

Fri. Mar 24, 2023

K101

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

[K101-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takeshi Hasegawa, Tatsuya Tukuda

9:00 AM - 11:00 AM K101 (K101, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K101-3am-01] Reaction Mechanism Elucidation and Functionality Creation by Structural Control at the Solid/Solution Interfaces○Shen Ye¹ (1. Tohoku University)

9:00 AM - 9:50 AM

[K101-3am-02] Establishment of Precise Separation and Elucidation of Reactivity, Optical Properties of Ligand-Protected Metal Clusters○Yoshiki Niihori¹ (1. Tokyo University of Science)

10:00 AM - 10:30 AM

[K101-3am-03] Creation of Novel Metal Nanoparticles and Nanoclusters and their Photo/Electrochemical Applications○Tokuhisa Kawawaki¹ (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science)

10:30 AM - 11:00 AM

K103

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

[K103-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Katsuhiko Ariga, Yasushi Morita

9:00 AM - 11:20 AM K103 (K103, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K103-3am-01] Development from macromolecules to sub-nanoparticles and atoms: Synthesis of Sub-nano Particles using Dendrimers○Kimihiya Yamamoto¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:00 AM - 9:50 AM

[K103-3am-02] Development of High-Performance π -Conjugated Polymers with High-Crystalline Structure and Favorable Molecular Orientation for Organic Devices○Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

9:55 AM - 10:45 AM

[K103-3am-03] Precise synthesis of conjugated polymers

using metal-organic frameworks

○Takashi Kitao^{1,2} (1. The Univ. of Tokyo, 2. JST-PRESTO)

10:50 AM - 11:20 AM

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

[K103-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroko Yamada, Tsunehiro Tanaka

1:00 PM - 3:30 PM K103 (K103, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K103-3pm-01] Development of non-oxide photocatalysts for visible-light-induced water splitting based on surface modification and band engineering○Ryu Abe¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:50 PM

[K103-3pm-02] Machine learning assisted developments of heterogeneous catalysts○Takashi Toyao¹ (1. Hokkaido University)

1:50 PM - 2:20 PM

[K103-3pm-03] Cooperative catalysis of gold and other elements enabling highly efficient organic transformation over solid surface○Hiroki Miura¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

2:30 PM - 3:00 PM

[K103-3pm-04] Novel application of group-13 compounds in the chemistry of precise coordination polymerization○Ryo Tanaka^{1,2} (1. Hiroshima University, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency)

3:00 PM - 3:30 PM

K101

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

[K101-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hidehiro Sakurai, Toshimichi Ohmura

1:00 PM - 3:40 PM K101 (K101, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K101-3pm-01] Pioneering and Developing Solid-State Mechanosynthetic Chemistry○Koji Kubota^{1,2} (1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD)

1:00 PM - 1:30 PM

[K101-3pm-03] X-ray absorption spectroscopy for deep

understanding of catalysis in
homogeneous system

○Yuta Uetake^{1,2,3} (1. Osaka Univ., 2. ICS-OTRI
Osaka Univ., 3. RIKEN BDR)
2:00 PM - 2:30 PM

[K101-3pm-04] Comprehensive Synthesis of Nitrogen-
Containing Heterocycles Based on Direct
Transformation of Stable Molecular
Structures

○Shingo Harada¹, Kotaro Ikeda¹, Tsubasa Ito¹,
Yoshinori Hashimoto¹, Harald Gröger²,
Tetsuhiro Nemoto¹ (1. Chiba Univ., 2.
Bielefeld Univ.)
2:40 PM - 3:10 PM

[K101-3pm-05] Unified Total Synthesis of Daphnane,
Tiglane, and Rhamnopholane
Diterpenoids

○Masanori Nagatomo¹ (1. Grad. Sch. Pharm.
Sci, U Tokyo)
3:10 PM - 3:40 PM

K103

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

[K103-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun-Ya Hasegawa, Nobuo Kimizuka

4:10 PM - 6:40 PM K103 (K103, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K103-3vn-01] Molecular Photoinduced Charge

Separation for Science and Energy and
Biological Applications

○Hiroshi Imahori¹ (1. Kyoto University)
4:10 PM - 5:00 PM

[K103-3vn-02] Research and development of highly stable
organic phosphors, and their application
to color conversion sheets for wide color
gamut liquid crystal displays.

○Yasunori Ichihashi¹, Hirotoishi Sakaino¹ (1.
Toray Industries, Inc.)
5:10 PM - 5:40 PM

[K103-3vn-03] Fast Phosphorescence and Stimulus-
responsive Functions of Metal-free Organic
Molecules

○Yosuke Tani^{1,2} (1. Grad. School of Science,
Osaka Univ., 2. ICS-OTRI, Osaka Univ.)
5:40 PM - 6:10 PM

[K103-3vn-04] Optical functions through metal-ligand

bond cleavage triggered by multiple
stimuli

○Hiroshi Masai¹ (1. The University of Tokyo)
6:10 PM - 6:40 PM

K101

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

[K101-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Fumitoshi Kakiuchi, Naokazu Kano

4:10 PM - 5:40 PM K101 (K101, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K101-3vn-01] Development of Highly Functional Textiles
by Precise Control of Fiber Cross-Sectional
Morphology

○Masato Masuda¹, Tomohiko Matsuura¹,
Tatsuya Ishikawa¹, Jyoji Funakoshi¹, Koujiro
Inada¹ (1. Toray Industries, Inc.)
4:10 PM - 4:40 PM

[K101-3vn-02] Development and Industrialization of
Novel Aluminum Catalysts for Polyethylene
Terephthalate

○Maki Sato¹, Fuyuhiko Kubota¹, Shoichi
Gyobu¹, Shinya Kanetaka¹, Tamayo Sasai¹ (1.
TOYOBO Co., Ltd.)
4:40 PM - 5:10 PM

[K101-3vn-03] Controlling Energy of π -Conjugated
Systems with Hypervalent Bond and
Application to Polymer Materials

○Masayuki Gon¹ (1. Kyoto University)
5:10 PM - 5:40 PM

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

[K101-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takeshi Hasegawa, Tatsuya Tukuda

Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:00 AM K101 (K101, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K101-3am-01] Reaction Mechanism Elucidation and Functionality Creation by Structural Control at the Solid/Solution Interfaces

○Shen Ye¹ (1. Tohoku University)

9:00 AM - 9:50 AM

[K101-3am-02] Establishment of Precise Separation and Elucidation of Reactivity, Optical Properties of Ligand-Protected Metal Clusters

○Yoshiki Niihori¹ (1. Tokyo University of Science)

10:00 AM - 10:30 AM

[K101-3am-03] Creation of Novel Metal Nanoparticles and Nanoclusters and their Photo/Electrochemical Applications

○Tokuhisa Kawawaki¹ (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science)

10:30 AM - 11:00 AM

固液界面の構造制御による反応機構の解明と機能性の開拓

(東北大院理) ○叶 深

Reaction Mechanism Elucidation and Functionality Creation by Structural Control at the Solid/Solution Interfaces (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Shen Ye

Many chemical reactions, including electrode reactions and biological reactions, occur on surfaces or interfaces of materials. Therefore, microscopic structure evaluation and control of material interfaces are extremely important for understanding reaction mechanisms and functionality creation. However, many solvent molecules are present in the environment where these functional materials, such as electrocatalysts and biomaterials, are used. Measurement techniques developed in conventional surface chemistry research in the ultra-high vacuum cannot be directly employed; therefore, little is known about the interfacial structures of the functional materials. To solve this problem, we attempted to develop and apply vibrational spectroscopy and scanning probe microscope techniques that can characterize the interfacial structure of substances in situ with high sensitivity, even in an electrolyte solution. We have been using these methods to work on the structural elucidation and functionality creation of the electrode-solution interface and the biomembrane-solution interface.

Keywords : *Physical Chemistry; Electrochemistry; Interfacial Chemistry; Interfacial Vibrational Spectroscopy; Scanning Probe Microscope*

電極反応をはじめ多くの化学反応は、物質の表面または界面で起こる。したがって、材料界面の微視的構造評価と制御は、化学反応の本質的理解および機能性の創出に極めて重要である。一方、電極触媒や生体物質などの機能性材料は、使用環境に溶媒分子が大量に共存するため、従来の表面化学の研究で開発された計測技術が使用できずその界面構造について殆ど解明されていない。この問題の解決を目指し、電解質溶液中でも物質の界面構造を、その場で高感度に測定できる振動分光法とプローブ顕微鏡の開発・適用を試み、電極/溶液界面や生体膜/溶液界面における構造解明と機能性開拓の研究に取り組んできた (図1)。

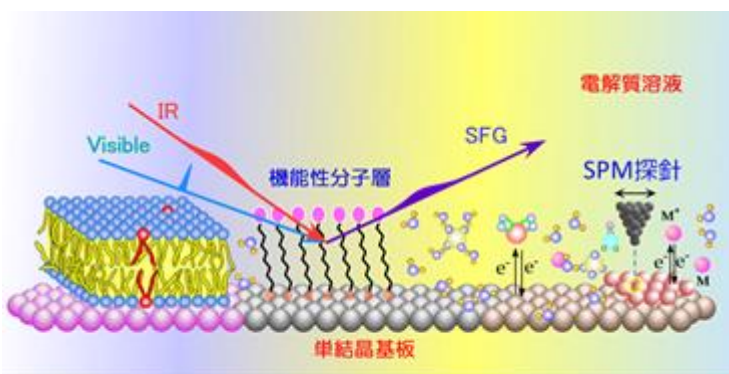


図1. 物質表面における化学反応のその場追跡。

固液界面構造の先進的計測技術の開発：我々は和周波発生(SFG)非線形振動分光法や赤外反射吸収分光法(IRRAS)、表面増強赤外分光法(SEIRAS)、表面増強ラマン(SERS)分光法、走査型プローブ顕微鏡(SPM)等の先進な表面化学的計測技術を固液界面の研

究に適用し、最適な実験条件の下で材料界面構造の分子・原子レベルのその場観察に成功し、電解質溶液中において材料界面構造の一連のオペランド観察手法の確立に貢献した。

電極表面構造制御による電極触媒性能の開拓と反応機構の解明：この中に、我々はリチウムイオン二次電池の電極表面においてカーボネート溶媒分子の選択的吸着構造を初めて観測し、電極電位や溶存酸素の影響を分子レベルで調べ、電池の安定作動に欠かせない固体電解質膜(SEI)の形成機構と安定性について新たな知見を得た。また、次世代蓄電池であるリチウム酸素電池のカソード極の過電圧の原因究明と発生抑制に取り組み、非プロトン系有機電解質溶液における酸素分子の還元と発生反応による充放電過程のその場観察を行い、電極反応機構と充電過電圧発現との関係を分子レベルで解明した。また、アントラキノン骨格をベースとした一連の機能性分子を酸素還元メディエーターとして設計・合成し、酸素分子を効率的に還元させ、電池の放電容量密度を世界最高水準まで上げることに成功した。さらに、燃料電池の電極触媒の開発において、電極触媒表面の原子配列の構造制御により有機小分子の電気化学的酸化活性向上に成功したと同時に、反応中間体のその場追跡により、電極反応の機構を分子レベルで決定した。

生体物質の界面構造と機能性との相関解明：細胞膜のモデルであるリン脂質膜において、加水分解酵素のホスホリパーゼ A₂ (Phospholipase A₂, PLA₂)や活性酸素種との反応過程や相転移過程等に伴う界面分子構造の変化をその場で調べた。その中で、生体膜の安定性についても着目し、清浄大気環境に含まれる極低濃度のオゾン分子による不飽和脂質分子の選択的酸化反応を見出すとともに、その生成物や中間体を特定することで反応機構を解明し、細胞膜の酸化反応の理解と抑制に新しい可能性を示した。また、ポリ-2-メトキシエチルアクリレートをはじめとした、一連のポリアクリレート誘導体やポリロタキサン超分子、高分子電解質等の生体適合性に着目し、SFG 分光法に基づき、各材料表面の分子凝集状態ならびに水分子の構造を高感度に計測することで、機能性発現の分子レベルでの機構を解明し、高分子材料における生体適合性の発現に関する設計指針を検討した確立した

これまでに、我々は高度な界面計測技術を駆使して、分野横断的に電極触媒から生体物質までの種々の機能性材料と電解質溶液との界面分子構造と機能発現との相関研究を展開してきたこれらの研究は、あらゆる固液界面や異相界面のサイエンスに繋がる方法として提供できることを考えている。

謝辞：本研究の展開に当たり、多くの大学・研究機関の共同研究者および研究室のスタッフの他、昼夜を問わず研究に励んできた学生諸君の努力によって得られたものであり、この場を借りて心から感謝を申し上げます。

配位子保護金属クラスターの高分解能単離法の確立と反応性及び光機能の解明

(東理大 総研) ○新堀 佳紀

Establishment of Precise Separation Methods and Elucidation of Reactivity and Optical Properties for Ligand-Protected Metal Clusters

(Research Institute for Science & Technology, Tokyo University of Science) ○Yoshiki Niihori

Ligand-protected metal clusters are promising nanomaterials for the next generation because they show various photoluminescence properties, magnetic properties and catalytic activities which are originated from size-depended electronic/geometrical structure of metal clusters. Since the synthesized product contains various chemical species and precise synthesis of metal clusters is limited, a universal precise separation method is required. We focused on high-performance liquid chromatography (HPLC) and achieved precise separation of 1) metal clusters containing two-types of hydrophobic thiolate ligands, 2) hydrophobic alloy clusters, and 3) hydrophilic metal clusters containing various sizes. Our precise separation techniques lead the elucidation of ligand/metal exchanging mechanism, growth mechanism and transition of electronic structure of the clusters. We also demonstrated the photoluminescent properties of the ligand-protected metal clusters by the usage of triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) technique. It was revealed that the metal clusters show triplet-sensitizability for organic fluorophores and photoluminescence from metal clusters can be assigned to phosphorescence.

