系の運動効率は非常に高く、実在のモーターたんばく質と同程度であることを明らかにした。さらには、運動方向の制御や、運動エネルギーから電気エネルギーへの変換も可能にしたことから、化学モーターにおける新しい駆動原理を開拓した先駆的研究として評価されている。

【高分子の認識・分離】

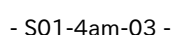
通常は糸まり状になっている高分子鎖を MOF 空間においては引き延ばしながら配向・配列できるため、鎖構造を余すことなく認識し、他に比類を見ない高分子分離を実現できる可能性を示した⁴⁾。例えば、末端構造のみ異なる高分子は、鎖長が長くなるほど末端基の影響が薄れるため、再沈殿やサイズ排除カラムクロマトグラフィーなどの既存技術では、その違いを認識して分離することはできない。均一に空間構造が制御された MOF を使うことで、分子量が数万もある PEG の末端基の違いを見極め、ほぼ 100% の純度で分離することに成功した^{4b)}。さらには、MOF 粒子を充填したカラムを試作し、世界で初めて MOF による高分子のカラムクロマト分離を実現した^{4c)}。

- 1) (a) *Chem. Asian J.* **1**, 36 (2006). (b) *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1228 (2009). (c) *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3108 (2017).
- 2) (a) *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6781 (2008). (b) *Nature Commun.* **1**, 83 (2010). (c) *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8360 (2012). (d) *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 5231 (2015). (e) *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 708 (2016).
- 3) (a) *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10088 (2016). (b) *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7886 (2017). (c) *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 14549 (2019). (d) *Nature Mater.* **10**, 787 (2011). (e) *Nature Commun.* **9**, 1660 (2018). (f) *Nature Mater.* **11**, 1081 (2012). (g) *Nano Lett.* **15**, 4019 (2015).
- 4) (a) *Matter* **3**, 652 (2020). (b) *Nature Commun.* **9**, 3635 (2018). (c) *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701 (2020).

(東工大物質理工¹・JST さきがけ²) ○青木 大輔^{1,2}

Topology of polymer is one of the most essential factors determining the polymer property. In this presentation, topology transformation in polymers based on rotaxane chemistry and dynamic covalent chemistry, is described. In the former part of presentation, the study deals with the construction and function of dynamic macromolecular systems having mechanically linked polymer chains which can undertake the topology transformation to induce the structure and property changes (Fig. A). On the other hand, dynamic covalent chemistry using chemical equilibrium systems, i.e., those exhibiting a reversible cleavage of covalent bonds in response to the stimuli, have attracted much attention because of their unique properties. In the latter part of presentation, the selective synthesis of cyclic monomer with dynamic nature and its application to polymer synthesis based on topology transformation are described (Fig. B).

高分子鎖全体の形状（トポロジー）は、高分子の物性や機能に直結する。本研究では高分子とロタキサン構造(Fig. A)もしくは動的共有結合(Fig. B)をそれぞれ組み合わせることで高分子のトポロジー変換を利用した種々の高分子合成について報告する。



イオン液体を基軸とする有機イオニクス材料に関する先駆的研究

(横浜国立大学 先端科学高等研究院) 渡邊 正義

Pioneering Studies on Organic Ionics Materials Based on Ionic Liquids (*Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University*) Masayoshi Watanabe

Ionics has emerged as an important scientific area for realizing the key materials for the development of advanced electrochemical devices that would support a sustainable society. This research has been focused on new ion-conducting materials such as ionic liquids and polymer electrolytes, since conventional aqueous and organic electrolyte solutions have several disadvantages that prove to be a bottleneck for making a breakthrough in electrochemical devices. A detailed investigation of the ion dynamics in these materials and at the interfaces with electrodes has been performed. Consequently, an area of “organic ionics” has been established and new materialization with distinguished ideas has been realized. The outline of the research achievements is presented in this lecture.

Keywords : Ionic Liquid; Polymer Electrolyte; Ion Gel; Organic Ionics; Electrochemical Device

持続可能社会を構築する上で、エネルギーを効率良く生成・貯蔵・消費することの重要性がクローズアップされ、これを支える学問領域であるイオニクスの重要性が増している。物質中をイオンが伝導する材料の典型例は電解質水溶液であるが、電解質水溶液を用いたデバイスはその分解電圧が低いため、エネルギー密度が低いといった問題を抱えている。これを打開したのが有機電解液であるが、揮発性・可燃性であるため安全性・環境負荷の問題を抱えている。本研究は、イオン伝導性高分子、イオン液体といった新しい有機イオニクス材料中および界面でのイオンダイナミクスを精査し、新しい領域を開拓した内容である。特に、独自の着眼点で新物質・材料創製に繋げた内容を紹介する。

1. ポリエーテル系高分子の側鎖緩和によるイオン高速輸送

一般のポリエーテル系イオン伝導性高分子においては、イオンドーピングによりガラス転移温度(T_g)が上昇し、かつイオン輸送と主鎖緩和がカップリングしているため、キャリアイオン数の増大とイオン移動度の上昇との相反が高いイオン伝導性発現の障壁になると指摘した。これを打破する方法論として、主鎖緩和よりダイナミクスの速い側鎖緩和を利用した固体電解質を提案しこれを実証した。側鎖緩和の導入は、同一 T_g でのイオン伝導性の増大のみならず、界面電子移動反応の頻度因子増大による反応促進をもたらすことを見出した。

2. イオン液体およびイオンゲルの基礎物性の解明

イオン液体がどうして溶媒無しに電離液体として振舞うのかという点に着目し、イオン伝導をキャリア生成過程と移動過程に分離するため、パルス磁場勾配 NMR を適用した。測定されるカチオン・アニオンの自己拡散係数と Nernst-Einstein 式から求まるモル伝導率と、イオン伝導率測定から求まるモル伝導率との偏差をイオン性

(ionicity)と定義して、多くの汎用イオン液体について系統的に調査した。イオン性はイオンの運動相関を表すパラメータであり、アニオンのルイス塩基性の増大、カチオンのルイス酸性の増大、またカチオン・アニオン間の相互作用の方向性の増大、さらにカチオンあるいはアニオン構造中のアルキル鎖長の増大とともに低下することを見出した。すなわち、イオン液体の特性はクーロン力と分子間力の微妙なバランスで決定されていることを証明し、大きなインパクトを与えた。

また、ポリエーテルのカップリング輸送によるイオン伝導性限界を打破するために、イオン液体を高分子に相溶化したイオンゲルを構築する提案を行った。ポリエーテル系電解質と比較したときの顕著な違いは、イオン液体の高分子に対する可塑化効果(T_g の低下)とセグメント運動からデカップリングしたイオン輸送であった。その結果、電解質溶液に匹敵するイオン輸送性を実現した。

3. 機能性イオン液体の創製と輸送特性の解明

プロトン性イオン液体が無加湿燃料電池の電解質になり得ることを提案するとともに、バルク特性だけでなく電気化学特性の良好なイオン液体を見出し、スルホン化ポリイミドを用いた高分子固体電解質形燃料電池を構築した。その結果、無加湿、100 °C以上の温度での発電を世界に先駆けて実証した。また、イオン液体の高いイオン強度がクーロン相互作用を遮蔽する可能性を、 I/I_3 -レドックス対の電荷輸送から解明した。この電荷輸送の拡散係数はその濃度増加に比例して増大し、これは I/I_3 の交換反応(構造拡散)が電荷輸送に寄与するためであった。色素増感太陽電池への適用から、イオン液体が高い粘度を持ちながら高速電荷輸送が可能であることを明らかにした。さらに、ある種のグライム類とリチウム塩の当量混合物が室温で液体であり、イオン液体類似の性質を示すことを見出し、これらが溶媒和(錯)イオンを一成分とする Li^+ 伝導性溶媒和イオン液体に分類できることを明らかにした。溶媒和イオン液体の生成は、ルイス酸である Li^+ に対する、ルイス塩基であるアニオンとグライムの配位競合によって決まる。そのため、アニオンのルイス塩基性が極めて低く、かつグライム中の酸素原子数が Li^+ の配位数である4または5のとき、溶媒和イオン液体となることを明らかにした。現在、自由溶媒の活量が極めて低い特性を利用して、次世代二次電池として期待される $Li-S$ 電池への展開を図っている。

4. 高分子・コロイドのイオン液体中での相挙動と機能材料化

イオン液体中である種の高分子が、相溶あるいは上限臨界溶液温度(UCST)および下限臨界溶液温度型(LCST)の相挙動を示すことを世界に先駆けて見出した。イオン液体中の UCST および LCST は高分子構造・イオン液体構造のわずかな変化で大きく変わり、これは溶解のエンタルピー変化・エントロピー変化が水や有機溶媒といった従来溶媒系と比較して小さく、その微妙なバランスで決定されていることが原因であると明らかにした。この発見は、高分子アクチュエータ、イオンゲルの体積相転移、温度誘起ゾルゲル変化、刺激応答性自己組織化といった刺激応答型材料の研究に発展している。さらに光治癒材料や自己治癒材料の提案に至っている。

