Wed. Mar 22, 2023

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Chemo Informatics for Beginners

[K401-1am] Chemo Informatics for Beginners

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Kazuhiro Matsumoto
9:00 AM - 11:40 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-1am-01] Materials Informatics: Overcoming Barriers of Limited Data

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

9:10 AM - 10:10 AM

[1K40101-03-3add] Incubation Time

10:10 AM - 10:20 AM

[K401-1am-02] Fundamentals of Catalytic Reaction Optimization by Machine Learning

○Akira Yada[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

10:20 AM - 10:50 AM

[1K40101-03-5add] Incubation Time

10:50 AM - 11:00 AM

[K401-1am-03] Bayesian optimization-assisted screening of multiple parameters for fine chemical synthesis

○Shinobu Takizawa[1] (1. Osaka University)

11:00 AM - 11:30 AM

[1K40101-03-7add] Incubation Time

11:30 AM - 11:40 AM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Recent advances of Post-lithium-ion battery

[K405-1am] Recent advances of Post-lithium-ion battery

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Keigo Hoshina, Masaki Matsui, Yasuo SAITO
9:00 AM - 11:10 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-1am-01] Current status and possibility of sulfur-based batteries ~Metal polysulfides as examples~

○Kentaro Kuratani[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:10 AM - 9:40 AM

[K405-1am-02] Fabrication of all oxide all-solid-state Na-ion battery with glass ceramics.

○Hideo Yamauchi[1] (1. Nippon Electric Glass Co., Ltd.)

9:40 AM - 10:10 AM

[K405-1am-03] Developments and Future Challenges of Electrolyte Materials for Rechargeable Magnesium Batteries

○Toshihiko Mandai[1] (1. National Institute for Materials Science)

10:10 AM - 10:40 AM

[K405-1am-04] Research and development of high capacity anode materials for post lithium ion batteries

○Yuri Nakayama[1], Ryuhei Matsumoto[1], Hideaki Kuwajima[1], Toshikazu Yasuda[1], Keita Ikezawa[1], Kazunari Motohashi[1], Yuki Watanabe[2], Tomoki Masuyama[2], Ryota Shimizu[2], Taro Hitosugi[2,3], Hao Chen[4], Hansen Wang[4], Yi Cui[4] (1. Murata Manufacturing Co., Ltd., 2. Tokyo Inst. of Tech, 3. The Univ. of Tokyo, 4. Stanford University)

10:40 AM - 11:10 AM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

[K402-1am] Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

Chair, Symposium organizer: Akira Chiba, Masaru Tanaka
9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-1am-01] Future perspectives of mRNA therapeutics

○Keiji Itaka Itaka[1] (1. Tokyo Medical and Dental University)

9:05 AM - 9:55 AM

[K402-1am-02] Drug Discovery Technologies of Nucleic Acid Aptamers

○Tatsuo Adachi[1] (1. RIBOMIC Inc.)

9:55 AM - 10:25 AM

[1K40201-04-4add] Incubation Time

10:25 AM - 10:35 AM

[K402-1am-03] Research and development of culture media for biopharmaceutical production utilizing on the function of amino acids

○Takayoshi Iwai[1] (1. Ajinomoto Co., INC.)

10:35 AM - 11:05 AM

[K402-1am-04] Construction of bispecific antibodies via

©The Chemical Society of Japan

orthogonal ligation reactions

○Koki Makabe[1] (1. Yamagata univ.)

11:05 AM - 11:35 AM

[1K40201-04-7add] Incubation Time

11:35 AM - 11:40 AM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Chemo Informatics for Beginners

[K401-1pm] Chemo Informatics for Beginners

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Hironobu Iyama
1:00 PM - 2:50 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-1pm-01] Applications of materials informatics from industrial and academic perspectives

○Mitsuru IRIE[1] (1. MI-6 Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM

[1K40104-05-2add] Incubation Time

2:00 PM - 2:10 PM

[K401-1pm-02] Fundamentals of molecular descriptors in materials informatics

○Yoshihiro Hayashi[1] (1. The Institute of Statistical Mathematics)

2:10 PM - 2:40 PM

[1K40104-05-4add] Incubation Time

2:40 PM - 2:50 PM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Recent advances of Post-lithium-ion battery

[K405-1pm] Recent advances of Post-lithium-ion battery

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Keigo Hoshina, Masaki Matsui, Yasuo SAITO
1:00 PM - 3:00 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-1pm-01] Current status and future prospects of fluoride shuttle batteries

○Takeshi Abe[1] (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:50 PM

[K405-1pm-02] Development of intercalation type cathode active material for fluoride-ion batteries

○Hidenori Miki[1], Kentaro Yamamoto[2], Yoshiharu Uchimoto[3] (1. TOYOTA MOTOR CORPORATION, 2. Nara Women's University, 3. Kyoto University)

1:50 PM - 2:20 PM

[K405-1pm-03] The Present Situation of Multivalent Metal Anode Anion Secondary Battery Development

○Tetsuya Tsuda[1] (1. Chiba Univ.)