Keywords : *Ligand-Protected Metal Clusters; High-Performance Liquid Chromatography; Triplet-Triplet Annihilation-Based Photon Upconversion*

物質機能の発現領域であるナノメートルオーダーのスケールにて分子を制御することができれば、より高次の物質の特性制御や機能付与が期待できる。多くのナノスケール物質の中でも、有限個の金属原子が集合し配位子に保護された金属クラスターは、構成原子数や化学組成に依存して電子・幾何構造が鋭敏に変化し、様々な発光・磁気・触媒特性を示す次世代ナノ物質として注目されている。本研究では、それら配位子保護金属クラスターを原子・分子精度にて単離する技術を確立するとともに、それにより、生成し得る金属クラスターの化学組成と反応性を解明した。さらに金属クラスターの光機能も明らかにした。

1. 高速液体クロマトグラフィーを用いた高分解能分離

チオラート配位子に保護された金クラスターは、サイズや電荷の変化に加え、表面配位子の二成分化、異種金属ドーピングによる合金化といった方法により様々な物性が発現することが知られている。しかし、液相中での化学合成では、多数の化学組成からなる混合物が形成されてしまう。金属クラスターの特異性を理解するためには、それらを原子精度で単離する普遍的技術が必要である。本研究ではチオラート保護金属クラスターの分離手段として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) に着目し、カラムや分離メカニズムの工夫、及びクロマトグラフと質量分析装置を直接連結させた LC/MS を導入することで、1) 二種類の疎水性配位子に保護された金属クラスターに対する表面配位子の組合せ(組成)およびその構造

異性体毎、^{1,3} 2) 疎水性配位子保護合金クラスターの合金組成毎、^{4,5} 3) 親水性配位子保護金あるいは合金クラスターのサイズ毎への分離法^{6,7}を確立した。これらの技術により、単離が極めて困難であった様々な配位子保護金属クラスターを原子・分子精度にて単離することが可能となった。

2. 反応メカニズムと電子構造の解明

上記 HPLC による高分解能分離を駆使し、金属クラスターにおける反応メカニズムや各分離成分の電子構造を明らかにした。金属クラスター表面の配位子を別の配位子で置き換える配位子交換反応の生成物を異性体レベルで分離することにより、配位子の置換がどのサイトで生じるのかを明らかにするとともに、得られた反応メカニズムを応用することで、特定サイトで配位子置換の生じた異性体を選択的に合成することにも成功した。^{2,3} 金-銀合金クラスターに対しては、金クラスターの構成金原子を銀原子に置換していった際の電子構造の変遷を原子精度で明らかにすることに成功した。^{4,5} さらに親水性金属クラスターのサイズ毎への分離では、これまで観測が困難であったクラスター成長時の反応中間体などの不安定種も観測することに成功し、これにより金クラスターの成長メカニズムや新規合金クラスターの化学組成を明らかにした。⁷

3. 光機能の解明

配位子保護金属クラスターの発光メカニズムは長年議論の的となっていた。本研究では、増感剤と発光体の二種類の分子を利用して低エネルギー光子を高エネルギー光子に変換する三重項-三重項消滅光アップコンバージョン (TTA-UC) を利用することで、金属クラスターの発光に関わる励起状態の解明に取り組んだ。その結果、チオラート保護銀クラスターが蛍光色素の励起三重項状態を増感できることを見出した。また、TTA-UC 現象を発生させ、TTA-UC に関わる量子収率から金属クラスターの励起三重項性を定量評価する方法を確立し、実験結果を矛盾なく説明できる励起緩和モデルを構築した。本研究により、チオラート保護銀クラスターの発光は表面の銀-チオラートオリゴマーからのりん光であると結論付けることに成功した。さらに適切な金属クラスターと蛍光色素を組み合わせることで近赤外光から青色発光への 1 eV を超える光アップコンバージョンを溶液および固体系で実現した。⁸

謝辞: 本研究は東京理科大学 根岸雄一教授研究室、および立教大学 三井正明教授研究室にて行われたものです。共同研究者の皆さまに深く感謝いたします。

Reference: [1] Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep, Y. Negishi *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4946. [2] Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida, Y. Negishi, *Nanoscale* **2014**, *6*, 7889. [3] Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki, Y. Negishi *ACS Nano* **2015**, *9*, 9347. [4] Y. Niihori, Y. Koyama, S. Watanabe, S. Hashimoto, S. Hossain, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4930. [5] Y. Niihori, S. Hashimoto, Y. Koyama, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13324. [6] Y. Niihori, Y. Kikuchi, D. Shima, C. Uchida, S. Sharma, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1029. [7] Y. Niihori, D. Shima, K. Yoshida, K. Hamada, L. V. Nair, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi *Nanoscale* **2018**, *10*, 1641. [8] Y. Niihori, Y. Wada, M. Mitsui *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2822.

新奇な金属ナノ粒子・クラスターの創製と光/電気化学的応用

(東理大院理) ○川脇 徳久

Synthesis of Novel Metal Nanoparticles and Clusters, and their Photo/Electrochemical Applications

(Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Tokuhiisa Kawawaki

Nanosized metal particles have two major singularities as their size decreases. Metal nanoparticles with a size of about 100 nm generate a confinement effect beyond the diffraction limit of light due to localized surface plasmon resonance (near-field light). I have clarified that the near-field light of metal nanoparticles can be used to improve the efficiency of photochemical reactions and the influence of their structural factors (size, shape, distance, etc.) on the activity enhancement. Furthermore, metal clusters with a size of approximately 1 nm will have an electronic structure like a molecule based on quantum size effects and will have a crystal structure that cannot be obtained with bulk metals. I have created novel metal clusters, clarified their physicochemical properties, and established a method to apply them as highly active photo- and electrocatalysts. I will present that the understanding of the science of metal nanomaterials and its applied research of both metal nanoparticles and clusters.

Keywords : Metal nanoclusters; Metal clusters; Metal nanoparticles; Electrochemistry; Photocatalysis

金属のサイズを小さくしていくと、そのサイズに応じた特異的な物性を示すようになる。粒径が数 nm—数百 nm のものと 1 nm 前後のものは、それぞれ金属ナノ粒子および金属クラスターと呼ばれ、物性も大きく異なる (Fig. 1)。

金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって、粒子の周囲に近接場光を生じるが、近年、その近接場光によって色素や半導体の光励起効率を増強し、太陽電池や光触媒の特性を向上する研究が盛んにおこなわれている。これまでの研究から、色素増感太陽電池における光吸収の増強効果において、ナノ粒子と色素との間に最適距離があることを初めて実験的に確認した¹⁾ほか、ナノ粒子の形状や、増強される側 (量子ドット) のサイズ依存性などを系統的に調べ、明らかにした。そうした基礎的な知見だけでなく、もともと高い効率を持つ量子ドット増感太陽電池をさらに高効率化するための、より実用的な手法についても報告した²⁾。また、このような LSPR を利用した光励起効率の向上について、光電気化学反応である光触媒水素生成の活性向上にも利用した。設計および合成した銀-硫化銀-硫化カドミウム (Ag-Ag₂S-CdS) ヘテロナノ粒子は、Ag 部が LSPR によって可視光を強く吸収し、光アンテナとして CdS 部を励起する。両者の間に位置する Ag₂S 層は CdS から Ag への逆電子移動を阻止するブロッキング層として働くとともに、犠牲剤である SO₃²⁻の酸化反応の助触媒としても機能する。これにより CdS 上で水から水素への還元反応が効率的に起こることを示した³⁾。

一方の金属クラスターは、高い比表面積および量子サイズ効果に基づく分子的な電子構造を持ち、バルク金属より高い触媒活性を持つことが多い。そのため、光触媒な

どにおける増感剤や助触媒として利用できる。しかし、サイズや形状が精密に制御された金属クラスターは有機配位子により覆われており、それが金属表面での反応を妨げてきた。しかし、配位子を除去するためにただ焼成したのではクラスターの凝集が起こり、サイズ等を制御した意味も失われる。そこで、最も一般的な金属クラスターの一つであるフェニルエタンチオラート保護 Au_{25} 量体クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 光触媒上に助触媒として担持し、配位子の脱離過程を詳しく解析した。そこで得られた知見を踏まえ、 Au-S の切断が起こり始める温度で焼成することにより、クラスターの凝集がかなり少ない状態のまま配位子を除去可能であり、一般的な光還元析出法で金ナノ粒子を担持した場合よりも高い光触媒活性が得られることを示した⁴⁾。また、従来は毒ガスである一酸化炭素雰囲気下で合成されていた Pt クラスターを大気下で合成することを可能にした。そのクラスターを電極に担持した後、やはり配位子を除去することで高い酸素還元触媒活性を達成しており、光触媒の助触媒としての応用も試みている⁵⁾。 $\text{Au}_{24}\text{Pd}_1$ などのクラスター合成も行い、1原子の Pd ドープが水素生成活性を高めることも示した⁶⁾。以上のような金属ナノ粒子・クラスターの合成および光電気化学的な応用について発表する。

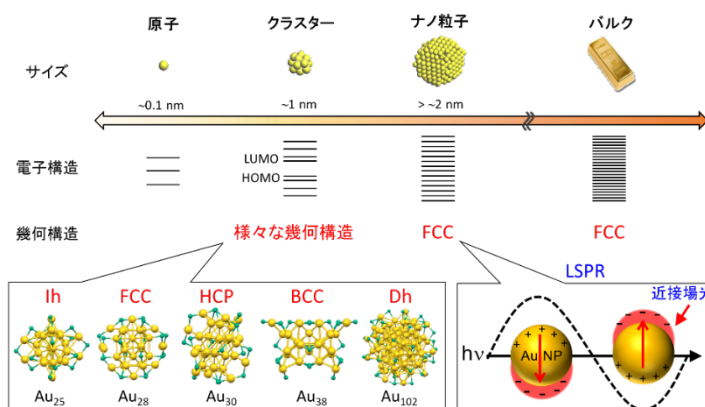


Fig. 1 各サイズの金 (Au) の電子/幾何構造と特性の模式図

- 1) T. Kawawaki, Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2011**, 3, 2865–2867.
- 2) T. Kawawaki, H. Wang, T. Kubo, K. Saito, J. Nakazaki, H. Segawa, T. Tatsuma, *ACS Nano*, **2015**, 9, 4165–4172.
- 3) T. Kawawaki, T. Nakagawa, M. Sakamoto, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 8402–8406.
- 4) T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Akinaga, R. Takahata, K. Wakamatsu, Y. Fujiki, M. Kataoka, S. Kikkawa, A. S. Alotabi, S. Hossain, D. J. Osborn, T. Teranishi, G. G. Andersson, G. F. Metha, S. Yamazoe, Y. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 21340–21350.
- 5) T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2021**, 13, 14679–14687.
- 6) B. Kumar[†], T. Kawawaki[†], N. Shimizu, Y. Imai, D. Suzuki, S. Hossain, L. V. Nair, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2020**, 12, 9969–9979. [†]Equally contributed.

謝辞 本研究は、東京理科大学 根岸雄一 研究室、京都大学 寺西利治 研究室、東京大学 立間徹 研究室にて行われました。御指導頂いた先生方にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

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

[K103-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Katsuhiko Ariga, Yasushi Morita

Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:20 AM K103 (K103, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K103-3am-01] Development from macromolecules to sub-nanoparticles and atoms: Synthesis of Sub-nano Particles using Dendrimers

○Kimihiya Yamamoto¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:00 AM - 9:50 AM

[K103-3am-02] Development of High-Performance π -Conjugated Polymers with High-Crystalline Structure and Favorable Molecular Orientation for Organic Devices

○Itaru Osaka¹ (1. Hiroshima University)

9:55 AM - 10:45 AM

[K103-3am-03] Precise synthesis of conjugated polymers using metal-organic frameworks

○Takashi Kitao^{1,2} (1. The Univ. of Tokyo, 2. JST-PRESTO)

10:50 AM - 11:20 AM

高分子からサブナノ粒子そして原子への展開: デンドリマーによるサブナノ粒子の創製

(東工大化生研) 山元 公寿

Development from Macromolecules to Sub-nanoparticles to Atoms: Creation of Sub-nanoparticles by Dendrimers (*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*)
Kimihiya Yamamoto

A group of sub-nano-sized substances with a size of about 1 nanometer, in which a few atoms to about several tens of atoms are accumulated, is attracting attention as a post-nanomaterial because the combination of 118 kinds of elements and the number of atoms is infinite, so there are unknown substances with various functions. In this presentation, I will introduce the creation of sub-nanoparticles by precisely controlling the number of atoms and elemental composition using a new type of polymer called "*dendrimer*" that we independently developed as a template.