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

[S02-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takahiko Akiyama, Daisuke Miyoshi

Mon. Mar 22, 2021 9:00 AM - 11:40 AM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-4am-01] Development of Novel Catalytic Reactions of CO₂ for the Synthesis of Useful Chemicals

○Liang Zhang¹, Zhaomin Hou¹ (1. RIKEN)

9:00 AM - 9:30 AM

[S02-4am-02] Chemical Photocatalysis: Organic Synthesis with Visible Light

○Burkhard Koenig¹ (1. University of Regensburg)

9:30 AM - 10:20 AM

[S02-4am-03] Development of Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Propargylic Substitution Reactions

○Yoshiaki Nishibayashi¹ (1. The University of Tokyo)

10:20 AM - 11:10 AM

[S02-4am-04] Rational design of metal-responsive allosteric DNazymes

○Yusuke Takezawa¹ (1. Grad. School of Science, The Univ. of Tokyo)

11:10 AM - 11:40 AM

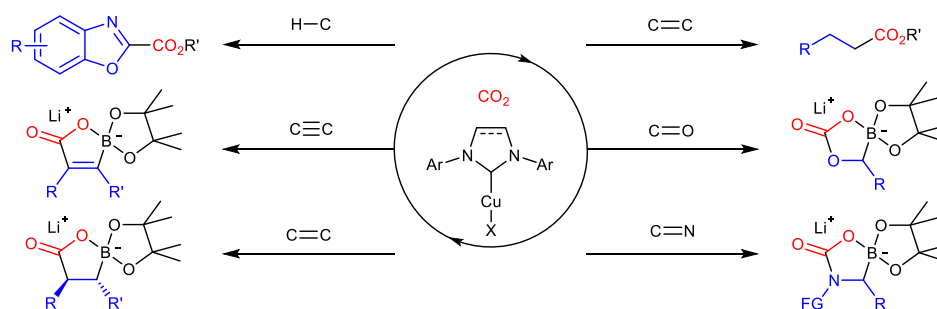
Development of Novel Catalytic Reactions of CO₂ for the Synthesis of Useful Chemicals

(¹Organometallic Chemistry Laboratory, RIKEN CPR, ²Advanced Catalysis Group, RIKEN CSRS) ○Liang Zhang^{1,2}

Keywords: Boron; Carbene Ligand; Carbon Dioxide; Carboxylation; Copper Catalysis

Carbon dioxide (CO₂) has been emerging as an attractive one-carbon source for chemical synthesis due to its abundance, low cost, non-toxicity, and sustainability. Currently, only a handful of fine chemicals could be produced from CO₂ in chemical industry. Although the recent years have witnessed rapid progress in the conversion of CO₂ into carboxylic acids and their derivatives by various catalyst systems, the use of cheap and well-defined catalysts for achieving efficient and selective CO₂ utilization still represents a persistent challenge. Moreover, the designing of new catalytic cycles for incorporating of CO₂ into valuable compounds with novel molecular structures remains a formidable opportunity for the applicable transformation of CO₂.^{1,2}

We have developed a series of original catalytic reactions of CO₂ with a wide range of organic substrates by establishing that *N*-heterocyclic carbene (NHC)-copper(I) complexes greatly promote the CO₂ insertion processes.³⁻⁹ A broad variety of value-added products featuring novel molecular structures which are otherwise difficult to access have been synthesized through exploration of new CO₂ activation processes and development of unique catalytic cycles. The NHC-copper platform enabled isolation and characterization of a number of key intermediates, together with computational calculations, providing important insights into the mechanistic details of these catalytic transformation of CO₂.



- 1) L. Zhang, Z. Li, M. Takimoto, Z. Hou, *Chem. Rec.* **2020**, 20, 494.
- 2) L. Zhang, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3395.
- 3) L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8670.
- 4) L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4782.
- 5) T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 8114.
- 6) L. Zhang, J. Cheng, B. Carry, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14314.
- 7) C. Qi, Z. Li, J. Cheng, L. Zhang, Z. Hou, *unpublished results*.
- 8) B. Carry, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 6257.
- 9) Z. Li, L. Zhang, M. Nishiura, G. Luo, Y. Luo, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1966.

Chemical Photocatalysis: Organic Synthesis with Visible Light

(Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany) ○ Burkhard König

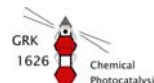
Keywords: Photocatalysis; Physical-organic Chemistry; Arylation; CO₂ Utilization; Heterogeneous Photocatalysts

Sensitized photochemistry evolved over the last 20 years into an enabling technology for the synthesis of complex organic molecules due to new mechanistic concepts and advances in light sources.¹ The use of visible light and dual catalytic systems allow now challenging transformations with good selectivity under mild reaction conditions.² Although light is an ideal reagent for chemistry (cheap, safe, can be used in large excess) it comes with certain limitations:

1. Compared to chemical bond energies, the energy of a visible light photon is small and photocatalytic activation of stronger bonds therefore requires special strategies.³
2. Photoinduced electron transfer leads to radical ions or combined with proton transfer to radicals, but the majority of chemical reactions proceeds via ionic intermediates. How can we generate reactive anions by light?⁴
3. Metal complexes and organic dyes are widely used as molecular photocatalysts in synthesis, but their stability and reuse can be problematic. Organic semiconductors are a valid alternative, particular for applications at larger scale.⁵

The lecture discusses approaches from our laboratory to overcome these and other current and future challenges in chemical photocatalysis.

1. L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10034.
2. D. Petzold, M. Giedyk, A. Chatterjee, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1193.
3. I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, 346, 725. I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8544. A. Chatterjee, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14289. M. Giedyk, R. Narobe, S. Weiß, D. Touraud, W. Kunz, B. König, *Nat. Catal* **2020**, 3, 40.
4. Q.-Y. Meng, T. E. Schirmer, A. L. Berger, K. Donabauer, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11393 – 11397. S. Wang, B.-Y. Cheng, M. Sršen, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 7524–7531. M. Schmalzbauer, T. D. Svejstrup, F. Fricke P. Brandt, M. J. Johansson, G. Bergonzini, B. König **2020**, 6, 2658 - 2672.
5. I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, *Science* **2019**, 365, 360. J. Khamrai, I. Ghosh, A. Savateev, M. Antonietti, B. König, *ACS Catalysis* **2020**, 10, 3526.



遷移金属触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応の開発

(東大院工) ○西林 仁昭

Development of Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Propargylic Substitution Reactions
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)○Yoshiaki Nishibayashi

We have developed transition metal-catalyzed propargylic substitution reactions and their asymmetric versions. It is interesting that a series of reactions proceeded via allenylidene complexes as key reactive intermediates. The research history of the development of the propargylic substitution reactions and the research concept led to the development of the asymmetric versions will be introduced at the presentation.

Keywords : Allenylidene Complexes; Copper; Propargylic Substitution Reactions; Ruthenium

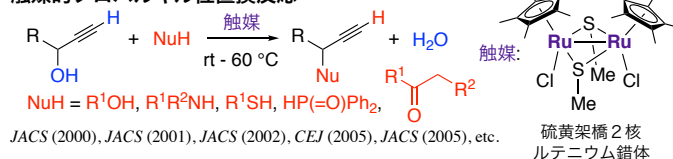
遷移金属錯体を用いた触媒的アリル位置換反応は、対応する不斉反応も含めて、有機合成反応の中で最も信頼できる分子変換反応の一つである。これとは対照的に、遷移金属錯体を用いた触媒的プロパルギル位置換反応は、反応中間体の制御の困難さなどのためにその開発が遅れており、一般性の高い触媒系は報告されていなかった。このような研究背景を踏まえて触媒的プロパルギル位置換反応の開発に着手した。

1. ルテニウム触媒を用いたプロパルギル位置換反応および関連反応の開発

新規な硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いて、ほぼ完全な位置選択性を示すとともに様々な種類の求核試薬が適用可能な一般性の高いプロパルギル位置換反応を開発した。この反応は、これまで触媒反応に組み込まれることのなかったアレニリデン錯体を鍵中間体として

進行する非常に興味深いものである。この反応の発見を契機として、アレニリデン錯体を經由して進行する芳香族化合物のプロパルギル化反応、プロパルギルアルコールとオレフィン類とのアレニリデン-エン反応、プロパルギルアルコールと2-ナフトール類との[3+3]型環化付加反応などの関連する新規な触媒反応の開発にも成功した。