2:20 PM - 2:50 PM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

[K402-1pm] Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

Chair, Symposium organizer: Atsushi Sugasaki, Shinzo Seko, Takeshi Nagasaki
1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-1pm-01] Current Status and Future Prospects of Medium-sized Peptide Drugs

○Yosuke Demizu[1] (1. National Institute of Health Sciences)

1:00 PM - 1:50 PM

[K402-1pm-02] Utilization of single-use technology in biopharmaceutical munufacturing

○Hiroyuki Matsuda[1] (1. FUJIMORI KOGYO Co., Ltd.)

1:50 PM - 2:20 PM

[1K40205-08-3add] Incubation Time

2:20 PM - 2:30 PM

[K402-1pm-03] Development of manufacturing technology for long-chain oligonucleotide drug substance

○Takashi HARA[1] (1. SUMITOMO CHEMICAL Co.,LTD.)

2:30 PM - 3:00 PM

[K402-1pm-04] Antibody design in the era of Alphafold2

○Daisuke Kuroda[1] (1. National Institute of Infectious Diseases)

3:00 PM - 3:30 PM

[1K40205-08-6add] Discussion

3:30 PM - 3:35 PM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Chemo Informatics for Beginners

[K401-1vn] Chemo Informatics for Beginners

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Hironobu Iyama
4:10 PM - 5:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-1vn-01] Informatics x Robotics to Accelerate R&D

©The Chemical Society of Japan

○Yusuke Tanabe[1] （1. Mitsubishi Chemical Corporation）

4:10 PM - 4:40 PM

[1K40106-07-2add] Incubation Time

4:40 PM - 4:50 PM

[K401-1vn-02] Digital R&D Strategy and Open Innovation in Sumitomo Chemical

○Shinya Nishino[1] （1. SUMITOMO CHEMICAL CO., Ltd.）

4:50 PM - 5:20 PM

[1K40106-07-4add] Incubation Time

5:20 PM - 5:30 PM

Thu. Mar 23, 2023

K402

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

[K402-2am] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2am-01] Recent Trends in Chemistry and Functional Development of PCP/MOFs

○KITAGAWA Susumu[1] （1. Kyoto University）

9:05 AM - 10:05 AM

[K402-2am-02] New aspects in 2D-PCPs/MOFs/COFs

○Ryota Sakamoto[1] （1. Tohoku University）

10:10 AM - 10:40 AM

[K402-2am-03] Fabrication of soft materials based on PCP/MOF

○Furukawa Shuhei[1] （1. Kyoto Univ）

10:40 AM - 11:10 AM

[K402-2am-04] Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets

○Masaru Kubo[1] （1. Hiroshima University）

11:10 AM - 11:40 AM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2am] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Nobuyuki Zettsu, Tadashi Taniguchi

9:00 AM - 11:40 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2am-01] Recent development of the atom-resolved electron microscopy

○Yuichi Ikuhara[1,2,3] （1. University of Tokyo, 2. Japan Fine Ceramics Center, 3. Tohoku University ）

9:05 AM - 9:50 AM

[K401-2am-02] Applications of material development using Computing as a Service with Digital Annealer, HPC and AI

○Hdeyuki Jippo[1] （1. Fujitsu Limited）

9:50 AM - 10:20 AM

[2K40101-04-4add] Incubation Time

10:20 AM - 10:30 AM

[K401-2am-03] Data-Driven Discovery for Organic-Inorganic Hybrid Materials.

○Tomoyasu Yokoyama[1] （1. Panasonic Holdings Corporation）

10:30 AM - 11:00 AM

[K401-2am-04] Application of informatics methods to material science

○Yuta Tsuji[1] （1. Kyushu University）

11:00 AM - 11:30 AM

[2K40101-04-7add] Incubation Time

11:30 AM - 11:40 AM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2am] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo

9:00 AM - 11:40 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2am-01] Tin perovskite solar cells-Current status and future directions-

○Shuzi Hayase Hayase[1] （1. The University of Elector-Communications）

9:10 AM - 10:00 AM

[2K40501-04-3add] Incubation Time

10:00 AM - 10:10 AM

[K405-2am-02] Efforts to enhance the photovoltage of perovskite photovoltaic devices and development of flexible modules

○Tsutomu Miyasaka[1] （1. Toin University of Yokohama）

10:10 AM - 10:40 AM

©The Chemical Society of Japan

[K405-2am-03] Solar cells with wide wavelength sensitivity using colloidal nanocrystals

○Takaya Kubo[1], Wang Haibin[1], Hiroshi Segawa[1]
（1. The University of Tokyo）

10:40 AM - 11:10 AM

[K405-2am-04] The future of electric based vehicles opened up by vehicle-integrated photovoltaic modules

○Taizo Masuda[1]（1. Toyota Motor corporation）

11:10 AM - 11:40 AM

K402

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

[K402-2pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa
1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2pm-01] The Newest PCP/MOF Commercialization Trends, Spring 2023