Keywords : Sub-nanoparticles; Atom-hybridization; Dendrimers; Atom Dynamics

数原子からおおよそ数十原子が集積した1ナノメートル前後のサブナノサイズの物質群は、118種類存在する元素と原子数の組み合わせは無限であるため、多彩な機能をもつ未知の物質が存在するとして、ポストナノ材料として注目をされている。我々が独自に開発した「デンドリマー」という新しいタイプの高分子を鋳型として、原子数と元素組成を精密に制御してサブナノ粒子の創製について紹介する。

・サブナノ粒子の合成と機能

剛直で樹状の高分子（フェニルアゾメチンデンドリマー）の配位サイトの塩基性勾配に従い放射状にしかも段階的に金属イオンが規則正しく集積される現象（多段階放射状錯形成）を世界で初めて発見した。元素周期表の118元素から放射性元素、猛毒元素、希ガス元素を除く、実用70元素のうちほぼすべての67元素を原子精度で集積を可能としている(図1)。

デンドリマーのナノ空間を鋳型として多元素金属自在集積を実施、金属イオンの酸化または

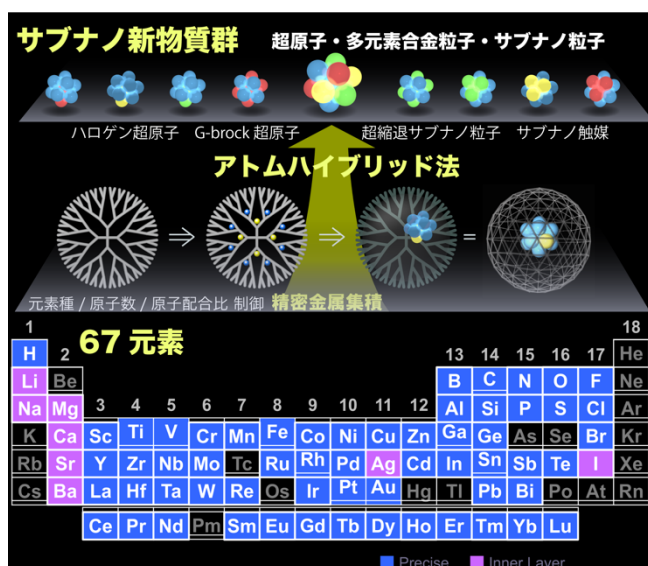


図1 アトムハイブリッドによるサブナノ物質群の創製と利用元素種(青: 精密集積可能, 赤: 集積可能)

還元により、原子組成を制御したサブナノサイズの多元素合金粒子をつくり出す手法(アトムハイブリッド法)を開発した。これまでに 230 種を超えるサブナノ粒子のライブラリー化を達成している。

原子精度のサブナノ粒子を触媒へ展開、1 原子組成ごとの活性を明らかにして、バルク金属やナノ触媒の活性を遥かに凌駕するサブナノ触媒を数多く発見している。例えば、酸素 4 電子還元 of Pt_{19} 、アルカンの水素化 of Pt_{10} 、インダンの空気酸化 of $\text{Pt}_{16}\text{Cu}_{32}\text{Au}_{12}$ 、水素酸化 of $\text{Pt}_{27}\text{Pd}_2$ 、ニトロ還元 of $\text{Rh}_{32}\text{Fe}_{28}$ などの特異的な高い触媒活性を突き止め、高効率の物質変換を数多く達成している。

・サブナノ粒子の周期律と原子化学への展開

合成した数多くのサブナノ粒子のマテリアルライブラリーから、サブナノ粒子に周期律があることを発見した。これを新たなサブナノ物質の周期表として提案している。これを契機に、球対称の原子よりも高い対称性をもつ超縮退サブナノ粒子(Zn_{20} , Mg_{20} , Cd_{20}) が存在するという理論的発見にも至っている。

我々は低加速電圧 6 次球面収差補正 STEM を用いてサブナノ粒子の金属原子の動き(原子ダイナミクス)を可視化する技術を開発した。サブナノ粒子が時々刻々と構造を変化させていくという、ナノやバルク固体にはない物質の状態を観測できた。さらに、A I(MTANN)と画像追尾解析を組み込んだ新たな観測法の開発により、1 原子毎の元素識別にも成功している。これにより、バルクでは通常相分離して均一な合金をつくらない金、銀、銅が、サブナノ領域では AuAgCu 三原子分子として存在する事を明らかにした。さらにグラフェン上で数多くの異種原子の結合形成と開裂のダイナミクスの可視化も達成している。

(謝辞)

研究室のスタッフ、学生並びに共同研究者、及び JST, 学術振興会などからのご支援に深く謝意を表します。

- 1) Stepwise radial complexation of imine groups in phenylazomethine dendrimers, K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature.*, **2002**, *415*, 509.
- 2) Quantum size effect in TiO_2 nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates., N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, *Nature Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 2, 106.
- 3) Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions, K. Yamamoto, T. Imaoka, W. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 5, 397.
- 4) Atom-hybridization for synthesis of polymetallic clusters, T. Tsukamoto, T. Kambe, A. Nakao, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 3873.
- 5) Periodicity of molecular clusters based on symmetry-adapted orbital model, T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, *Nature Commun.*, **2019**, *10*, 3727.
- 6) Dynamic hetero-metallic bondings visualized by sequential atom imaging, M. Inazu, Y. Akada, T. Imaoka, Y. Hayashi, C. Takashima, H. Nakai, K. Yamamoto, *Nature Commun.*, **2022**, *13*, 2968.

結晶性と分子配向の制御に基づく高性能半導体性 π 共役系ポリマーの創出

(広大院先進理工) 尾坂 格

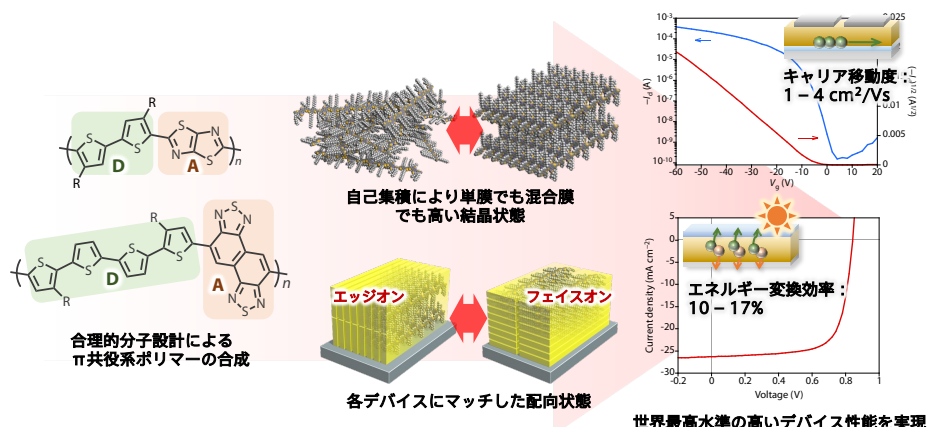
Development of High-Performance Semiconducting π -Conjugated Polymers with High Crystallinity and Favorable Molecular Orientation (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) Itaru Osaka

Organic optoelectronic devices based on π -conjugated polymers have been attracting much attention as next generation devices. We have developed numbers of high-performance π -conjugated polymers, which were designed to have high crystalline structure and favorable molecular orientation with respect to the substrate. Notably, the polymers have achieved high charge carrier mobilities in organic transistors that are comparable or even higher than that of amorphous silicon and top-level photovoltaic performances for organic solar cells.

Keywords : π -Conjugated Polymers; Crystalline; Orientation; Organic Field-Effect Transistors; Organic Photovoltaics

ポリアセチレンの導電性発現を契機に、 π 共役系ポリマーは産学問わず、基礎から応用まで活発に研究が行われてきた。近年では特に π 共役系ポリマーを半導体とする有機トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) などの有機デバイスの開発研究が進んでいる。有機デバイスは、塗布プロセスにて製造できるため低コスト化が可能であり、フレキシブルで軽量であるなど、従来のシリコン半導体を基盤とする技術ではなし得ない新しい技術として注目されている。

我々は、その半導体性能向上を目指し、 π 共役系ポリマーの開発研究を推進してきた。特に精密分子設計による結晶性と分子配向の制御を基盤として高性能 π 共役系ポリマーを開発し、アモルファスシリコンを凌駕する高いキャリア移動度や世界最高水準の高い光電変換性能を達成した。



ナノ空間制御が可能にする共役高分子の精密合成と機能開拓

(東大院工¹・JST-PRESTO²) 北尾 岳史^{1,2}

Precise synthesis of conjugated polymers using metal–organic frameworks (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²JST-PRESTO) Takashi Kitao^{1,2}

Owing to their diverse physicochemical functions, conjugated polymers play a vital role in modern life and technology. One of the most important factors affecting the properties of conjugated polymers is their assembly structures. However, the rational design and control of polymer assemblies have yet to be optimized. Here, strategies for precise synthesis of conjugated polymers as well as regulating their assemblies at the molecular level using metal–organic frameworks (MOFs) are discussed. This methodology enables the elicitation of the unexplored properties of conjugated polymers as well as the fabrication of synergistic electronic nanohybrid materials.

Keywords : *Conjugated polymers; Metal–organic frameworks; Graphene nanoribbons; Host–guest*

共役高分子は、導電性や蛍光など、共役系に由来した興味深い光電子物性を示すことから、有機太陽電池や有機ELなど様々な電子デバイスへの応用が期待されている。共役高分子の物性は、分子構造と集積構造に左右されるため、精密合成と集積構造制御が不可欠である。しかし、高分子は、通常バルク状態では分子鎖が無秩序に絡まりあった構造をとっており、その物性は平均化されたものとして得られる。共役高分子鎖の配向、本数、次元性を精密に制御することができれば、共役高分子の光電子物性を制御、向上させるだけでなく、今まで明らかになっていなかったような隠れた物性を引き出すことが可能となる。金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体(MOF)は、構成要素を適切に選択することで従来の多孔性物質では困難な、細孔サイズの厳密制御、柔軟な骨格、高い規則性、表面環境の自在設計が可能である。本講演では、これらの特徴を生かすことで、MOFが共役高分子(ポリチオフェン、グラフェンナノリボンなど)の精密合成^[1]・集積場^[2]として様々な可能性を秘めていることを示す(**Fig. 1**)。

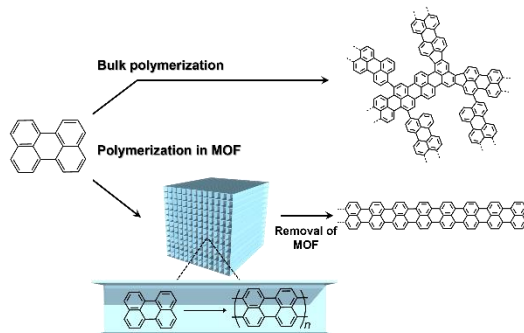


Fig. 1 Precise and scalable synthesis of graphene nanoribbons using a MOF.

REFERENCES

1. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 19565; *Chem Sci.*, **2020**, *11*, 10844; *Polym. Chem.*, **2022**, *13*, 5003.
2. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 708; *Chem. Lett.*, **2017**, *46*, 1705; *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 1660; *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 19565; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 17947; *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 6628.

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

[K103-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroko Yamada, Tsunehiro Tanaka

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:30 PM K103 (K103, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K103-3pm-01] Development of non-oxide photocatalysts for visible-light-induced water splitting based on surface modification and band engineering

○Ryu Abe¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:50 PM

[K103-3pm-02] Machine learning assisted developments of heterogeneous catalysts

○Takashi Toyao¹ (1. Hokkaido University)

1:50 PM - 2:20 PM

[K103-3pm-03] Cooperative catalysis of gold and other elements enabling highly efficient organic transformation over solid surface

○Hiroki Miura¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

2:30 PM - 3:00 PM

[K103-3pm-04] Novel application of group-13 compounds in the chemistry of precise coordination polymerization

○Ryo Tanaka^{1,2} (1. Hiroshima University, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency)

3:00 PM - 3:30 PM

表面修飾およびバンド制御に基づく可視光水分解用非酸化物系光触媒の創製

(京大院工¹⁾) ○阿部 竜¹

Development of non-oxide photocatalysts for visible-light-induced water splitting based on surface modification and band engineering (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ryu Abe¹

Photo-induced water splitting using semiconductor photocatalysts has attracted considerable attention for producing H₂ as a clean energy carrier, while the effective utilization of visible light is imperative to achieve the desired efficiency for practical applications. Although various non-oxide compounds (including mixed-anion ones) such as (oxy)nitrides, (oxy)sulfides, and (oxy)halides have been extensively studied as promising photocatalysts for visible light-induced water splitting, most of them suffer from facile self-oxidative deactivation of non-oxide anions by photogenerated holes. In this presentation, some strategies including surface modification with redox-active layers, loading of effective nano-particulate cocatalysts, and valence band engineering for stabilizing such non-oxide materials and thereby achieving visible-light-induced water splitting with them will be introduced. *Keywords : Photocatalyst; Hydrogen Production; Solar Energy; Visible Light; Non-oxide Semiconductors*

半導体光触媒を用いた太陽光水素製造は、カーボンニュートラル実現に資する技術のひとつとして期待されている。しかし、その実用化には5%を超える太陽光エネルギー変換効率の実現が必要であり、太陽光スペクトルの大半を占める「可視光」の有効利用による効率向上が課題となっている。しかし、一般的に、可視光吸収能を持つ半導体材料では、励起電子の還元力が不足してH₂生成が不能、あるいは正孔が自身を酸化して不活性化するためO₂生成が不能、というジレンマが存在し、可視光水分解の実証を困難としてきた。この課題に対して講演者は、二種の光触媒と電子伝達を担うレドックス対からなる「Zスキーム型水分解系」を構築し、可視光水分解を世界で初めて実証した¹⁾。その後、Zスキーム系に適用可能な可視光応答型光触媒材料、特に可視光吸収特性に優れた非酸化物系(混合アニオン系も含む)材料の拡充を図るとともに²⁾、単一光触媒による可視光水分解や光電極を用いる高効率可視光水分解、などの実現にも展開可能な新たな戦略の立証に注力してきた。本講演では、そのような成果の例として、レドックス能を持つ被膜形成³⁾、酸素生成用ナノ粒子担持による安定化⁴⁾、新たなバンド制御戦略に基づいた本質的に安定な酸ハロゲン化物系半導体の創成⁵⁾、などについて紹介する。

1) R. Abe, K. Sayama et al., *Chem. Commun.*, **2001**, 2001, 2416.

2) R. Abe, J. Tang et al., *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 5201.

3) T. Shirakawa, M. Higashi, R. Abe et al., *Sustainable Energy & Fuels*, **2017**, 1, 1065.

4) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 138, 11828.

5) H. Kageyama, R. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2082.

機械学習を利用した固体触媒開発

(北大触媒研) ○鳥屋尾 隆

Machine learning assisted developments of heterogeneous catalysts
(*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) Takashi Toyao

Recent revolutions made in data science could have a great impact on traditional catalysis research in both industry and academia and could accelerate the development of catalysts. Machine learning (ML), a subfield of data science, can play a central role in this paradigm shift away from the use of traditional approaches. In this talk, I will show our recent contributions to establishing “Catalysis Informatics”.