触媒的プロパルギル位置換反応

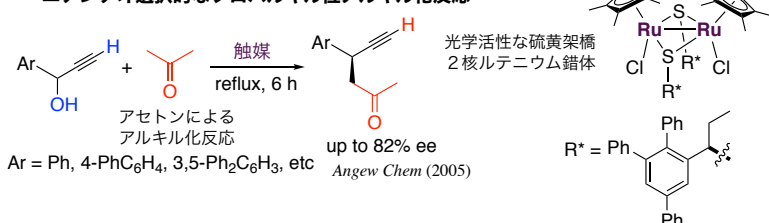


2. ルテニウム触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応および関連反応の開発

前述した研究成果を踏まえ、架橋硫黄上に光学活性基を導入した硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いることにより、エナンチオ選択的プロパルギル位置換反応を世界で初めて

達成した。同様の不斉発現機構を利用した芳香族化合物のエナンチオ選択的プロパルギル化反応、アレニリデン-エン反応を經由するプロパルギルアルコールとオレフィン類とのエナンチオ選択的炭素-炭素結合生成反応、プロパルギルアルコールと2-

エナンチオ選択的なプロパルギル位アルキル化反応

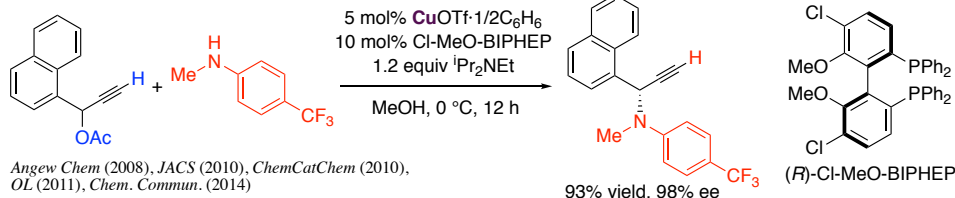


ナフトール類とのエナンチオ選択的[3+3]型環化付加反応を達成した。また、鍵中間体である光学活性なルテニウム-アレニリデン錯体の単離に成功し、不斉発現機構を解明することにも成功した。

3. 銅触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応および関連反応の開発

ルテニウム触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応において

エナンチオ選択的なプロパルギル位アミノ化反応

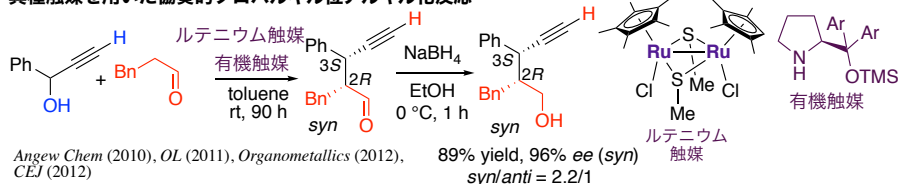


は、高いエナンチオ選択性を達成できたのは炭素求核試薬を用いた反応系に限られ、ヘテロ原子求核試薬を用いた反応ではエナンチオ選択性は低かった。このような研究背景を踏まえて触媒を探索し、光学活性なジホスフィンなどを不斉配位子とする銅触媒によるエナンチオ選択的なプロパルギル位アミノ化およびエーテル化反応の開発に成功した。アミノ化に関しては理論計算を行うことで銅-アレニリデン錯体を鍵中間体として進行する詳細な反応機構を解明することにも成功した。

4. 異種及びハイブリッド触媒を用いた協奏的不斉プロパルギル位置換反応の開発

性質が大きく異なる異種触媒共存下でのみ特異的に進行する新しいタイプの協奏的不斉反応

異種触媒を用いた協奏的なプロパルギル位アルキル化反応



の開発に成功した。有機触媒と遷移金属触媒存在下にアルデヒドと光学活性アミンとから系中で発生したエナミンを求核剤に用いることで、また、二種類の遷移金属触媒存在下に活性メチレンから系中で発生する光学活性エノラート類を求核剤に用いることで、エナンチオ選択的なプロパルギル位アルキル化に成功した。さらに、遷移金属触媒部位と有機触媒部位を同一分子内に含むハイブリッド型触媒を設計・合成し、従来は達成困難であった協奏的不斉プロパルギル位置換反応に成功した。これらの異種触媒およびハイブリッド触媒を用いたときにのみ特異的に進行する触媒反応の開発は、有機合成化学において新しい方法論を提示したと言える。

以上の様に、達成した一連の研究成果は、有機合成化学の分野に留まらず、有機金属化学や錯体化学等の関連する研究領域に影響を与える興味深いものである¹⁻³⁾。

参考文献

- 1) 遷移金属触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応の開発, 西林仁昭, *The Chemical Times* **2021**, 20-25.
- 2) 触媒的不斉プロパルギル位置換反応の開発, 西林仁昭, *有機合成化学協会誌* **2016**, 55, 2-13.
- 3) Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohol Derivatives with Nucleophiles Y. Nishibayashi, *Synthesis* **2012**, 44, 489-503.

Rational design of metal-responsive allosteric DNAzymes

(Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Yusuke Takezawa

Keywords: DNAzyme; Metal-mediated artificial base pair; Allosteric regulation; Artificial DNA

Deoxyribozymes (DNAzymes) are catalytically active oligodeoxynucleotides, commonly obtained by *in vitro* selection. DNAzymes have been applied to the development of a wide variety of DNA-based molecular systems such as biosensors, molecular machines, and logic operators. Allosteric regulation of DNAzyme activity is gaining increasing interest as a promising strategy for building stimuli-responsive DNA systems. In this study, we rationally designed and synthesized metal-responsive allosteric DNAzymes by incorporating artificial metal-mediated base pairs^[1] consisting of two ligand-type unnatural nucleobases and a bridging metal ion.

1. Development of Cu^{II}-responsive split DNAzymes

Metal-responsive DNAzymes were first designed by splitting a well-known RNA-cleaving E5 DNAzyme (Joyce, 1995) in two halves (Fig. 1).^[2] A pair of hydroxypyridone nucleotides (**H**) (Shionoya, 2002) forming a stable Cu^{II}-mediated base pair (**H**–Cu^{II}–**H**) were incorporated into its stem region. The RNA-cleaving activity of the **H**-modified DNAzyme in the presence of 1 equiv of Cu^{II} ions ($k_{\text{obs}} = 0.16 \text{ h}^{-1}$) was significantly higher than that in the absence of Cu^{II} (0.029 h^{-1}). The enhanced activity was due to the reconstruction of the catalytically active DNAzyme via the Cu^{II}-mediated formation of a **H**–Cu^{II}–**H** base pair. The DNAzyme activity was found to respond specifically to Cu^{II} ions (Fig. 1c) and was regulated during the reaction by the addition, removal, and reduction of Cu^{II}. In addition, metal-dependent orthogonal activation of **H**-modified and Hg^{II}-responsive DNAzymes was demonstrated based on **H**–Cu^{II}–**H** and widely studied T–Hg^{II}–T base pairing.

To increase the efficiency of the Cu^{II}-dependent activation, we designed another DNAzyme with the use of 4-carboxy-imidazole (**Im**^C) nucleotides (Müller, 2019) forming a highly stabilizing **Im**^C–Cu^{II}–**Im**^C base pair (Fig. 1).^[3] The activity of the **Im**^C-modified DNAzyme was efficiently suppressed in

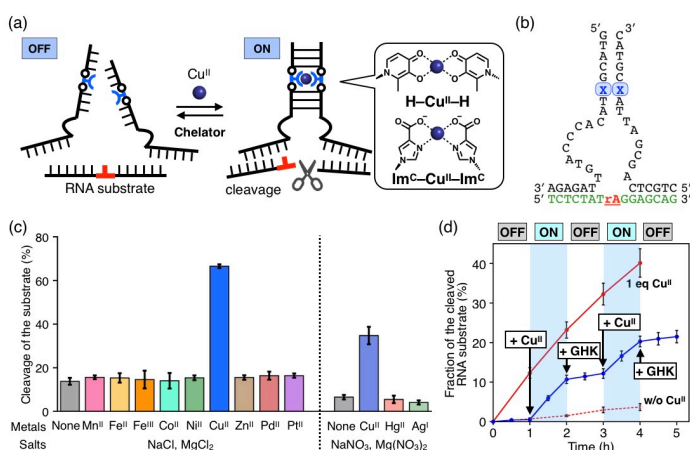


Fig. 1 Cu^{II}-responsive split DNAzymes. (a) Design. (b) Sequences. X = **H** or **Im**^C. (c) Metal selectivity of the **H**-modified DNAzyme. (d) Metal-responsive switching of the catalytic activity of the **Im**^C-modified DNAzyme. GHK: a Cu^{II}-binding peptide.

the absence of Cu^{II} ions, but was enhanced 12-fold with the addition of Cu^{II} . Repeated switching of the activity was also demonstrated by the alternate addition and removal of Cu^{II} ions (Fig. 1d).

2. Development of single-stranded Cu^{II} -responsive DNAzymes

Cu^{II} -responsive allosteric DNAzymes were then constructed without splitting the strands.^[4] The original RNA-cleaving DNAzyme was modified by incorporating a **H–H** base pair into the stem, and the loop sequences were changed so that

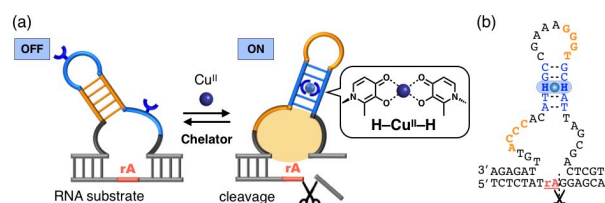


Fig. 2 Cu^{II} -responsive single-stranded DNAzyme. (a) Design. (b) Sequence.

the formation of a **H– Cu^{II} –H** pair induces the conversion of the catalytically inactive structure to the active form (Fig. 2). In the presence of Cu^{II} ions, the non-split **H**-modified DNAzyme showed 6.8-times higher activity than that in the absence of Cu^{II} . A fluorescence assay using pyrrolocytosine confirmed that the addition of Cu^{II} induced the intramolecular structural change as designed. The DNAzyme activity was reversibly switched by adding and removing Cu^{II} ions under isothermal conditions.

This design strategy can be applied to metal-dependent allosteric regulation of other DNAzymes. For example, an AND-gate DNAzyme was developed by incorporating a **H– Cu^{II} –H** pair into an in-vitro-selected Ag^{I} -responsive DNAzyme (Lu, 2016). Introduction of multiple **H– Cu^{II} –H** pairs also afforded a Cu^{II} -responsive DNAzyme.^[5]

3. Development of metal-responsive DNAzymes using a bifacial 5-hydroxyuracil base

We also developed a metal-responsive DNAzyme using bifacial 5-modified pyrimidine nucleobases^[6,7] that form both hydrogen-bonded and metal-mediated base pairs. An RNA-cleaving NaA43 DNAzyme (Liu, 2015) was modified by incorporating 5-hydroxyuracil (U^{OH}) bases. U^{OH} was found to form Gd^{III} -mediated $\text{U}^{\text{OH}}\text{–Gd}^{\text{III}}\text{–U}^{\text{OH}}$ base pairs as well as Watson–Crick-like $\text{U}^{\text{OH}}\text{–A}$ pairs.^[6] The modified DNAzyme was designed so that the addition of Gd^{III} induces structural conversion via base-pair switching from $\text{U}^{\text{OH}}\text{–A}$ to $\text{U}^{\text{OH}}\text{–Gd}^{\text{III}}\text{–U}^{\text{OH}}$. As a result, the catalytic activity of the U^{OH} -modified DNAzyme was increased 14-fold by the addition of Gd^{III} ions, indicating the Gd^{III} -dependent allosteric regulation.

These studies established that metal-responsive DNAzymes are rationally designed by the incorporation of artificial metal-mediated base pairs. The design concept presented here would provide a powerful tool for developing stimuli-responsive DNA molecular systems.

1) Y. Takezawa, J. Müller, M. Shionoya, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 622. 2) Y. Takezawa, T. Nakama, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 19342. 3) Y. Takezawa, L. Hu, T. Nakama, M. Shionoya, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, 59, 21488. 4) T. Nakama, Y. Takezawa, D. Sasaki, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 10153. 5) T. Nakama, Y. Takezawa, M. Shionoya, *Chem. Commun.*, **2021**, in press, DOI: 10.1039/D0CC07771B. 6) Y. Takezawa, K. Nishiyama, T. Mashima, M. Katahira, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 14713. 7) Y. Takezawa, A. Suzuki, M. Nakaya, K. Nishiyama, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 21640.

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

[S01-4pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroko Yamada, Takanori Fukushima

Mon. Mar 22, 2021 1:00 PM - 2:50 PM Webiner 1 (Online Meeting)

[S01-4pm-01] Visualization and Functional Development of Cell-inspired Supramolecular Materials

○Ryou Kubota¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[S01-4pm-02] On Emerging Energy Storage/Conversion Functions in Porous π -Conjugated Frameworks

○Ken Sakaushi¹ (1. National Institute for Materials Science)

1:30 PM - 2:00 PM

[S01-4pm-03] 30 Year's of OLED research

○Junji Kido¹ (1. Yamagata University)

2:00 PM - 2:50 PM

Visualization and Functional Development of Cell-inspired Supramolecular Materials

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Ryou Kubota

Keywords: Hydrogels; Confocal microscopy; Multicomponent Self-assembly; Self-sorting; Out-of-equilibrium

Cells are supramolecular materials consisting of a wide variety of components such as proteins, DNA/RNA, and lipids. In living cells, orthogonal biological supramolecules, such as cytoskeleton and organelle, communicate with each other to exhibit functions. Such sophisticated biological phenomena, including orthogonal formation of supramolecules by self-sorting and out-of-equilibrium spatial pattern formation, provide implications to further functionalize artificial soft materials. However, it is still difficult for synthetic chemists to imitate most of fascinating biological phenomena. During my research, I have developed cell-inspired supramolecular materials (porous crystals¹⁻⁴ and supramolecular hydrogels⁵⁻¹²) based on multicomponent self-assembly and out-of-equilibrium chemistry by use of molecular imaging techniques such as single-crystal X-ray analysis and confocal microscopy^{13,14}. In this presentation, I will mainly describe my recent achievements about supramolecular double-network hydrogels and a supramolecular propagating wave.

1. Supramolecular double-network hydrogels formed through self-sorting phenomena

Cytoskeletons, such as actin and microtubule, form orthogonal supramolecular fibers through self-sorting phenomena, which allows to exhibit their own functions without interference with each other. Self-sorting phenomena is thus powerful to integrate functions (stimuli responses) of multiple artificial supramolecular nanofibers consisting of small organic molecules (hydrogelators). We found that structurally-distinct peptide- and lipid-type hydrogelators are good candidates for self-sorting and succeeded in *in-situ* visualization of their self-sorting supramolecular fibers by confocal laser scanning microscopy (CLSM).^{5,6} Furthermore, the resultant supramolecular double network (SDN) hydrogels exhibited stimuli responses without interference with each other, resulting in bidirectional control of the gel strength and protein release rate.⁷ Very recently, we also succeeded in construction of two distinct self-sorting network patterns by kinetically-controlled seed formation.⁹

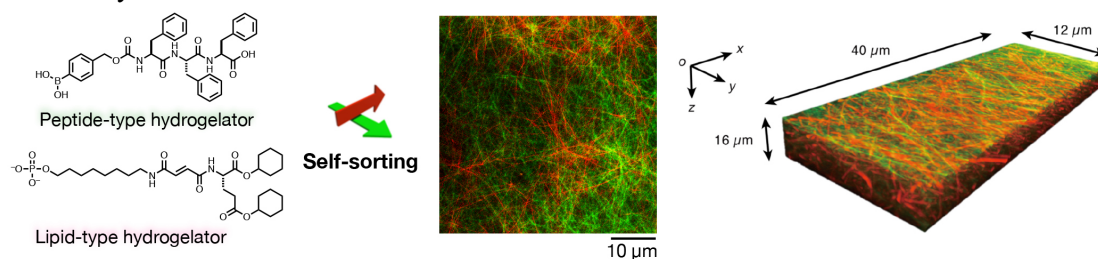


Fig. 1. Super-resolution imaging of self-sorting supramolecular nanofibers.

2. Protein-responsive protein release from a supramolecular-polymer hydrogel composite¹⁰

Supramolecular hydrogels is one of promising scaffolds for rational design of stimulus response, while their mechanical stiffness is not sufficient for practical usage. To overcome this drawback, we developed a novel composite hydrogel by combining of an enzyme-responsive supramolecular gel and a physically cross-linked polymer gel. CLSM imaging clearly visualized the segregated structure of the supramolecular nanofibers and the polymer network. Moreover, we succeeded to demonstrate the controlled release of the embedded proteins in response to non-enzymatic proteins by incorporation of an enzyme-activation system into the composite hydrogel (Fig. 2). Such multicomponent chemical system would provide a novel design principle for the next-generation soft materials with life-like functions.