Keywords : Catalysis informatics, Heterogeneous catalysts, Machine learning

触媒研究者は膨大な文献情報を統合して作業仮説をたてるが、触媒関連情報は膨大で多岐にわたるため、実験を行わずに仮説構築・触媒特性予測をすることは困難である。最近、理論・実験材料科学とデータ科学の融合領域が注目されているが、固体触媒のような複合的・化学的現象への展開は萌芽的段階にあり、他の材料分野に遅れをとっている。本発表では、触媒化学とデータ科学の境界領域研究(触媒インフォマティクス)に関する我々の最近の取り組み¹⁻⁴を紹介する。

- (1) Toyao, T.; Maeno, Z.; Takakusagi, S.; Kamachi, T.; Takigawa, I.; Shimizu, K. Machine Learning for Catalysis Informatics: Recent Applications and Prospects. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2260–2297. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04186>.
- (2) Mine, S.; Takao, M.; Yamaguchi, T.; Toyao, T.; Maeno, Z.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Takakusagi, S.; Shimizu, K.; Takigawa, I. Analysis of Updated Literature Data up to 2019 on the Oxidative Coupling of Methane Using an Extrapolative Machine-Learning Method to Identify Novel Catalysts. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3636–3655. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100495>.
- (3) Mine, S.; Jing, Y.; Mukaiyama, T.; Takao, M.; Maeno, Z.; Shimizu, K.; Takigawa, I.; Toyao, T. Machine Learning Analysis of Literature Data on the Water Gas Shift Reaction toward Extrapolative Prediction of Novel Catalysts. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 269–273. <https://doi.org/10.1246/cl.210645>.
- (4) Wang, G.; Mine, S.; Chen, D.; Jing, † Yuan; Ting, K. W.; Yamaguchi, T.; Takao, M.; Maeno, Z.; Takigawa, I.; Matsushita, K.; Shimizu, K.-I.; Toyao, T. Accelerated Discovery of Multi-Elemental Reverse Water-Gas Shift Catalysts Using Extrapolative Machine Learning Approach. *ChemRxiv* **2022**, 10.26434/chemrxiv-2022-695rj.

固体表面での高効率有機分子変換を可能にする金と他元素の協働触媒作用

(都立大都市環境) ○三浦 大樹

Cooperative catalysis of gold and other elements enabling highly efficient organic transformations over solid surface (*Tokyo Metropolitan Univ.*) ○Hiroki Miura

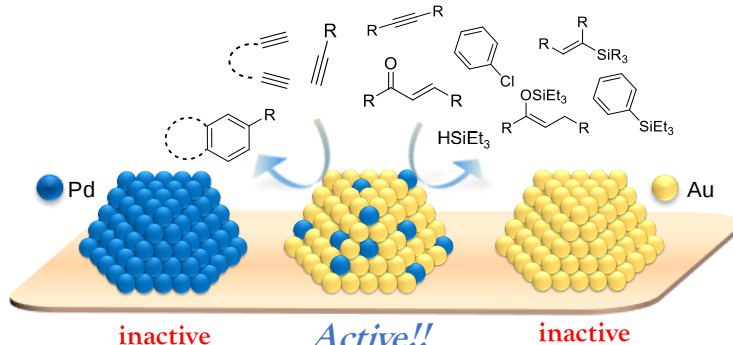
Recently, much attention has been paid to the cooperation of two or more catalytic components enabling synthetic reactions that cannot proceed by using a single catalytic component. In this study, we successfully developed various efficient organic transformations on solid surfaces by utilizing cooperative catalysis of gold and other elements, such as cooperative catalysis between Au and Pd on PdAu alloy nanoparticles and between Au nanoparticles and acid-base site on supports.

Keywords : Cooperative catalysis; Gold nanoparticles; Acid and base; Organic synthesis

二種以上の触媒種が協働的に作用することで、一種類の触媒を用いた場合には進行しない触媒反応を実現できることが近年種々報告されている。本講演では合金ナノ粒子表面での Au と Pd の協働触媒作用や、Au ナノ粒子と担体上の酸塩基点との協働触媒作用など、固体表面上での異種元素協働触媒作用を積極的に利用することにより、種々の効率的な触媒的分子変換の開発に成功した例について紹介する。

[1] 合金ナノ粒子表面で隣接する Pd と Au の協働による効率的有機分子変換反応¹⁾

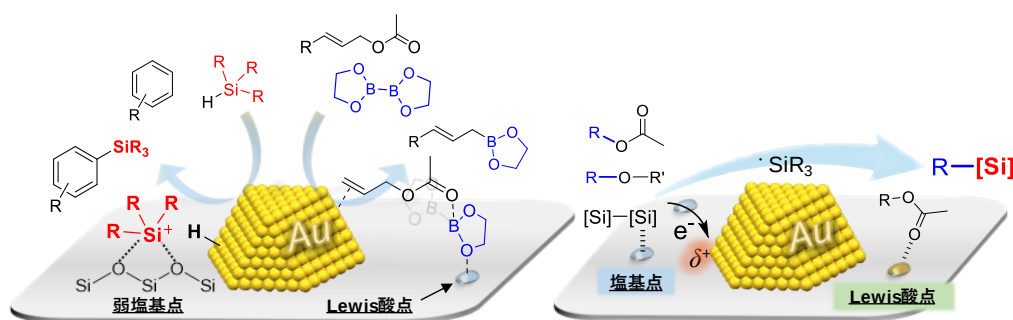
PdAu 合金ナノ粒子触媒が Pd あるいは Au 単独のナノ粒子触媒ではほとんど進行しない C-Si 結合あるいは C-C 結合形成に対して優れた触媒活性を示すことを明らかにした。X 線吸収分光法をはじめとする種々の分光学的手法による PdAu 合金触媒の構造・電子状態解析および速度論実験に基づく反応機構解析を詳細に検討することで、合金表面で隣接した Pd と Au が求電子剤と求核剤の発生サイトとなり、種々の不飽和化合物のヒドロシリル化に極めて高い触媒活性を示すことを明らかにした²⁾。さらに、隣接 PdAu 種は酸化還元サイトおよびルイス酸サイトとしても協働的に機能し、アルキンの [2+2+2] 付加環化反応³⁾や塩化アリールの選択的シリル化⁴⁾を効率的に進行させることも見出した。



[2] 金ナノ粒子と担体の酸塩基点の協働触媒作用による効率的有機分子変換反応

担持金属触媒は酸化還元特性やルイス酸性を示す金属ナノ粒子に加えて、担体である金属酸化物上に酸塩基点を豊富に有する点で非常に魅力的な材料である。Au ナノ粒子は1電子酸化還元能やソフトなルイス酸性など特異な触媒機能を示すことから、他の元素との協働触媒作用により特異な触媒機能の発現が期待される。Au ナノ粒子を表面酸性質をもつ金属酸化物に担持した触媒を用いるとアリルエステルの $C(sp^3)-O$ 結合のボリル化が極めて効率的に進行することを明らかにした⁵⁾。反応機構解析により、エステル基質がソフトルイス酸である Au ナノ粒子に、ボロン酸エステルが担体上のハードルイス酸点によって同時に活性化されることで反応が効率的に進行する異種ルイス酸協働触媒系であることが明らかにした。一方、Au ナノ粒子を SiO_2 に担持した触媒では、 SiO_2 表面の極めて弱いルイス塩基性と、Au ナノ粒子のソフトルイス酸性の協働によって、ヒドロシランから高反応性のシリルカチオンが発生し、それにより芳香族 $C(sp^2)-H$ 結合の求電子的なシリル化が効率的に進行した⁶⁾。

両性金属酸化物である ZrO_2 に金ナノ粒子を担持した触媒とケイ素源としてジシランを用いることで、エステルやエーテルに含まれる極めて安定な $C(sp^3)-O$ 結合を $C(sp^3)-Si$ 結合へと効率的に変換することができる⁷⁾。反応機構解析により、Au ナノ粒子が塩基点によって活性化されたジシランを1電子酸化することで反応性の高いシリルラジカルを発生させ、それが酸点によって活性化されたエステルを攻撃することで安定な $C-O$ 結合の開裂を誘発することを明らかにした。このように、金ナノ粒子とその周辺に存在する酸塩基点を活用することで、従来にない触媒反応の開発が可能になることを実証した。



- 1) Miura, H.; Shishido, T. *Chem. Lett.* **2021**, 50, 346–352. (Highlight Review)
- 2) Miura, H.; Endo, K.; Ogawa, R.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2017**, 7, 1543–1553.
- 3) Miura, H.; Tanaka, Y.; Nakahara, K.; Hachiya, Y.; Endo, K.; Shishido, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6136–6140.
- 4) Miura, H.; Masaki, Y.; Fukuta, Y.; Shishido, T. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2642–2650.
- 5) Miura, H.; Hachiya, Y.; Nishio, Y.; Fukuta, T.; Toyomasu, H.; Kobayashi, K.; Masaki, Y.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2021**, 11, 758–766.
- 6) Miura, H.; Hirata, R.; Toyomasu, T.; Shishido, T. *ChemCatChem* **2021**, 13, 4705–4713.
- 7) Miura, H.; Doi, M.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Nishio, H.; Shishido, T. *ChemRxiv* **2022**, preprint. DOI:10.26434/chemrxiv-2022-5nbzs

精密配位重合の化学における 13 族化合物の利用法の開拓

(広島大院先進理工¹・JST さきがけ²) ○田中 亮^{1,2}

Novel application of group-13 compounds in the chemistry of precise coordination polymerization (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ²*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○Ryo Tanaka

Coordination polymerization is the most reliable method for synthesizing hydrocarbon polymers through the high polymerization of olefins and conjugated dienes. Recently, we have developed novel chemistry in coordination polymerization by utilizing group-13 compounds as catalysts, activators, and monomers. For example, a newly designed boron cocatalyst has successfully increased the propagation rate of olefin polymerization using a titanium catalyst, and the final molecular weight reached millions. Besides, we have developed boronic acid-based comonomers applicable to olefin polymerization, which have overcome the low tolerance toward alkylaluminums. In this lecture, our research progress based on the design of group 13- compounds will be presented.

Keywords : Coordination polymerization, Boron cocatalyst, Renewable polymer materials

金属触媒を用いた配位重合は、オレフィンや共役ジエンの高重合によって炭化水素ポリマーを合成できるほぼ唯一の手法である。これらの重合においては、ホウ素やアルミニウムなどの 13 族元素を有する化合物の一部が触媒の構成要素やモノマーとして利用できるが、それらの機能や適用範囲には、拡張の余地を残していた。

例えば、遷移金属錯体触媒を活性化するための助触媒の多くはアルミニウムやホウ素などの 13 族元素を含む強 Lewis 酸性の化合物で、重合中は活性種の接触対アニオンとしてカチオンの近傍に存在するため、助触媒の構造は重合挙動にも影響する。しかし、有効な助触媒の種類は限られているため、助触媒による積極的な重合制御は現状では困難であった。また、13 族元素を含むオレフィンモノマーは、配位重合触媒に対する被毒が少なく、有力な極性官能基前駆体であることから、その利用が重要視されている。但し、汎用的に利用できるモノマーは空気下で不安定なアルケニルボランやアルケニルアルミニウムに限られており、取り扱い容易で官能基変換の拡張性も高いボロン酸モノマーの利用例は非常に限られていた。

このような現状において、我々はこれまでに、配位重合触媒系を構成する触媒・活性化剤・モノマーなどのあらゆる要素において 13 族元素化合物を活用することにより、超高分子量ポリオレフィンを与えるホウ素助触媒の開発や、再生可能樹脂・ゴム材料に展開しうるボロン酸導入ポリオレフィンの開発など、新たな重合反応の化学を開拓してきた。本講演では、これらの成果について発表する。

1. 超高分子量ポリプロピレンを与える新規分子性助触媒の開発¹

飽和炭化水素に容易に溶解する助触媒として、フッ素化ボラジヒドロアントラセン(DHBA)を合成した。DHBA の 2 枚のアリール基の間にあるメチレンプロトンの酸性度は非常に高く、遷移金属アルキル錯体と反応させると脱アルカンを起こしてボラタアントラセンアニオンを含むイオン対が生成する。 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiMe}_2$ 錯体と DHBA を組み合わせたプロピレン重合においては、従来の助触媒を用いた場合と比較して 1 桁以上分子量が高いポリマーが得られた。

2. メチルアルミノキサンの変性による高機能化²⁻⁴

メチルアルミノキサン(MAO)は汎用的に利用できる配位重合助触媒だが、その組成、すなわち酸化度や原料であるトリアルキルアルミニウムの含有量は製造工程によって異なる上、重合制御の成否に大きく影響する。我々はこれらの組成を積極的に変化させることで、MAO の助触媒としての性能が向上することを見出してきた。例えば、MAO を酸素酸化して Ni ジイミン錯体と共にエチレン重合に用いると、得られるポリエチレンの分岐度が著しく低下することが分かった。また、トリアルキルアルミニウムとアルミノキサンを SiO_2 での処理で簡便に分離できる手法も開発した。

3. ボロン酸アミドモノマーを用いた官能基化ポリオレフィンの合成^{5,6}

ボロン酸エステルは空气中で安定であり、多彩な官能基変化が可能で、前周期金属への被毒も少ないため、共重合による官能基化ポリオレフィン合成への応用が期待できる。しかし、ボロン酸には MAO のような汎用的な助触媒と金属交換反応を起こす致命的な欠点があり、オレフィン重合への利用例は少なかった。我々はアルケニルボロン酸のホウ素上をジアミノナフタレンで保護したモノマーを用いることで、有機アルミニウムとの金属交換反応を抑制し、共重合に利用できることを見出した。開発したモノマーを用いて、官能基化イソタクチックポリプロピレンやエチレンプロピレン共重合体の合成に成功した。

References

- 1) Nakashima, T.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Tanaka, R. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 865.
- 2) Tanaka, R.; Sogo, K.; Komaguchi, K.; Ae, K.; Nakayama, Y.; Shiono, T. *Organometallics* **2022**, *41*, 3024.
- 3) Tanaka, R.; Kawahara, T.; Shinto, Y.; Nakayama, Y.; Shiono, T. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5989.
- 4) Tanaka, R. *Polym. J.* **2020**, *52*, 661 (Review).
- 5) Tanaka, R.; Fujii, H.; Kida, T.; Nakayama, Y.; Shiono, T. *Macromolecules* **2021**, *54*, 1267.
- 6) Tanaka, R.; Tonoko, N.; Kihara, S.; Nakayama, Y.; Shiono, T. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 3774.