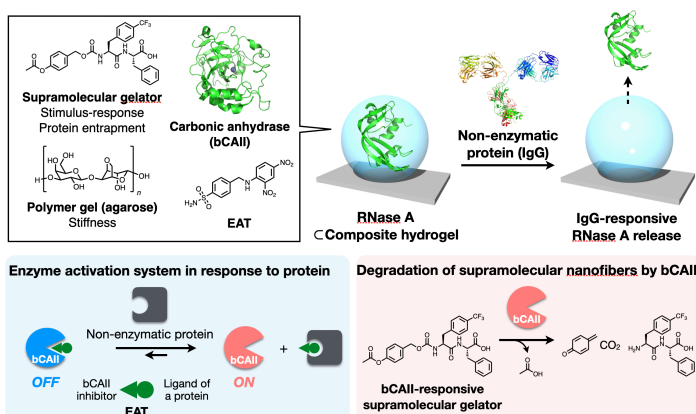


Fig. 2. Controlled protein release from a composite hydrogel.

3. Force generation by a propagating wave of supramolecular nanofibers¹¹

Cells exhibit a variety of sophisticated out-of-equilibrium functions through spatiotemporal patterns, such as oscillations and propagating waves. However, emergence of spatiotemporal patterns by artificial supramolecules remains in fancy. To realize a propagating wave of supramolecular nanofibers, we designed a reaction network for the formation and decomposition of nanofibers by chemically-orthogonal stimuli (Fig. 3 left). Real-time CLSM imaging visualized a propagating wave in which the formation and decomposition of supramolecular fibers are spatiotemporally coupled (Fig. 3 right). Furthermore, we found that the supramolecular wave can generate a force that pushes the microbeads.

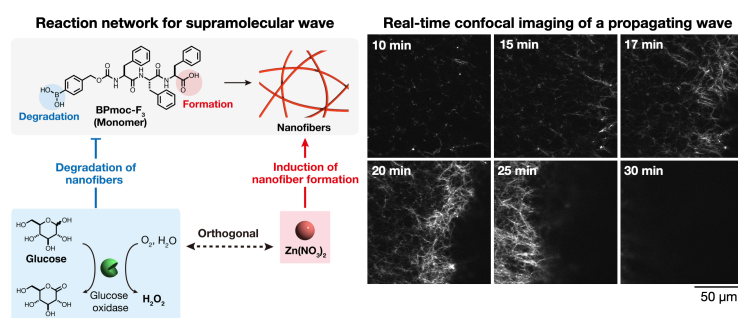


Fig. 3. Propagating wave of supramolecular nanofibers.

References

1. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2461–2464 (2012).
2. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 8310 (2014).
3. *Nature Chem.* 6, 913 (2014).
4. *Chem. Sci.* 7, 2217 (2016).
5. *Nature Chem.* 8, 743 (2016).
6. *Bioconjugate Chem.* 29, 2058 (2018).
7. *Nature Nanotechnol.* 13, 165 (2018).
8. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 4997 (2019).
9. *Nature Commun.* 11, 4100 (2020).
10. *Nature Commun.* 11, 3859 (2020).
11. *Nature Commun.* 11, 3541 (2020).
12. *Chem. Lett.* 49, 1319 (2020).
13. *ChemistryOpen* 9, 67 (2020).
14. *Chem. Rev.* submitted.

多孔性 π 共役高分子構造体が創発するエネルギー変換・貯蔵機能の開拓

(物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点) ○坂牛 健

On Emerging Energy Storage/Conversion Functions in Porous π -Conjugated Framework
(Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science) ○Ken Sakaushi

This *Lecture* provides a wide spectrum of investigations standing on fundamental science aiming to design electrochemical energy storage/conversion functions and to understand the complicated electrode processes emerged by these functions. The themes of this *Lecture* are:

(1) Designer porous π -conjugated frameworks towards multielectron-transfer-based energy storage using multi-electronic-states. ¹⁻⁴⁾

(2) Heterojunction-type electrocatalysts based on porous π -conjugated frameworks for enhanced activity and selectivity control. ⁵⁻⁷⁾

(3) An analytical method to uncover complicated electrochemical energy conversion reactions. ⁸⁻¹⁰⁾

Keywords : Porous π -Conjugated Framework, Energy Storage/Conversion, Multielectron Transfer Reaction, Electrode Process, Microscopic Reaction Mechanism

有機配位子と金属を自在に組み合わせて構築される多孔性 π 共役高分子構造体が創発する高次エネルギー貯蔵・貯蔵機能の開拓と、それら複雑なエネルギー変換過程の微視的機構の解析について、以下の主題を中心に講演する：

(1) 適切な多孔性 π 共役高分子構造体の設計により、複数の電子状態が協奏的に創発する多電子移動型エネルギー貯蔵機構について。 ¹⁻⁴⁾

(2) 多孔性 π 共役高分子構造体と金属をヘテロ接合して作り出される界面が、電極反応の高効率化や高選択性に寄与する活性点の創出について。 ⁵⁻⁷⁾

(3) 複雑な電気化学的エネルギー変換反応を、より詳細に理解するための解析法について。 ⁸⁻¹⁰⁾

1) K. Sakaushi, In *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials: Fabrication, Properties, and Applications*, Q. Li (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2018, 419-444.

2) K. Sakaushi, G. Nickerl, F. M. Wissler, D. Nishio-Hamane, E. Hosono, H.S. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7850.

3) K. Sakaushi, E. Hosono, G. Nickerl, T. Gemming, H.S. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1485.

4) K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8886.

5) K. Sakaushi, M. Antonietti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1591.

6) K. Sakaushi, A. Lyalin, S. Tominaka, T. Taketsugu, K. Uosaki, *ACS Nano* **2017**, 11, 1770.

7) K. Sakaushi, K. Uosaki, *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, 26, 100661.

8) K. Sakaushi, T. Kumeda, S. Hammes-Schiffer, M. M. Melander, O. Sugino, *PCCP* **2020**, 22, 19401.

9) K. Sakaushi, *PCCP* **2020**, 22, 11219.

10) K. Sakaushi, A. Lyalin, T. Taketsugu, K. Uosaki, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, 121, 236001.

有機 EL 研究 30 年

(山形大院有機材料) 城戸 淳二

30 Years of Organic LED Research (*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University*) Junji Kido

Research in OLED became active since Tang's group reported thin-film multilayer-type OLED in 1987. In 1993, polymer-based white-light-emitting OLEDs were developed for the first time. Since then, the performance of white OLEDs has been steadily improved. Recently, high quantum efficiencies (QEs) can be obtained by using phosphorescent emitters such as iridium complexes. External QE of 25—30% was achieved for blue, green and red OLEDs, which correspond to the internal QE of nearly 100%. Device lifetime at high luminance levels, which is required for general lighting, has been significantly improved by using the so-called multiphoton structure (tandem structure). By combining the above technologies, OLEDs can be extremely efficient and possess extremely long lifetime, even at high luminance level. Large-size OLED displays based on such white OLEDs have been commercialized. For general lighting, Lumiotec Inc. has started small-scale production of white OLED panels in Yonezawa, and luminaires using their panels have been commercialized. In this talk, 30 years of OLED research will be discussed.

Keywords : OLED; Organic Semiconductor; White Light; Display;

有機 EL の研究は 80 年代の後半に活発になり、1993 年に色素分散高分子を用いて初めて白色発光が報告された。その後、有機半導体材料や新規デバイス構造の開発により、素子特性が着実に向上した。発光効率に関しては、当初は蛍光色素が用いられ、外部量子効率で 5~7% 程度であったが、イリジウム錯体などのリン光発光材料が用いられるようになり、今では外部量子効率で 25~30% が得られるようになり、これは内部量子効率で 100% に相当する。素子の駆動寿命もマルチフォトン構造と呼ばれるタンデム化することにより、高輝度でも長寿命化することができるようになった。特に白色素子はカラーフィルターと組み合わせることにより、大型ディスプレイに応用され、現在では 55~77 インチの有機 EL テレビとして普及している。照明用の白色パネルも Lumiotec 社が設立され、山形県米沢市において少量生産を開始した。本講演では、この 30 年の有機 EL 研究の進展を紹介する。

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

[S02-4pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Michio Murata, Shinobu Itoh

Mon. Mar 22, 2021 1:00 PM - 3:40 PM Webiner 2 (Online Meeting)

[S02-4pm-01] Synthetic Epigenome Manipulation with Chemical Catalyst Systems

○Kenzo Yamatsugu¹ (1. Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo)

1:00 PM - 1:30 PM

[S02-4pm-02] Development of synthetic oligoamides with predictable shapes and application of the oligomers for manipulating biomolecules

○Jumpei Morimoto¹ (1. The University of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[S02-4pm-03] Molecular Structural and Functional Studies on Iron-Related Proteins

○Yoshitsugu Shiro¹ (1. University of Hyogo)

2:00 PM - 2:50 PM

[S02-4pm-04] Research on the efficient enantioselective total synthesis of useful bioactive polycyclic compounds

○Masahisa Nakada¹ (1. Waseda University)

2:50 PM - 3:40 PM

化学触媒による合成的エピゲノム操作研究

(東大院薬¹) ○山次 健三¹

Synthetic Epigenome Manipulation with Chemical Catalyst Systems (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo) ○Kenzo Yamatsugu¹

Chemical modifications of histones (i.e., posttranslational modifications: PTMs) play pivotal roles in epigenetic regulation of gene expression. A chemical method to introduce the modifications in chromatin or in living cells, thus, holds promise as an epigenetic tool and a new modality for regulating cellular functions. I would like to present here two chemical catalyst systems for synthetic histone acetylation. One consists of a chromatin-localizing nucleophilic catalyst (16DMAP) and a phenyl acetate-type acetyl donor (Pac-gly). This system enabled high-yield, selective acetylation of histone lysine residues. Application of this system to *Xenopus laevis* sperm chromatin revealed that synthetic acetylation of *Xenopus* chromatin prevents DNA replication in *Xenopus* egg extracts. The other is PEG-LANA-DSS, which consists of thioester-activating nucleophilic catalyst, DSS and metabolically stabilized histone-binding peptide, PEG-LANA. This system enabled regioselective histone acetylation at H2BK120 in living cells, and the synthetic acetylation suppressed physiological H2B ubiquitination. Those results suggest that our chemical catalyst systems for histone acetylation will be a useful tool to manipulate epigenome for elucidating/regulating epigenetic mechanisms. **Keywords :** Epigenome; Histone; Catalyst; Acetylation; Lysine

染色体を構成するヒストンタンパク質は多様な翻訳後修飾を受けて遺伝子転写を制御している。特にヒストンのリジン残基のアセチル化は遺伝子転写を亢進することが知られているが、その多様な機能には未解明点も多い。したがって、染色体中さらには生細胞中のヒストンに翻訳後修飾を人為導入できる化学的手法を開発すれば、有用なエピジェネティクスツールとなるほか、新しい細胞機能制御法になると考えられる。本講演では、最近開発した2つの化学触媒系とその応用を紹介する。

1) ヒストンの超高収率アセチル化触媒系の開発と *Xenopus Laevis* 精子核への応用¹⁾

求核触媒である DMAP のオリゴマー触媒 (16DMAP) と、酢酸フェニル誘導体のアセチルドナー (Pac-gly) からなるヒストンアセチル化触媒系を開発した (Fig 1)。本触媒系は、アセチルドナーの加水分解や触媒非存在下でのリジン残基との反応は遅いにも関わらず、16DMAP によってアセチルドナーが効率的に活性化され、正に荷電することで染色体に結合した触媒近傍のヒストンリジン残基を 90%以上の収率でアセチル化する。この興味深い反応性は、DMAP と Pac からアセチルピリジニウムイオン中間体を生じる際、脱離基となるフェノキシドアニオンがリジンアミノ基を脱プロトン化し、求核剤と求電子剤を同時に近傍で発生させる安定な遷移状態を経由するためであることが DFT 計算から示唆されている。開発した触媒系によるヒストンアセチル化が細胞周期に与える影響を、アフリカツメガエル卵無細胞系を用いて調べたところ、アセチル化レベル依存的に DNA の複製が遅延することがわかった。詳細な表現型解析により、クロマチン結合因子 ELYS のクロマチン結合が阻害されることで核

膜孔の形成が阻害され、DNA複製因子の核内輸送に障害が生じることが示唆された。

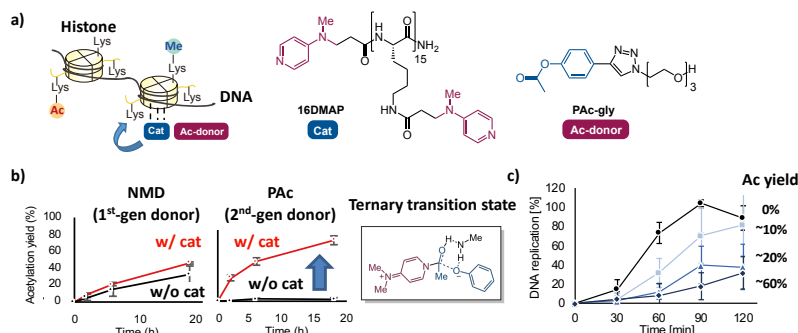


Fig. 1 Synthetic hyperacetylation of nucleosomal histones. a) Structures of the catalyst and Ac-donor. b) Lysine acetylation with and without catalyst. c) Acetylation level-dependent delay of DNA replication in *Xenopus* egg extracts.

2) 生細胞内ヒストンの位置選択的アセチル化触媒系によるエピゲノム介入²⁾

これまでに、動的チオール・チオエステル交換反応によるアセチル基の触媒分子内への取り込みと続くピリジン窒素の求核攻撃によるアセチルピリジニウムイオン中間体の形成によってアセチル CoA を活性化し、近傍のリジン残基へとアセチル基を転移させる触媒 DSH を開発していた³⁾。DSH 触媒をヒストン結合ペプチド LANA に共役した触媒 LANA-DSH は精製核中のヒストン H2B の 120 番目のリジン残基 (H2BK120) を位置選択的にアセチル化することに成功していたが、生細胞内でのヒストンアセチル化は達成できていなかった。今回、①細胞内の還元的環境で活性な DSH 触媒を放出するプロドラッグ DSS の開発、②細胞膜透過型アセチルドナー NAC-Ac の開発、③LANA ペプチドの細胞内代謝安定性の向上、を行うことで、生細胞内において H2BK120 を位置選択的にアセチル化 (Ac) することに成功した (Fig. 2)。本触媒系によって H2BK120Ac を導入した細胞においては、同残基でのユビキチン化レベルが低下しており、化学触媒による細胞内エピゲノムへの介入に成功した。

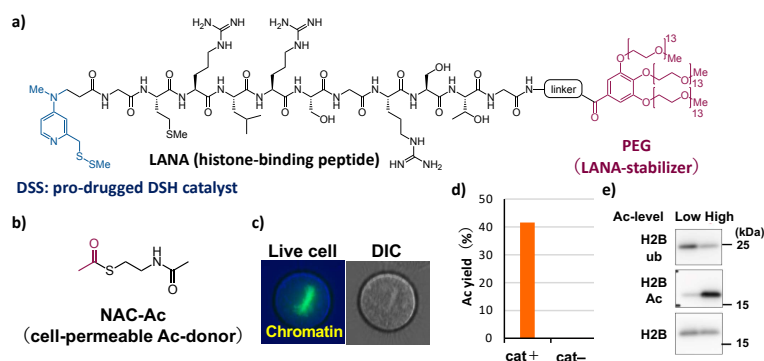


Fig. 2 Live-cell epigenome manipulation by synthetic histone acetylation catalyst system. a) A structure of PEG-LANA-DSS catalyst. b) A structure of NAC-Ac donor. c) Subcellular localization of PEG-LANA peptide. d) In-cell histone lysine acetylation at H2BK120. e) The synthetic histone acetylation intervened in physiological H2B ubiquitination.

1) H. Kajino, T. Nagatani, M. Oi, T. Kujirai, H. Kurumizaka, A. Nishiyama, M. Nakanishi, K. Yamatsugu, S. A. Kawashima, M. Kanai, *RSC Chem. Biol.* **2020**, 1, 56.

2) Y. Fujiwara, Y. Yamanashi, A. Fujimura, Y. Sato, T. Kujirai, H. Kurumizaka, H. Kimura, K. Yamatsugu, S. A. Kawashima, M. Kanai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2021**, in press.

3) Y. Amamoto, Y. Aoi, N. Nagashima, H. Suto, D. Yoshidome, Y. Arimura, A. Osakabe, D. Kato, H. Kurumizaka, S. A. Kawashima, K. Yamatsugu, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7568.

Development of Synthetic Oligoamides with Predictable Shapes and Application of the Oligomers for Manipulating Biomolecules

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○ Jumpei Morimoto

Keywords: Oligoamides; N-Substituted Peptides; Peptoids; Protein-Protein Interactions; Structural Organic Chemistry

Peptides exhibit diverse biological functions by interacting with biological molecules via their wide surface area. However, they suffer from low membrane permeability, and thus the application of peptides for protein ligands are currently mostly restricted to extracellular targets.