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

[K101-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hidehiro Sakurai, Toshimichi Ohmura

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K101 (K101, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K101-3pm-01] Pioneering and Developing Solid-State Mechanosynthetic Chemistry

○Koji Kubota^{1,2} (1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, 2. WPI-ICReDD)

1:00 PM - 1:30 PM

[K101-3pm-03] X-ray absorption spectroscopy for deep understanding of catalysis in homogeneous system

○Yuta Uetake^{1,2,3} (1. Osaka Univ., 2. ICS-OTRI Osaka Univ., 3. RIKEN BDR)

2:00 PM - 2:30 PM

[K101-3pm-04] Comprehensive Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles Based on Direct Transformation of Stable Molecular Structures

○Shingo Harada¹, Kotaro Ikeda¹, Tsubasa Ito¹, Yoshinori Hashimoto¹, Harald Gröger², Tetsuhiro Nemoto¹ (1. Chiba Univ., 2. Bielefeld Univ.)

2:40 PM - 3:10 PM

[K101-3pm-05] Unified Total Synthesis of Daphnane, Tigllane, and Rhamnopholane Diterpenoids

○Masanori Nagatomo¹ (1. Grad. Sch. Pharm. Sci, U Tokyo)

3:10 PM - 3:40 PM

固相メカノ有機合成化学の開拓と展開

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○久保田 浩司^{1,2}

Pioneering and Developing Solid-State Mechanochemical Chemistry (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Koji Kubota^{1,2}

In organic synthesis, external stimuli such as heat, light, and electricity have generally been utilized to facilitate the desired organic transformations. On the other hand, the development of force-induced organic reactions has remained unexplored. Recently, mechanochemical synthesis using ball milling has attracted attention as a new tool to carry out organic transformations. The advantages of mechanochemical synthesis include the avoidance of potentially harmful organic solvents, shorter reaction times, and simpler operational handling. Given these attractive features of mechanochemistry, ball milling has been applied to a wide range of organic transformations including transition-metal-catalyzed reactions. However, the development of mechanical force-driven organic reactions using ball milling has been unexplored. In this study, by using a ball-milling technique, we succeeded in developing conceptually new reactions induced by mechanical force, which have rarely been explored by conventional synthetic chemists. The present study has opened up a new research field, solid-state mechano-organic synthetic chemistry. In this lecture, our recent contributions to solid-state organic synthesis using ball milling, with particular emphasis on new synthetic strategies and concepts based on a solid-state reaction environment, will be highlighted and discussed.

Keywords : Mechanochemistry; Ball Mill; Solid-state Reaction; Mechanical Force

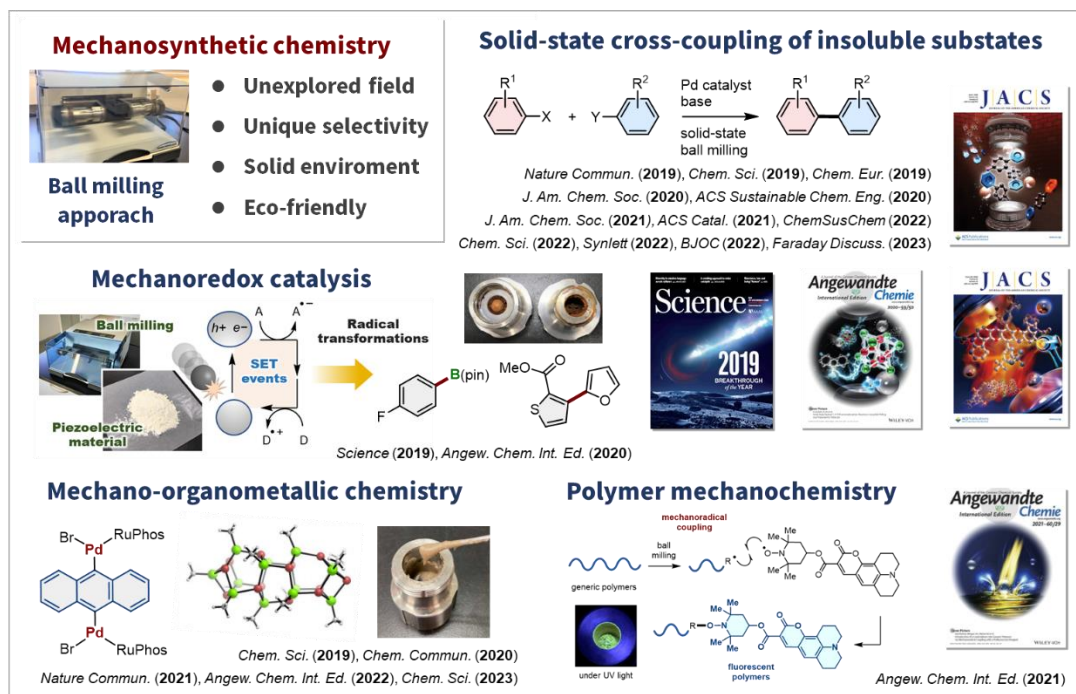


Figure. An overview of our achievements.

現代社会の豊かで便利な生活は、有機合成反応によって得られる多様な有機化合物によって支えられている。膨大な数の有用な有機合成反応がこれまで開発されてきたが、それらのほとんどは有機溶媒を用いて溶液状態で行われている。しかし、反応総重量の 80%以上を占めると言われている溶媒は、そもそも反応の物質収支には含まれない無駄な存在であり、環境負荷や廃棄物増大の大きな要因となっている。このような背景の下、溶媒を用いずにボールミルによって合成反応を実施する試み（メカノケミカル合成）が注目を集めている。メカノケミカル合成ではボールミルの強い機械的攪拌を利用することで、効率の良い無溶媒反応を可能とする。しかし、精密有機合成反応への応用は限定的であり、その合成化学的有用性は不明確であった。

本研究では、ボールミルをもちいた固体有機反応に着目することで、従来の有機合成化学者がほとんど利用してこなかった機械的な力を活用する新反応の開発に成功し、固相メカノ有機合成化学という新分野を切り拓いた¹⁻¹³⁾。具体的には、不溶性化合物の固体クロスカップリング、圧電材料を用いたメカノレドックス反応、有機金属化合物のメカノ合成、高分子メカノラジカルを活用する有機合成反応の開発に成功した。この一連の研究成果を通して、機械的な力と精密有機合成化学の融合における基礎的な学問としての発展だけでなく、社会が必要とする医薬品、生理活性物質、有機分子材料を有害な有機溶媒を極力用いずに供給する新たな環境調和型合成手法の創出に成功した。

References

- (1) Kubota, K.; Seo, T.; Koide, K.; Hasegawa, Y.; Ito, H. *Nature Commun.* **2019**, *10*, 111.
- (2) Kubota, K.; Takahashi, R.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5837.
- (3) Seo, T.; Ishiyama, T.; Kubota, K.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8202.
- (4) Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H. *Science* **2019**, *366*, 1500.
- (5) Pang, Y.; Lee, J. W.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22570.
- (6) Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9884.
- (7) Seo, T.; Toyoshima, N.; Kubota, K.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165.
- (8) Takahashi, R.; Hu, A.; Gao, P.; Gao, Y.; Pang, Y.; Seo, T.; Maeda, S.; Jiang, J.; Takaya, H.; Kubota, K.; Ito, H. *Nature Commun.* **2021**, *12*, 6691.
- (9) Kubota, K.; Toyoshima, N.; Miura, D.; Jiang, J.; Maeda, S.; Jin, M.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16003.
- (10) Takahashi, R.; Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 14803.
- (11) Gao, Y.; Feng, C.; Seo, T.; Kubota, K.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 430.
- (12) Gao, P.; Jiang, J.; Maeda, S.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202207118.
- (13) Takahashi, R.; Gao, P.; Kubota, K.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2023**, Just Accepted.

均一系触媒反応機構研究の深化に資する X 線吸収分光法の高度化

(大阪大学¹・阪大 ICS-OTRI²・理研 BDR³) ○植竹 裕太^{1,2,3}

X-ray absorption spectroscopy for deep understanding of catalysis in homogeneous system
(¹Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ., ³RIKEN BDR) ○Yuta Uetake^{1,2,3}

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful technique to analyze the electronic state and structure of molecules. However, its application to the mechanistic study on homogeneous catalytic reactions has been still limited. The speaker has developed measurement equipment and apparatus suitable for solution-phase XAS experiments, and has shown that this method is quite useful to understand the reaction mechanism and electronic nature of transition-metal complexes. In this presentation, I will present some examples from the past studies that are considered to be particularly beneficial, and share our knowledge with this community.

Keywords : *X-ray absorption spectroscopy; homogeneous catalysis; reaction mechanism analysis; electronic state analysis; organometallic complex*

均一系遷移金属触媒反応において素反応過程のメカニズム解析は正しく反応を理解するという理学的見地から重要であるのみならず、詳細なメカニズム解析から導かれた反応中間体が反応開発の糸口になった例は枚挙に暇がなく、合成化学的観点からも重要である。これまで、反応中間体の観測実験の多くは単結晶 X 線回折、NMR、速度論解析といった手法によって研究・議論されてきた。特に単結晶 X 線回折は構造決定の極めて強力なツールであり、例えば常磁性金属錯体のような NMR では同定困難な反応中間体もその構造を明確に示すことができる。一方で、そこから得られる構造情報はあくまで結晶状態のものであり、溶液中での挙動を直接知ることは難しい。そのような背景のもと我々は、分子の電子・構造状態を明らかにすることができ、かつ溶液中でも用いることができる手法として X 線吸収分光法 (XAS) に着目した。XAS は不均一系触媒や固体物性研究において必須のツールであり、広く用いられている。一方で、均一系触媒反応においては、有機溶媒を用いることや、一般に不活性雰囲気が必要であるといった制約から適用例が少なく、技術的にも未発展の領域であった。本講演では、我々がこれまでに実施してきた、均一系触媒反応のメカニズム研究や錯体の電子状態解析に XAS を活用した最近の研究例と、室温で不安定な中間体を検出するための装置開発などについて発表する¹⁻⁴。

- 1) K. Kasama, K. Kanomata, Y. Hinami, K. Mizuno, Y. Uetake, T. Amaya, M. Sako, S. Takizawa, H. Sasai, S. Akai, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 35342–35350.
- 2) Q.-F. Xu-Xu, Y. Nishii, Y. Uetake, H. Sakurai, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17952–17959.
- 3) T. Niwa, Y. Uetake, M. Isoda, T. Takimoto, M. Nakaoka, D. Hashizume, H. Sakurai, T. Hosoya, *Nature Catal.* **2021**, *4*, 1080–1088.
- 4) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8818–8826.

安定な分子構造の直接的変換に基づく含窒素ヘテロ環の包括的合成

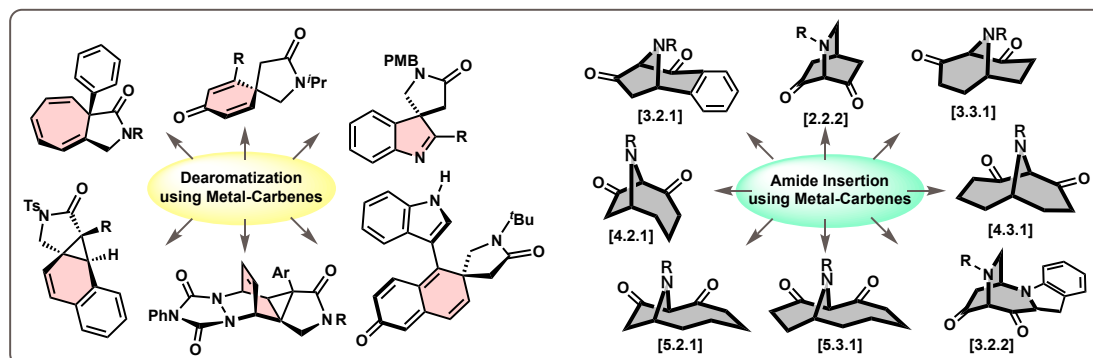
(千葉大院薬¹) ○原田慎吾¹、池田晃太郎¹、伊藤翼¹、橋本佳典¹、Harald Gröger¹、根本哲宏¹

Comprehensive Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles Based on Direct Transformation of Stable Molecular Structures (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University*) ○Shingo Harada,¹ Kotaro Ikeda,¹ Tsubasa Ito,¹ Yoshinori Hashimoto,¹ Harald Gröger,¹ Tetsuhiro Nemoto¹

Amide bonds and aromatic rings are functional groups or core chemical structures that are universally present in natural organic compounds. However, their ubiquitous presence in nature implies that they are thermodynamically stable or kinetically inert, and their direct transformation is a challenging research subject even in modern organic chemistry. The speakers developed direct methods for their molecular transformation by using highly active carbene species.