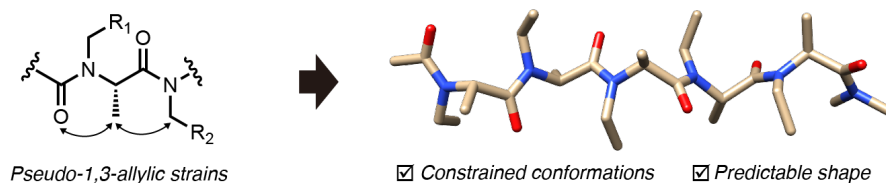
Oligo(*N*-substituted glycines) (oligo-NSGs) exhibit high membrane permeability derived from their *N*-substituted amide backbone structure, and thus they are expected to overcome the limitations of peptides.¹ However, oligo-NSG-based protein ligands often show low affinities due to their conformational flexibility.

In this presentation, I will talk about our recent efforts on developing conformationally constrained peptoids that are potentially useful for designing ligands binding to intracellular proteins. Based on the proposal by Gao and Kodadek in 2013,² we assumed that introduction of methyl groups at backbone α -carbons of oligo-NSG will constrain conformation of the oligomers. The resulting oligo(*N*-substituted alanines) (oligo-NSA) are expected to be conformationally constrained due to the effects of pseudo-1,3-allylic strains. Although there were attempts to introduce NSA residues to peptoids,³ there had been no detailed structural analysis reported for oligo-NSA, and thus conformational rigidity of oligo-NSA had not been validated.

To facilitate structural analysis of oligo-NSA for validating the expected conformational rigidity, we first established a solid phase synthetic method of the oligomer.⁴ In the established synthetic method, oligo-NSA is synthesized via the following three steps: (i) coupling reaction of Fmoc-Ala-OH; (ii) Fmoc deprotection; and (iii) reductive alkylation to introduce *N*-substituents. With this method, oligo-NSA with diverse *N*-substituents can be synthesized using commercially available aldehydes.

With the established synthetic method, we conducted detailed conformational analysis of oligo-NSA.⁴ X-ray crystallographic analysis showed that oligo-NSA forms an extended shape that is consistent with the conformational restrictions by pseudo-1,3-allylic strains.

Oligo(*N*-Substituted alanines)



Nuclear magnetic resonance (NMR) studies suggested that oligo-NSA maintain the extended shape in water. Furthermore, electron paramagnetic resonance (EPR) measurements together with molecular dynamics (MD) simulations suggested that the extended shape is stable in solution.

The conformational rigidity of oligo-NSA is expected to be beneficial for designing protein ligands. To demonstrate the utility of oligo-NSA for protein ligands, we designed ligands binding to an oncogenic protein MDM2.⁴ MDM2 is known to bind to an α -helical domain of p53. Three hot spots, i.e. Phe19, Trp23, and Leu26, on the α -helix are known to dominantly contribute to the binding. Therefore, molecules that display the three hot spots in a similar manner with p53 are expected to bind to MDM2. The predictable shape of oligo-NSA enabled rational design of such a molecule. The designed oligo-NSA bound to MDM2 and competitively inhibited the interaction of MDM2 and p53 as expected. On the other hand, a peptoid with the same functional groups but with oligo-NSG backbone did not bind to MDM2, suggesting that the constrained conformations of oligo-NSA are important for the designed molecule to bind to MDM2. The results demonstrated the utility of the new synthetic oligoamides as protein ligands.

To further expand the utility of the conformationally constrained oligoamides as molecular scaffolds for protein ligands, we are currently exploring building blocks for conformationally constrained N-substituted oligoamides other than N-substituted alanines. One of the attractive candidates is N-substituted β -peptides, which is called β -peptoids. To realize conformationally constrained β -peptoids, we first established a synthetic method of β -peptoids with substituents on backbone carbons.⁵ Utilizing the synthetic method, we have been designing and synthesizing β -peptoids with constrained conformations.⁶

Further expansion of the structures of N-substituted oligoamides with predictable shapes will, in future, facilitate designing protein ligands with high membrane permeability that will be useful as molecular probes for molecular biology and inhibitors for drug discovery.

1) a) R. J. Simon, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1992**, 89, 9367. b) S. M. Miller, R. J. Simon, S. Ng, R. N. Zuckermann, J. M. Kerr, W. H. Moos, *Drug Dev. Res.* **1995**, 35, 20. c) P. Yu, B. Liu, T. Kodadek, *Nat. Biotechnol.* **2005**, 23, 746. d) R. N. Zuckermann, T. Kodadek, *Curr. Opin. Mol. Ther.* **2009**, 11, 299–307. 2) Y. Gao, T. Kodadek, *Chem. Biol.* **2013**, 20, 360. 3) a) K. Pels, T. Kodadek, *ACS Comb. Sci.* **2015**, 17, 152. b) R. Kaminker, I. Kaminker, W. R. Gutekunst, Y. Luo, S. Lee, J. Niu, S. Han, C. J. Hawker, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5237. c) R. Kaminker, A. Anastasaki, W. R. Gutekunst, Y. Luo, S. H. Lee, C. J. Hawker, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9631. 4) J. Morimoto, Y. Fukuda, D. Kuroda, T. Watanabe, F. Yoshida, M. Asada, T. Nakamura, A. Senoo, S. Nagatoishi, K. Tsumoto, S. Sando *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14612. 5) J. Morimoto, Y. Fukuda, S. Sando, *Org. Lett.* **2017**, 19, 5912. 6) J. Morimoto, J. Kim, D. Kuroda, S. Nagatoishi, K. Tsumoto, S. Sando, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2277.

分子構造を基盤にした鉄結合タンパク質の機能解明

(兵庫県立大院生命理学) 城 宜嗣

Functional Studies of Iron-Related Proteins on Molecular Basis (*Graduate School of Life Science, University of Hyogo*) Yoshitsugu Shiro

Iron is an essential element for all of lives. It works as an active site of some enzymes, which are involved in many physiological reactions such as energy, materials and information conversion. We have studied on structure and function of several iron-containing proteins and enzymes in atomic level, and proposed their physiological roles in molecular level. In the presentation, I focused on our results on denitrifying fungal and bacterial nitric oxide reductases, iron containing enzymes. In addition, proteins involved in heme acquisition in pathogens such as heme-importer, heme-exporter, heme-sensor and heme-degradation enzymes have been characterized.

Keywords : *Iron-bound proteins, Iron Dynamics in Biological System, Hemoproteins, Molecular Structure Analysis, Nitric Oxide*

いくつかの金属元素は生体内に極微量存在し、タンパク質の活性中心として様々な生理反応に関与し、生体の恒常性維持に重要な機能を果たしている。本研究では、これら生体内金属元素の中でも最も多く存在し、すべての生物にとって必須の鉄 Fe に着目し、生体内のエネルギー・物質・情報変換系で重要な働きをするいくつかの鉄結合タンパク質・酵素の化学的機能について、それらの構造情報を基盤に電子・原子・分子レベルで明らかにしてきた。その中で、一酸化窒素 NO を無毒化する酵素である一酸化窒素還元酵素 Nitric Oxide Reductase (NOR)に関する研究成果を中心に講演する。さらに、生体内での鉄の動態、すなわち生体による鉄の吸収、膜輸送、濃度感知、貯蔵、活用の際に機能する種々のタンパク質に関する研究についても紹介し、新しい研究分野である「生命金属科学」進展の可能性にも触れる。

一酸化窒素還元酵素の構造と機能を基盤にした一酸化窒素の生体内動態の解明

一酸化窒素還元酵素 NOR は、微生物の嫌気呼吸である脱窒過程で中間生成物として産生される細胞毒性の高い一酸化窒素 NO を亜酸化窒素 N_2O に還元的に変換し、無毒化する鉄含有酵素である ($2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$)。この酵素反応の反応生成物である N_2O が温室効果ガスであり、成層圏のオゾン層破壊にも大きく関与することから、NOR は環境科学の分野からも注目されている。

脱窒カビの NOR は活性中心にヘム 1 分子を含むチトクロム P450 型の酵素である。1996 年に、この反応機構

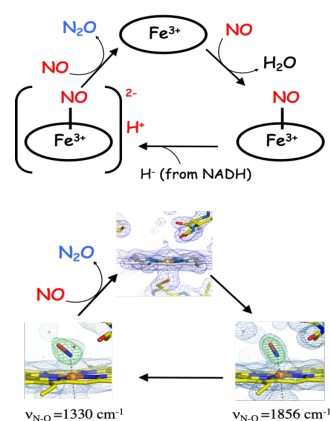


図1 P450nor の酵素反応の分子機構(上)最初に提案した機構、(下)本研究で決めた配位構造

を図 1 (上)のように提案した [1]。近年、caged NO を用いた時間分解赤外分光測定装置でこの反応中間体の N-O 伸縮振動 ($\nu_{\text{N-O}}$) を測定した (1330 cm^{-1})。さらに、SACLA の X 線自由電子レーザーを用いた無損傷・時間分解構造解析により Fe-N-O の配位構造を決定した (図 1 (下) : Fe-NO = $1.91\text{ \AA}$, N-O = $1.27\text{ \AA}$, Fe-N-O = 138°)。その結果、P450_{nor} による NO 還元反応の短寿命反応中間体は $\text{Fe}^{3+}\text{-NHO}^\bullet$ の電子状態であることを決定し、N-N 結合生成反応はラジカル反応であることを示した [2]。