Keywords : Carbene; Catalyst; Dearomatization; Diazo; Silver

アミド結合や芳香環は、天然有機化合物が普遍的に有する官能基またはコア化学構造である。しかし天然に普遍的に存在するという事は、熱力学的に安定、または速度論的に不活性であることを示唆しており、その直接的な物質変換は現代有機化学においても挑戦的な研究対象である。講演者らは、カルベン種という高活性な炭素化学種を用いることで、それらの直接的な分子変換法を開発した¹⁻³。発表では、所属研究室におけるカルベン化学の展開過程と最近の成果について概説する。



- 1) Asymmetric Intramolecular Dearomatization of Nonactivated Arenes with Ynamides for Rapid Assembly of Fused Ring System under Silver Catalysis. Ito, T.; Harada, S.; Homma, H.; Takenaka, H.; Hirose, S.; Nemoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 604.
- 2) (Review) Development of Selective Molecular Transformations Based on Unique Chemical Properties of Silver Catalyst: A Theoretical Analysis and Experimental Verification. Ito, T.; Ueda, J.; Harada, S.; Nemoto, T. *J. Synth. Org. Chem., Jpn* **2022**, *80*, 440.
- 3) Merging Chemo- and Biocatalysis to Facilitate Syntheses of Complex Natural Products: Enantioselective Construction of *N*-Bridged [3.3.1] Ring System in Indole Terpenoids. Hashimoto, Y.; Harada, S.; Kato, R.; Ikeda, K.; Nonnhoff, J.; Gröger, H.; Nemoto, T. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14990.

高酸化度多環式テルペノイドの網羅的全合成への挑戦

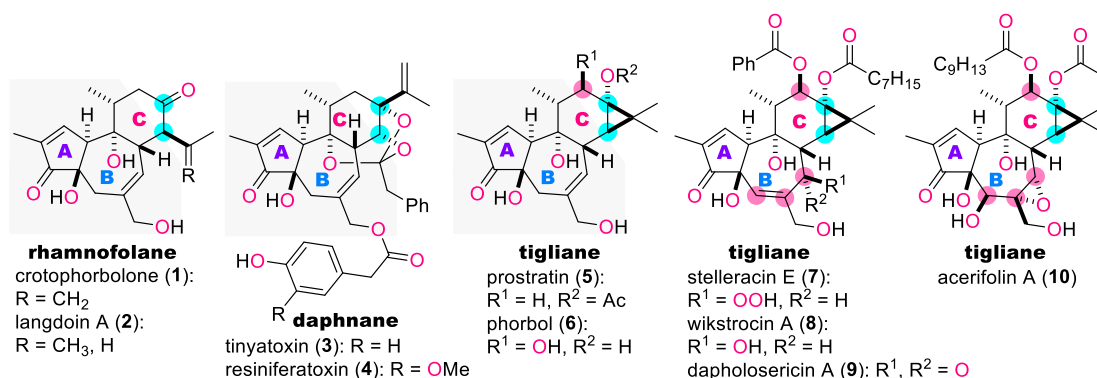
(東大院薬) ○長友 優典

Unified Total Synthesis of Daphnane, Tigliane, and Rhamnopholane Diterpenoids (*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*) ○Masanori Nagatomo

Daphnane, tigliane, and rhamnopholane diterpenoids are structurally complex natural products with multiple oxygen functionalities. While these synthetically challenging diterpenoids share a 5/7/6-trans-fused ring system (ABC-ring), the three-carbon substitutions at the C13- and C14-positions on the C-ring and appending oxygen functional groups differ among them, accounting for their disparate biological activities. For example, the daphnane resiniferatoxin (**4**) possesses an analgesic effect, and the tigliane prostratin (**5**) shows latent-HIV activating activity. Here, we developed a new, unified strategy for expeditious total syntheses of 10 representative members of these three families. These unified synthetic routes only required 16-31 total steps, permitting us to supply enough amount of their analogs as promising drug seeds.

Keywords : Natural Products; Radicals; Selenide; Terpenoids; Total Synthesis

ダフナン・チグリアン・ラムノフォランジテルペンは、高度に酸素官能基化された5/7/6員環(ABC環)がトランス縮環した共通3環性骨格を有する。一方でC環の官能基様式は異なり、その置換基に依存して、鎮痛活性(レジニフェラトキシン,**4**)や抗HIV活性(プロストラチン,**5**)など様々な生物活性を発現する。これら複雑天然物の全合成は極めて挑戦的な課題であり、既報の全合成例においても多段階を要している(**4**: 41工程、**5**: 23工程)。我々は、創薬シード化合物となり得る多様な類縁体の量的供給を見据え、これらジテルペン類**1-10**を16-31工程で網羅的に合成する新戦略を確立した¹。本全合成で展開した複雑な高酸化度天然物の基質設計原理や化学変換などの合成戦略は非常に強力であり、本天然物群の合成未踏天然物の全合成および量的供給を可能にする。将来的には、さらなる生物活性評価や機能解明を推進し、未知活性の発見および活性増強に寄与する。



1) A. Hirose, A. Watanabe, K. Ogino, M. Nagatomo, M. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12387.

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

[K103-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun-Ya Hasegawa, Nobuo Kimizuka

Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 6:40 PM K103 (K103, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K103-3vn-01] Molecular Photoinduced Charge Separation for Science and Energy and Biological Applications

○Hiroshi Imahori¹ (1. Kyoto University)

4:10 PM - 5:00 PM

[K103-3vn-02] Research and development of highly stable organic phosphors, and their application to color conversion sheets for wide color gamut liquid crystal displays.

○Yasunori Ichihashi¹, Hirotoshi Sakaino¹ (1. Toray Industries, Inc.)

5:10 PM - 5:40 PM

[K103-3vn-03] Fast Phosphorescence and Stimulus-responsive Functions of Metal-free Organic Molecules

○Yosuke Tani^{1,2} (1. Grad. School of Science, Osaka Univ., 2. ICS-OTRI, Osaka Univ.)

5:40 PM - 6:10 PM

[K103-3vn-04] Optical functions through metal-ligand bond cleavage triggered by multiple stimuli

○Hiroshi Masai¹ (1. The University of Tokyo)

6:10 PM - 6:40 PM

分子連結系光電荷分離の学理構築とエネルギー・生物学的応用

(京大院工¹・京大アイセムス²) ○今堀 博^{1,2}

Molecular Photoinduced Charge Separation for Science and Energy and Biological Applications (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Hiroshi Imahori^{1,2}

Photoinduced charge separation in molecular donor (D)-acceptor (A) systems have drawn much attention due to its potential applications in photosynthesis, organic solar cells, and photocatalysts. In this talk, I will give an overview of our studies on photoinduced charge separation for its fundamentals and energy and biological applications. Specifically, we have introduced a new concept of “dynamic exciton” as a comprehensive, charge-transfer photochemistry in molecular D-A systems, creating science and making innovations in electronics, energy, medicine/health care, and functional materials. The examples include dye-sensitized solar cells, bulk heterojunction solar cells, and optogenetics.

Keywords : Donor-Acceptor System; Photoinduced Charge Separation; Dye-Sensitized Solar Cells; Bulk Heterojunction Solar Cells; Optogenetics

ドナー・アクセプター (D・A) 系における光誘起電荷分離は、光化学において最も重要な現象の一つである。実際にいかに高効率に長寿命で光電荷分離状態を生成するかは、光合成、太陽電池、光触媒の高性能化に直結している。演者は、ポルフィリン・フラレーン系の光電荷分離やポルフィリン色素増感太陽電池の先駆的な研究に代表されるように、有機分子の特性を生かした合理的な分子設計と自己組織化を巧みに利用し、連結分子系の光電荷分離に関する研究で世界を先導する研究成果をあげてきた。本講演ではそれらの主な業績を紹介したい。

1. 分子連結系を用いた光電荷分離に関する学理構築

光合成、太陽電池、光触媒において、太陽エネルギー変換を効率よく行うためには、D・A 系において、いかに効率よく長寿命の光電荷分離状態を生成するかが鍵となる。演者らは、ドナーとしてポルフィリン、アクセプターとしてフラレーンを用いた分子連結系において電子移動の再配列エネルギーが小さいことを実証し、多段階電子移動系に展開して、人工光合成分野における数々の世界記録を打ち立てた。一方、上記の研究成果はマーカスの古典的な電子移動理論に基づく精緻な分子設計、合成、物性評価、解析により実現されたものである。演者らは、振動、回転、ゆらぎなどの原子核の運動やそれらの集団運動に対して、電子やスピンの振る舞いが時間発展的にどのように動的に関与するのかに興味を持ち、研究を推し進めた。たとえば、架橋構造を工夫することで、D・A 間電子的相互作用を連続的に変化させたポルフィリン・フラレーン連結系を構築した。詳細な物理化学的測定および解析の結果、光励起電子移動で生成する一重項電荷分離状態を、三重項電荷移動状態を経て、三重項電荷分離状態に高速かつ高効率で変換することに成功した。これは、分子構造の回転、ゆらぎを通して、3次元的な分子軌道を有するフラレーンと平面的なポルフィリン間のスピン軌道

相互作用が増強された結果であることを明らかにした。また、単分散ポリチオフェンとフラーレンをオリゴフェニレンで架橋した有機薄膜太陽電池のモデル分子連結系を構築した。時間分解電子スピン共鳴分光法により、D・A 界面で電荷分離状態が生成し、さらにホールがポリチオフェン主鎖に沿って、非局在化していく様子を明らかにした。そしてポリチオフェンのアルキル側鎖の集団運動により、エントロピーが増加し、クーロン力に打ち勝って電荷解離が促進されることを提案した。このように動的効果を導入することで局所励起状態、電荷移動状態、電荷分離状態を相互に自在に操れば、有機太陽電池、有機電界発光素子などのさらなる高機能化が期待できることから、多様な光機能開拓の契機となった。

2. 有機太陽電池における分子構造・太陽電池特性相関解明

演者らはポルフィリンが極めて高いモル吸光係数を 400 nm および 550 nm 付近に示すことに着目し、ポルフィリン π 系の非対称拡張により、ポルフィリンの吸収特性と太陽光分布を合致できることを提案した。ポルフィリンへの D・A 置換基の導入、置換型メチレン構造を介した非対称な縮合環化を組み合わせることで、非対称 π 拡張ポルフィリン系色素増感太陽電池として最高のエネルギー変換効率を達成した。また、演者らは金属、半導体表面上に有機分子が密に自己組織化単分子膜を形成する場合、傾いて配向することに着目し、酸化チタン電極上に吸着した増感色素の傾きと太陽電池特性との相関を初めて解明した。具体的には、増感色素と酸化チタン電極との電子のやりとりは増感分子が酸化チタン電極表面へと傾いているため、空間を通して起こることを実証した。

一方、有機薄膜太陽電池に関しては、化学修飾されたフラーレン誘導体の異性体効果は知られていなかった。演者らは異性体を分離・精製することで、その異性体構造と有機太陽電池特性の相関を明らかにした。さらに、非フラーレンアクセプターにおいて、会合性の大きな π 共役系をコア部位に用いることで、溶液中よりも膜中において長い寿命を有する励起一重項状態生成に成功した。有機薄膜太陽電池の高効率化には電圧損失を抑制することが重要であると言われており、励起状態の長寿命化は電圧損失を抑制する独自の戦略につながると期待される。

3. 光を用いた細胞制御工学の開拓

D・A 連結分子における光電荷分離状態は 10^6 V/cm と細胞の静止膜電位 10^5 V/cm を一桁上回るナノ電場を発生できる。演者らは D・A 連結系を細胞膜に導入し、光を照射すれば、膜電位を制御できるとの仮説を打ち立てた。実際に、D・A 連結分子を生きた細胞の細胞膜に導入し、光照射を行なったところ、膜電位の低下とイオンチャンネルタンパク質の阻害が観測された。また、神経細胞の脱分極による発火にも成功した。さらに、複数のカチオン性置換基を D・A 連結分子に導入することで、人工細胞膜中での光電荷分離効率の最高値 86% を達成した。光を用いた遺伝子工学はオプトジェネティックスとして近年注目を集めており、今後精神疾患などの医学的治療への応用が期待される。

高耐久性有機蛍光体の研究・開発と広色域液晶ディスプレイ用波長変換シートへの展開

(東レ¹) ○市橋 泰宜¹・境野 裕健¹

Research and development of highly stable organic phosphors, and their application to color conversion sheets for wide color gamut liquid crystal displays

(¹Toray Industries, Inc.) ○Yasunori Ichihashi,¹ Hirotoshi Sakaino¹

Organic phosphors are superior in terms of design flexibility and luminescence properties, and they are considered as a favorable candidate for application in various advanced fields. However, their inferior photo-stability compared to inorganic phosphors is still a major issue and a barrier to practical application in many fields. In this study, organic phosphors of high color purity comparable to quantum dots (QDs), high fluorescence quantum yield of over 90%, and high stability that resists degradation even in the air were achieved by elucidating detailed degradation mechanisms for existing organic phosphors and applying effective molecular design to inhibit degradation (Fig. 1, Fig. 2).

Besides, by using those organic phosphors, novel color conversion sheets for liquid crystal displays of wide color gamut without toxic elements were achieved. Those sheets can achieve an ultra-wide color gamut that covers more than 99% of both DCI-P3 and Adobe RGB standards and more than 90% of BT.2020 standards, and they can be a promising alternative to QD sheets with cadmium (Fig. 3a). In addition, those sheets do not require a barrier film and do not show edge degradation, which is an issue with QD sheets (Fig. 3b).

The organic phosphors and the knowledge on improving stability achieved in this study can be applied to photoluminescence-based applications and the color conversion sheets achieved in this study can contribute to the development of environmentally friendly and energy-saving displays.

Keywords : *Organic Phosphor; High Stability; Liquid Crystal Displays; Color Conversion; Wide Color Gamut*

設計自由度や発光特性の点で優れる有機蛍光体は、電子情報分野やエネルギー分野などの様々な先端分野で適用が検討されているものの、無機蛍光体と比較して耐光性の点で劣ることが依然として大きな課題であり、多くの用途で実用化の壁になっている。本研究では、高色純度・高効率を示す既存材料に対し、詳細な劣化機構の解明を行い、劣化抑制に必要な化学構造・電子状態の考察結果を分子設計に反映することで、量子ドット (QD) に匹敵する高色純度と 90%以上の蛍光量子収率、大気中でも劣化しにくい高耐久性を兼ね揃えた有機蛍光体の開発に成功した (Fig. 1、Fig. 2)。

また、ディスプレイの色表現範囲を拡大 (広色域化) する技術として QD シートが実用化されているが、カドミウム (Cd) 等の毒性元素の含有と Cd を他元素で置換し



Fig. 1 Photograph of highly stable organic phosphors.