一方、脱窒菌の NOR はヘムと非ヘム鉄の複核錯体を活性中心に持つ、膜結合性酵素である。この酵素の全体構造が酸素呼吸酵素オキシダーゼと類似していることを示し、呼吸酵素の分子進化を分子レベルで議論可能となった。また、NO 無毒化酵素である NOR と NO 産生酵素 (亜硝酸還元酵素) との複合体の構造解析にも成功し、脱窒菌が NO を細胞内に拡散させることなく無毒化する機構を提案した。時間分解赤外分光法と自由電子レーザーを活用した時間分解結晶構造解析法などの世界最先端の手法を活用

した酵素反応解析により、図 2 のように NO 還元反応の分子機構を提案した。

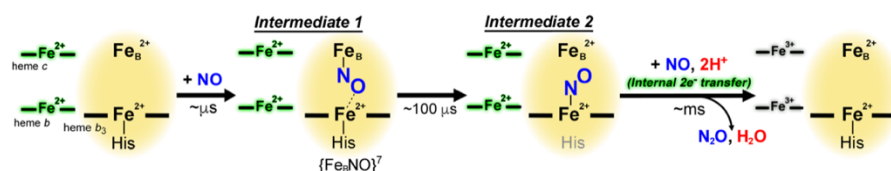


図 2.脱窒菌 NOR による NO 還元反応の分子機構

鉄の生体内動態にかかわるタンパク質の構造と機能の解明

全ての生物では、鉄を生体外から生体内に取り込む。一方で、生体内の鉄含量は厳密に制御されている。このことは、病原菌においても同様である。病原菌は感染増殖に必要な鉄を、宿主であるヒトの赤血球ヘモグロビンのヘムから奪取している。その際、ヘムを細胞内に取込むヘム膜輸送タンパク質、細胞内のヘム濃度のセンサータンパク質、過剰なヘムを細胞外に排出するヘム膜輸送タンパク質、ヘム分解酵素群が機能している。我々はこれらタンパク質すべての構造を明らかにしている (図 3)。これらの構造とその動き (動的構造)、さらに細胞機能との関連についても議論する。

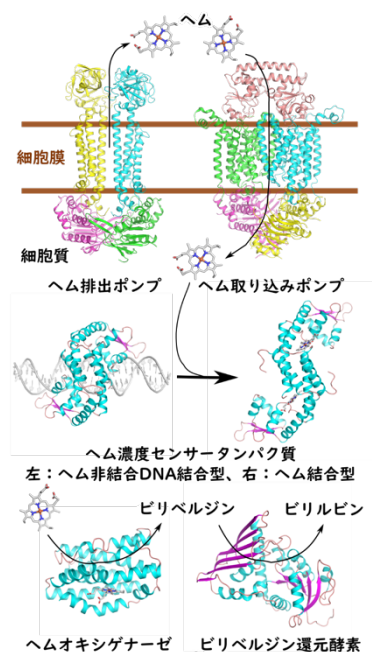


図 3.病原菌内の鉄の動態に関連するタンパク質群

Research on the Efficient Enantioselective Total Synthesis of Useful Bioactive Polycyclic Compounds

(Faculty of Science and Engineering, Waseda University) ○Masahisa Nakada

Keywords: Total Synthesis; Bioactive Compounds; Polycyclic Compounds; Asymmetric Catalysis; Cascade Reaction

Many polycyclic compounds are recognized by biomolecules at multiple points to exhibit bioactivity with excellent selectivity, so they are useful as lead compounds of medicines and pesticides, and tools for biological science research. If such useful polycyclic compounds are difficult to obtain from nature or by culture and biotechnology, total synthesis is the only means of supply. However, in general, the total synthesis of polycyclic compounds requires multiple steps, and it is often difficult because it requires the construction of distorted structures as well as contiguous asymmetric centers containing quaternary asymmetric carbons. If polycyclic compounds can be supplied by enantioselective total synthesis, it will be possible to carry out biological science research utilizing them. For that purpose, it is necessary to efficiently perform enantioselective total synthesis of polycyclic compounds. We have developed catalytic asymmetric reactions and designed cascade reactions, and utilized them to achieve efficient enantioselective total synthesis of many useful bioactive polycyclic compounds. The main research achievements are described below.

Development of catalytic asymmetric reaction with organic chromium reagents based on new chiral ligands and efficient enantioselective total synthesis of useful bioactive polycyclic compounds:¹ We have developed a novel chiral ligand that is effective for asymmetric catalysis of allylation and metallylation reactions with organic chromium reagents,² and used the reactions for stereoselective construction of the side chain of calcitriol lactone, an osteoporosis therapeutic drug candidate, and achieved the first enantioselective total synthesis of FR901512 and FR901516, hyperlipidemia drug candidates.³ The novel chiral ligand was also effective for asymmetric catalysis of propargylation⁴ and allenylation reactions⁵ with organic chromium reagents. The catalytic asymmetric allenylation reaction is the first example. The iron (III) complex of the novel chiral ligand was also effective for catalytic asymmetric epoxidation of styrene derivatives.⁶

Development of catalytic asymmetric intramolecular cyclopropanation (CAIMCP) and efficient enantioselective total synthesis of various useful bioactive polycyclic compounds:⁷ By designing the substrate and chiral ligand based on the analysis of the transition state, we have developed CAIMCP of α -diazo- β -keto sulfone, which provides a product with high yield and high optical purity.⁸ The developed CAIMCP features a wide range of applications, and the cyclopropane product is useful in synthetic chemistry.

Utilizing the developed CAIMCP, enantioselective total syntheses of useful bioactive polycyclic compounds such as digitoxigenin,⁹ cyathane diterpenes,^{7,10} platencin and platensimycin,¹¹ nemoroson,¹² and cotylenin A¹³ have been achieved.

Efficient enantioselective total synthesis of useful bioactive polycyclic compounds by utilizing biocatalysts: We have found that a large amount of compounds bearing a quaternary asymmetric carbon with high optical purity could be synthesized by the reaction using baker's yeast¹⁴ and pig liver esterase. From the prepared chiral compounds, efficient enantioselective total syntheses of bucidarasins,¹⁵ taxol,¹⁶ cyathane diterpenes,^{7,10} and ophiobolin A¹⁷ have been achieved.

Efficient enantioselective total synthesis of useful bioactive polycyclic compounds by designed stereoselective cascade reactions: We have established an unprecedented stereoselective intramolecular continuous [4 + 2] cycloaddition that constructs a tetracyclic skeleton to achieve the enantioselective total synthesis of antitumor drug candidate, FR182877.¹⁸ The first enantioselective total synthesis of erinacine E, a non-narcotic analgesic candidate, has been achieved through the construction of its distorted structure by the designed stereoselective intramolecular aldol reaction/benzoyl group rearrangement cascade.¹⁹ The first enantioselective total synthesis of scabronine A and episcabronine A, nerve growth factor synthesis promoters, through the construction of its oxa-bridged structure by designed stereoselective cascade reactions.²⁰ In the formal enantioselective total synthesis of the anticancer drug taxol,¹⁶ a continuous asymmetric center on the taxane skeleton was constructed by a 1,5-hydride shift/acetal formation cascade. It was found that the 8-membered carbocyclic ring of taxol, which is difficult to construct by cyclization, can be formed in 96% yield by a palladium-catalyzed reaction. The sugar moiety of anticancer drug candidate cotylenin A, which has a crosslinked structure containing bisacetal, was difficult to construct by reversible acetal formation owing to its distorted structure. However, we have achieved the first enantioselective total synthesis of cotylenin A through the successful synthesis of the sugar moiety by simultaneously achieving the construction of a distorted structure and reduction of the number of steps by a designed cascade reaction that is terminated by the intramolecular epoxide ring-opening reaction.¹³

1) *Chem. Rec.* **2008**, 8, 169. 2) *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1140. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4164. 4) *Org. Lett.* **2004**, 6, 2977. 5) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 252. 6) *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13538. 7) *Chem. Rec.* **2014**, 14, 641. 8) *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2860. 9) *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1541. 10) *Org. Lett.* **2004**, 6, 4897. 11) *Tetrahedron* **2011**, 67, 518. 12) *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5098. 13) *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5556. 14) *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4652. 15) *Org. Lett.* **2014**, 16, 4734. 16) *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 355. 17) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9452. 18) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2580. 19) *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1150. 20) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 7569.