た際の色純度および効率の低下が課題であった。そこで本研究では、前述の色純度・高効率・高耐久性を兼ね揃えた有機蛍光体を用い、広色域と毒性元素フリーの条件を満足した波長変換シートを開発した。開発したシートは、毒性元素フリーでありながら、DCI-P3 規格と Adobe RGB 規格の両方を 99%以上カバーし、BT.2020 規格を 90%以上カバーする超広色域を実現できる (Fig. 3a)。また、本研究で得られた有機蛍光体は空気中でも劣化しにくいいため、開発したシートはバリアフィルムを必要とせず、QDシートで課題となる端部劣化を生じないという特長を示した (Fig. 3b)。

本研究で開発された有機蛍光体および耐久性向上に関する知見は、既存の有機材料では困難であったフォトルミネッセンス用途全般において活かすことができる。例えば、高解像度顕微鏡のレーザー光源による標識色素の退色課題の解決や、長期信頼性が必要な蛍光インク開発などの一助になることが期待できる。また、本研究で開発された広色域波長変換シートは、毒性元素を含まないことに加え、高い発光効率を示す。今後、カラーフィルターの高透過率化など、環境調和・省エネルギー型のディスプレイ開発への貢献が期待される。

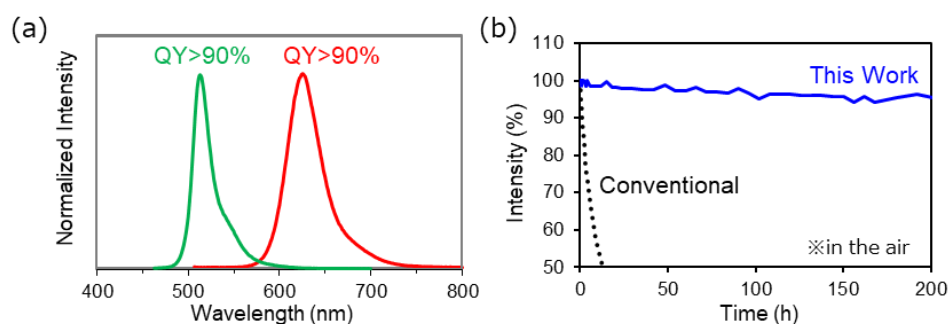


Fig. 2 (a) Emission spectra and (b) Photo-stability in the air of the organic phosphors.

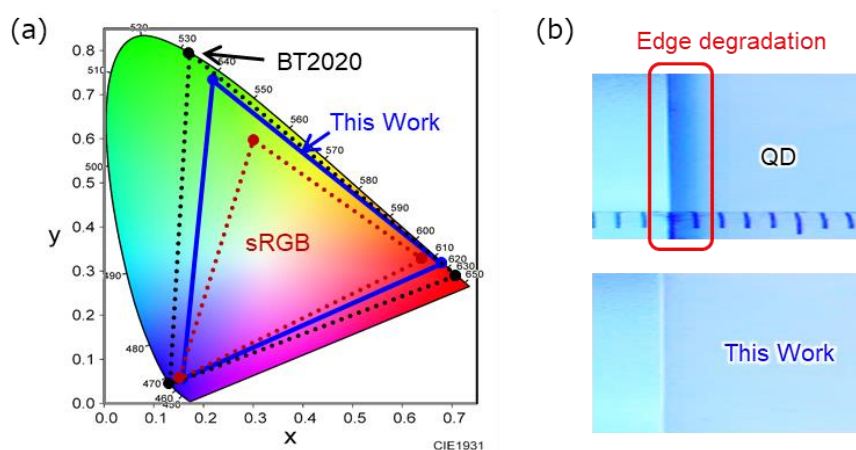


Fig. 3 (a) Color gamut of a LCD module with an organic phosphor film in this work. (b) Edge degradation of a QD film and an organic phosphor film in this work.

金属原子を含まない有機分子の高速りん光と刺激応答機能

(阪大院理¹・阪大 ICS-OTRI²) ○谷 洋介^{1,2}

Fast Phosphorescence and Stimulus-responsive Functions of Metal-free Organic Molecules
(¹Graduate School of Science, Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ.) ○Yosuke Tani^{1,2}

Phosphorescence is a fundamental and unique function that can be applied to organic light-emitting diodes, bioimaging, and sensors. However, unlike fluorescence, it involves spin-forbidden transitions, and therefore achieving efficient phosphorescence commonly requires precious metals such as iridium or platinum to be incorporated. Room-temperature phosphorescence (RTP) of metal-free organic molecules gains significant attention owing to their low cost and sustainability but is “slow”; organic RTP has rather small radiative rate constant compared to that of metal complexes. As a result, it is challenging to achieve organic RTP under flexible environment such as in solution and amorphous state. Herein, we report a novel class of metal-free organic molecules that exhibits fast RTP, which realizes efficient RTP under various molecular environments and stimulus-responsive functions.

Keywords : Room-temperature Phosphorescence; Organic Crystals; Amorphous; Functional Molecular Liquids; Metal Free

りん光は、有機 EL やセンシングに応用される基礎的かつ特異な光機能である。イリジウムや白金といった貴金属原子を含む錯体は、その巨大な重原子効果のために高効率なりん光を示しうる(図1)。しかし、金属原子を含まない有機分子のりん光効率は一般的に低い。その要因として、軽元素から構成される有機分子では、スピン禁制過程であるりん光が“遅い”(速度定数が極めて小さい)ことが挙げられる。

近年、コストや持続可能性の観点から、有機分子のりん光が盛んに研究されている。しかしその多くは、りん光と競合する無放射失活を抑制する戦略に基づいており、結晶などの剛直な分子環境が不可欠である。有機分子のりん光を高速化することができれば、分子環境を選ばずに機能する優れたりん光材料となることが期待されるが、高速りん光を実現する分子設計はほとんど未解明である。

本講演では、金属原子を含まない有機分子の高速な分子性りん光と、それによって実現した非結晶状態のりん光機能および様々な刺激応答機能について発表する。

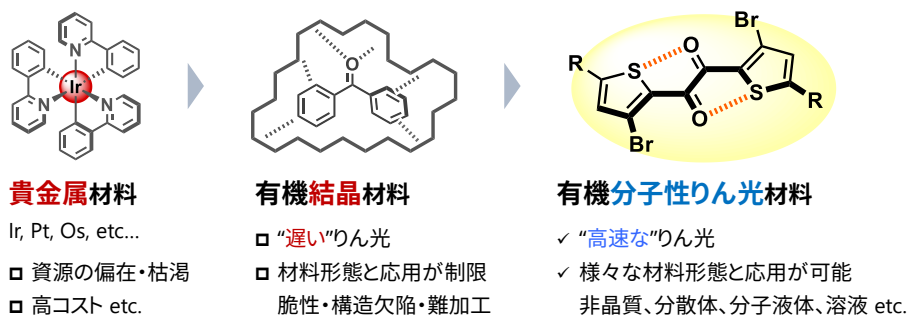


図1 りん光材料の発展と本研究の位置づけ

我々が独自に開発したチエニルジケトン誘導体は、分子中央部の連続した3つの単結合に由来し、複数の配座異性体を有する。その発光特性は配座と連動して大きく変化し、特に平面配座において高速りん光を示す。この分子機能を基盤とし、溶液中で世界最高のりん光量子収率を達成したほか、アモルファス固体や液体状態でのりん光や、機械刺激や光などの外部刺激に応答するりん光機能を実現してきた (図 2)¹⁻⁵⁾。

1. チエニルジケトンの高速りん光

チエニルジケトン誘導体は、室温溶液中で最大 38% のりん光量子収率を示した⁶⁾。そのりん光速度定数は $5,300\text{ s}^{-1}$ であり、これは白金ポルフィリン錯体に迫る値である。時間分解分光や単結晶 X 線構造解析などの結果から、チエニルジケトンの高速りん光は平面配座から生じていることがわかった。

2. 基底状態における配座変化に基づく機械刺激応答性りん光

有機結晶りん光材料は一般に、機械刺激を加えとりん光が消える。これに対しチエニルジケトンは、りん光メカノクロミズムを示した¹⁾。機械刺激を加えると一部の分子の配座がねじれ配座から平面配座へ変化するため、メカノクロミズムが発現することが分かった。さらに、チエニルジケトン骨格を非対称化することで、機械刺激を加えた部位のみりん光機能を発現する、Turn-on 応答を得ることに成功した²⁾。

3. 励起状態における配座変化に基づく結晶の光誘起融解と発光の多段応答

チエニルジケトンのチオフェン環を1つだけフラン環に置き換えたところ、室温で極めて安定な過冷却液体を形成し、りん光を示した³⁾。一方、熱力学的安定相である結晶に紫外光を連続照射すると、発光特性を段階的に変化させつつ融解することを見出した⁴⁾。この発光特性の変化から、光励起状態において段階的な配座変化が進行し、結晶の融解を引き起こしたことが強く示唆された。

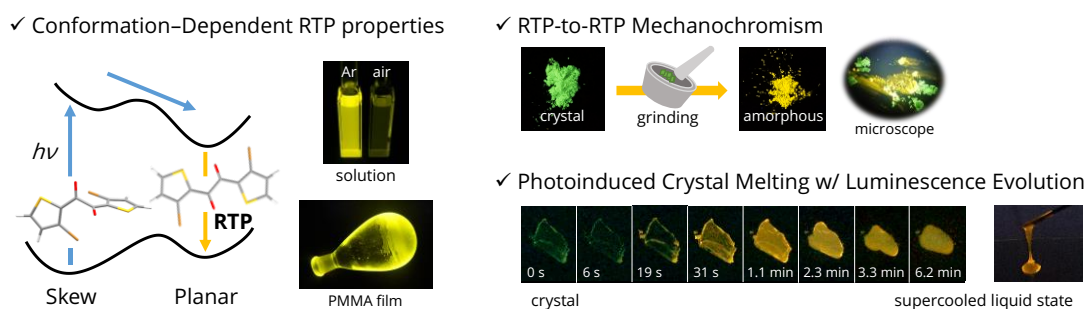


図 2 チエニルジケトンおよび類縁体の高速りん光と刺激応答機能

1) Tani, Y.; Terasaki, M.; Komura, M.; Ogawa, T. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 11926–11931; 2) Tani, Y.; Komura, M.; Ogawa, T. *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 6810–6813; 3) Komura, M.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 14363–14368; 4) Takewaki, Y.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Front. Chem.*, **2022**, 9, 812593; 5) Komura, M.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Ogawa, T.; Tani, Y. *ChemRxiv*, **2022**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-xv8bk; 6) To be submitted.

複数の刺激で引き起こす金属-配位子切断反応を鍵とした光機能の開発

(東大院総合文化) 正井 宏

Optical functions through metal-ligand bond cleavage triggered by multiple stimuli (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Hiroshi Masai

In this study, we developed transition metal complexes bearing [1]rotaxane structures, where the π -conjugated ligands were covalently linked with permethylated cyclodextrins. The [1]rotaxane structures enhanced their optical properties. In addition, new optical functionalities were developed by correlating the optical properties and reactivity of the transition metal complexes. We investigated the metal-ligand bond cleavage reactions of Ru(II)-pyridine complexes with carbon monoxide under heat, and Pt(II)-acetylide complexes with hydrogen chloride and UV irradiation. These bond cleavage reactivities and the resulting optical behaviors can be applied to various optical functional materials with [1]rotaxane structures.

Keywords : [1]Rotaxanes, π -Conjugated Molecules, Transition Metal Complexes, Luminescence, Methylated Cyclodextrins

金属錯体は、d 電子を利用した物性や配位結合の可逆性に基づき、発光材料や自己組織化の要素として活用されている。これらの現象は、金属錯体に対して、光や配位子を加えた際に生じる化学反応や光物理過程に基づく。従って、錯体の反応性や光過程を精密に制御することができれば、物性を向上させるだけでなく、新しい機能性の開拓にもつながる。本研究では、 π 共役骨格を配位子とする金属錯体に対して、メチル化シクロデキストリン (PM α -CD) とゲスト分子が共有結合によって連結した[1]ロタキサン構造に着目した。この金属錯体は [1]ロタキサン構造が光過程を制御することに由来して優れた光物性を持つだけでなく、錯体上における金属-配位子切断反応と光物性が相関することで、新しい光機能の創出が可能であった。

我々は、Ru ポルフィリン-ピリジン錯体が、室温において安定な配位結合を持ちつつも、高温では Ru-ピリジン間の結合に解離平衡が生じることを見出した^{1,2}。すなわち、Ru 錯体に対して加熱下で一酸化炭素ガスを作用させたところ、Ru-ピリジン錯体は配位子交換を経て、安定な Ru-カルボニル錯体を生成した。さらに、Ru-カルボニル錯体に対して一時的に光照射したところ、一酸化炭素配位子の脱離反応を伴って再び Ru-ピリジン錯体を形成し、これらは繰り返し可能であった。

この加熱下において進行する化学反応の反応速度論と、共役分子内の電子・エネルギー移動を活用することで、一酸化炭素濃度に応答して発光する材料が、低濃度・中濃度・高濃度という 3 つの領域を識別し、自律的に応答性が変調するシステムを実現した (図 1)³。そのような性質を示す材料として、[1]ロタキサン構造を持ち、Ru と Pt との 2 つの安定な金属錯体から成る交互共重合ポリマーを合成した。このポリマーに対して一酸化炭素を作用させ、Ru 錯体上における配位子交換反応を行ったとこ

ろ、モノマーによって誘起される Pt 錯体の発光に基づき、低濃度の CO に対しては無応答、中程度の濃度領域では濃度に比例した応答を示した。さらにある値以上の高濃度領域では、反応律速段階の切り替わりによって、基質を残した状態にもかかわらず自律的に応答が停止し、濃度に対して一定の発光強度を示した。詳細な探索の結果、本研究は単一材料でありながらも、ppm オーダーから%オーダーという幅広い濃度領域に対して、周囲の環境に合わせて応答性が多段階で変調するだけでなく、その応答性が自在に調節可能という新奇なシステムであることが明らかとなった。

続けて我々は、[1]ロタキサン構造を持つ Pt-アセチリド錯体が、塩化水素に対して安定性を示す一方で、紫外光照射下においては塩化水素による金属-配位子切断反応が進行することを見出した⁴。そこで、[1]ロタキサン構造を有し、白金アセチリド錯体から成るポリマー材料を合成したところ、光照射下において固体状態で燐光発光を示す一方で、光照射下において塩化水素を作用させると、速やかな金属-配位子切断反応に伴い、材料の発光が蛍光発光へと変化した(図2)。このような、光照射と塩化水素存在下で特異的に進行する金属-配位子切断反応を利用することで、発光材料における発光色チューニングや光描画にも成功した⁵。

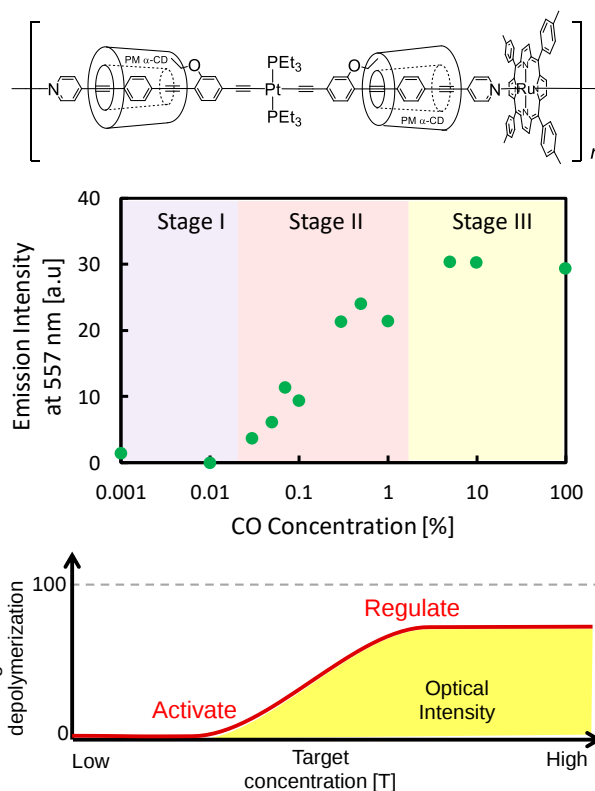


図 1. 2 つの安定な金属錯体から成る交互共重合ポリマーにおける (上) 一酸化炭素作用後の発光強度における濃度依存性と (下) 二段階の応答変調の模式図

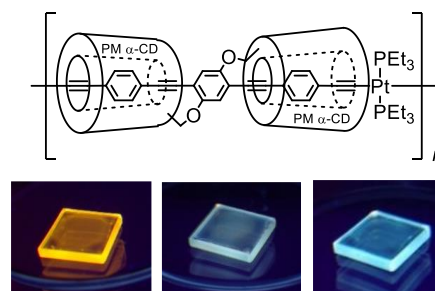


図 2. Pt 錯体から成るポリマーの固体発光と、塩化水素と光の反応に伴う発光色変化 (励起波長 365 nm)

References: 1) Masai, H.; Terao, J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1742. 2) Masai, H.; Terao, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *in press*. 3) Masai, H.; Terao, J. *et al. Nat. Commun.* **2020**, *8*, 408. 4) Masai, H.; Terao, J. *et al. Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2205855. 5) Masai, H.; Terao, J. *et al. Polymers* **2020**, *112*, 244.

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

[K101-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Fumitoshi Kakiuchi, Naokazu Kano

Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 5:40 PM K101 (K101, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K101-3vn-01] Development of Highly Functional Textiles by Precise Control of Fiber Cross-Sectional Morphology

○Masato Masuda¹, Tomohiko Matsuura¹, Tatsuya Ishikawa¹, Jyoji Funakoshi¹, Kouji Inada¹ (1. Toray Industries, Inc.)

4:10 PM - 4:40 PM

[K101-3vn-02] Development and Industrialization of Novel Aluminum Catalysts for Polyethylene Terephthalate

○Maki Sato¹, Fuyuhiko Kubota¹, Shoichi Gyobu¹, Shinya Kanetaka¹, Tamayo Sasai¹ (1. TOYOBO Co., Ltd.)

4:40 PM - 5:10 PM

[K101-3vn-03] Controlling Energy of π -Conjugated Systems with Hypervalent Bond and Application to Polymer Materials

○Masayuki Gon¹ (1. Kyoto University)

5:10 PM - 5:40 PM

繊維断面の精密制御による高機能テキスタイルの開発

(東レ¹) 増田 正人¹・松浦 知彦¹・石川 達也¹・船越 祥二¹・稲田 康二郎¹

Development of Highly Functional Textiles by Precise Control of Fiber Cross-Sectional Morphology (¹Toray Industries, Inc.) ○Masato Masuda¹, Tomohiko Matsuura¹, Tatsuya Ishikawa¹, Jyoji Funakoshi¹, Koujiro Inada¹

Conjugate spinning is one of the mainstream technologies in the development of highly functional fibers, and there are a wide variety of fibers produced, including cross-sectional forms and configurations. However, existing technologies have limitations on the cross-sectional morphology of fibers that can be produced, and we have created a new conjugate spinning technology that controls the cross-sectional morphology of fibers with nanoscale in order to further enhance the functionality of fiber materials. We report on the development of highly functional textiles by this technology.

Keywords : Melt-flow, Morphology Control, Nanoscale, Melt Spinning, Fiber Material

ポリエステルやポリアミドなどの熱可塑性ポリマーを用いた合成繊維は、衣料用途のみならずインテリアや車両内装、産業用途等幅広く利用されている。我々の身近にある数多くの繊維製品は、各用途に応じた特性が求められ、その必要特性を実現するための繊維技術を選択することで、繊維製品が開発される。繊維の用途が多様化する現在において、その要求特性も多様で、かつ高度なものとなり、複数のポリマーの特性を備えた繊維を製造できる複合紡糸技術が選択される場合がある。

合成繊維は、加熱して溶かしたポリマーを複数の孔が穿設された金型から押し出す熔融紡糸により製造されている。従来の複合紡糸においては、特性の異なる2種類のポリマーにより構成された複合形態を安定化させるため、比較的大きなポリマーの流れを複数组み合わせて複合ポリマー流を形成させるものである。このため、面と面をつなぎ合わせて繊維の断面を形作ることとなり、断面形態の高度化や適用可能なポリマーの種類には制約があるものであった。

高度化する要求に応える繊維素材の実現を狙い、複合させるポリマーの流動制御を極限まで追及し、新しい複合紡糸技術の創出に至った。この技術の利点は、多種多様な断面形態をナノスケールで精密に制御できることに加え、様々なポリマーの組み合わせや配置を可能とし、3種類以上のポリマーの複合化をも可能とすることにある。

本技術を駆使し、天然繊維の複雑な構造を実現した超天然素材は、天然調の心地よい質感と、合成繊維の機能性を両立させた高機能テキスタイル (Fig.1) として、国内外の素材メーカーやアパレルでの採用が進んでおり、フォーマル、カジュアルからスポーツ、ユニフォームまで、衣料分野での展開を拡大中である。



Fig.1 Highly Functional Textiles by Precise Control of Fiber Cross-Sectional Morphology
(a) New Silky Polyester Textile, (b) New Feeling Polyester Textile

アルミニウム系ポリエステル重合触媒の開発と工業化

(東洋紡) ○佐藤 万紀・久保田 冬彦・形舞 祥一・金高 慎也・佐々井 珠世

Development and Industrialization of Novel Aluminum Catalysts for Polyethylene Terephthalate. (¹TOYOBO Co., Ltd.) ○Maki Sato¹, Fuyuhiko Kubota¹, Shoichi Gyobu¹, Shinya Kanetaka¹, Tamayo Sasai¹

In recent years, there has been a strong demand for plastic material recycling technology due to the issues of marine litters and CO₂ emissions. While PET bottle-to-bottle recycling system is being established commercially, it is the biggest concern if the quality of PET bottle could be maintained over long-term recycling. TOYOBO has developed a novel aluminum catalyst for PET polymerization which is well-designed by a ligand and achieved the industrialization. This catalyst would contribute to realization of the Circular Economy as it could intrinsically suppress a thermal degradation of PET.

Keywords : Catalyst, Polyethylene Terephthalate, Aluminum, Ligand, Material Recycling

近年、海洋ごみやCO₂排出の問題が、地球規模の脅威であるとの認識が全世界で共有され、プラスチックを取り巻く状況は年々厳しくなっている。次世代に豊かな環境を引き継いでいくために、プラスチックの資源循環技術が強く求められており、PETのボトル to ボトルリサイクルはその先駆的な役割を担っている。

PET樹脂の工業生産には重合触媒が不可欠であり、触媒の中心金属としてアンチモン、チタン、ゲルマニウムの3種類の金属が知られている。現在、コストと性能のバランスが良いアンチモン触媒が多く使用されているが、操業性や品質面で問題があることが知られている。また、アンチモン自体の人体や環境への影響にも疑問が持たれており、アンチモン触媒を用いない反応系の研究が盛んに行われてきた。

我々は、本質的に品位の優れたPET樹脂の製造を目的に、錯体化学的なアプローチによる新触媒の設計を行った。活性の高い金属化合物は使用せず、ほとんど活性の無いアルミニウムに最適な配位子を組み合わせることで触媒活性の実現を目指した。結果、アルミニウムを中心金属とする配位子制御型PET重合触媒を世界で初めて開発し、その工業化を達成した。

我々が開発したアルミニウム系触媒は、アンチモン触媒より透明性が高く、高品位なPET樹脂を与える。また、得られるPET樹脂は、熱による分子量低下、着色等の劣化が少ないため、リサイクルにも適している(右図)。

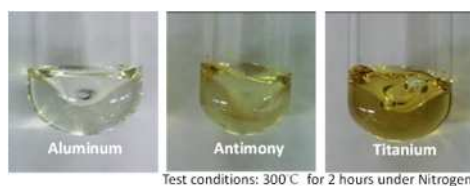


図. アルミニウム触媒 PET の熱安定性

繰り返し熱履歴を受ける長期循環使用環境において、樹脂品質の維持は重要である。ボトル to ボトルリサイクル率は年々増加しており、本質的な熱劣化を低減するアルミニウム系触媒がボトル製品寿命に与える影響は拡大すると予想される。本技術のリサイクル市場での産業的価値は高く、資源循環社会への貢献が期待できる。

Controlling Energy of π -Conjugated Systems with Hypervalent Bond and Application to Polymer Materials

(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

○Masayuki Gon

Keywords: hypervalent bond; π -conjugated polymer; luminescence; near-infrared; tin, germanium, silicon

A hypervalent compound is a class of molecules where a main-group element has more than nine electrons in its valence shell beyond the limits of the Lewis octet rule. I proved electronic contribution of hypervalent bonds originating from three-center four-electron (3c-4e) bonds to π -conjugated systems through distorted trigonal bipyramidal structure of hypervalent tin-fused azobenzene (TAz) complexes.¹ I showed examples of the compounds exhibiting near-infrared (NIR) emission despite small molecules with germanium-fused azobenzene (GAz) complexes.² Furthermore, it was found that expanded π -conjugation with polymerization synergically improved optoelectronic properties of the π -conjugated system including the hypervalent molecules.³ Herein, I will explain my research on basic concepts of the hypervalent compounds and their allocations to polymer materials.

Figure 1 shows structures and NIR emission behaviors of π -conjugated polymers including TAz and GAz compounds in the polymer main-chain. The π -conjugated systems were well expanded via nitrogen–nitrogen (N=N) double bonds and the optical properties were dependent on the elements. The GAz polymers had more bathochromic-shifted luminescence wavelengths (λ_{PLS}) than the TAz ones, whereas absolute photoluminescence quantum yields (Φ_{PLS}) of the GAz polymers were smaller than those of the TAz one in the same monomers. The results suggest the potentiality that π -conjugated polymers including hypervalent compounds enable fine tuning of optical properties even in the NIR region.

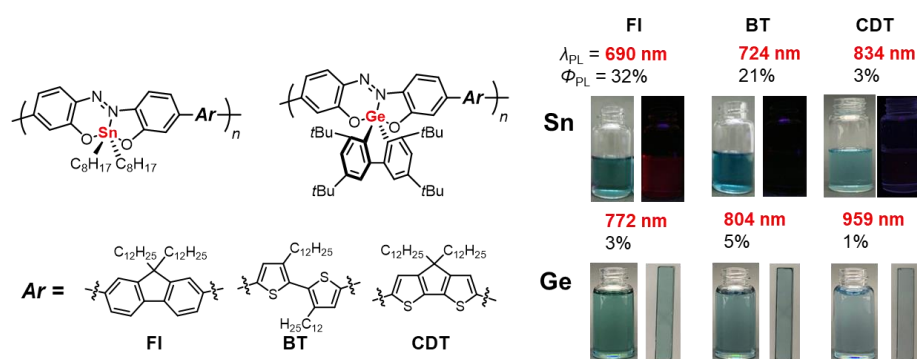


Figure 1. Structures and NIR emissions of TAz and GAz polymers in diluted toluene.

1) Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 7561. 2) Gon, M.; Yaegashi, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2023**, in press. (DOI:10.1002/chem.202203423) 3) Gon, M.; Tanimura, K.; Yaegashi, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2021**, 53, 1241.