○Masakazu Higuchi[1]（1. Kyoto University）

1:00 PM - 1:30 PM

[K402-2pm-02] Instant deodorant product using PCP/MOF

○OHARA Shokichi[1], WAKI Kouichi[1]（1. Ohara Paragium Chemical Co., Ltd.）

1:30 PM - 2:00 PM

[K402-2pm-03] Adsorption separation processes utilizing gate adsorption behavior on flexible PCPs/MOFs

○Shotaro Hiraide[1]（1. Department of Chemical Engineering, Kyoto University）

2:10 PM - 2:40 PM

[K402-2pm-04] Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials

○Hirofumi Yoshikawa[1]（1. Kwansei Gakuin University）

2:40 PM - 3:10 PM

[2K40205-08-6add] Incubation Time

3:10 PM - 3:35 PM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2pm] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
1:00 PM - 3:40 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2pm-01] Development of next-generation technologies to make photovoltaic power generation the primary power source

○Noritaka Usami[1]（1. Nagoya University）

1:00 PM - 1:50 PM

[2K40505-08-2add] Incubation Time

1:50 PM - 2:00 PM

[K405-2pm-02] Trends in Research and Development of $CuInSe_2$ (CIS)-Based Photovoltaic Solar Cells

○SHOGO ISHIZUKA[1]（1. AIST）

2:00 PM - 2:30 PM

[K405-2pm-03] Current Status and Prospects of Cu_2O Tandem Solar Cells

○Soichiro Shibasaki[1], Naoyuki Nakagawa[1], Yuya Honishi[1], Yukitami Mizuno[1], Mutsuki Yamazaki[1], Atsushi Wada[1], Sara Yoshio[1], Yasutaka Nishida[1], Kanta Sugimoto[1], Junji Sano[1], Maho Hayase[1], Kazushige Yamamoto[1]
（1. Toshiba Corporation）

2:30 PM - 3:00 PM

[K405-2pm-04] Organic Solar Cells Based on Functionalization of Nanocarbon Materials

○Yutaka Matsuo[1]（1. Nagoya University）

3:00 PM - 3:30 PM

[2K40505-08-6add] Incubation Time

3:30 PM - 3:40 PM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2pm] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Kozo Tamura
1:20 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2pm-01] From Materials Informatics to Process Informatics

○Mikiya Fujii[1]（1. Nara Institute of Science and Technology）

©The Chemical Society of Japan

1:20 PM - 1:50 PM

[K401-2pm-02] Implementation of Neural Network Potential

○Satomichi Nishihara[1] (1. AdvanceSoft Corp.)

1:50 PM - 2:20 PM

[2K40105-08-3add] Incubation Time

2:20 PM - 2:30 PM

[K401-2pm-03] Interdisciplinary utilization of scientific principles for materials R&D: Materials Curation®

○Michiko Yoshitake[1] (1. National Institute for Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

[K401-2pm-04] Possibility of replacing high-throughput first-principles calculation by machine learning

○HISATSUGU YAMASAKI[1] (1. TOYOTA MOTOR CORPORATION)

3:00 PM - 3:30 PM

[2K40105-08-6add] Incubation Time

3:30 PM - 3:40 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2vn] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Nobuyuki Zettsu
4:10 PM - 5:00 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2vn-01] MI Software System and Applications for Finding Physicochemical Features that Improve Material Properties

○Shiori Nagai[1] (1. SHIMADZU CORPORATION)

4:10 PM - 4:40 PM

[2K40109-09-2add] Discussion

4:40 PM - 5:00 PM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2vn] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
4:10 PM - 5:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2vn-01] Exploration of Organic Photovoltaic Materials based on Machine Learning and Microwave Spectroscopy

○Akinori Saeki[1] (1. Osaka University)

4:10 PM - 4:40 PM

[K405-2vn-02] Current Status and Future Prospects for Organic Photovoltaics

○Itaru Osaka[1] (1. Hiroshima University)

4:40 PM - 5:10 PM

Fri. Mar 24, 2023

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3am] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada
9:00 AM - 11:30 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-3am-01] CO_2 reduction promoted by diverse energy-responsive designer molecular catalysts

○Susumu Saito[1] (1. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University)

9:10 AM - 9:40 AM

[K405-3am-02] Catalytic active site and reaction mechanism of methanol synthesis from carbon dioxide

○Junji Nakamura[1] (1. Kyushu University)

9:40 AM - 10:10 AM

[3K40501-03-4add] Incubation Time

10:10 AM - 10:20 AM

[K405-3am-03] Chiyoda's efforts to commercialize a large-scale hydrogen supply chain

○Yoshimi Okada[1] (1. Chiyoda Corporation)

10:20 AM - 11:20 AM

[3K40501-03-6add] Incubation Time

11:20 AM - 11:30 AM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

[K402-3am] Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

Chair, Symposium organizer: Junichi Sugiyama, Kaori Sakurai,

©The Chemical Society of Japan

Takeaki Ozawa
9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3am-01] Chemical biology aiming at the development of anti-infectious agents
○HIROYUKI OSADA[1] (1. RIKEN)
9:05 AM - 9:55 AM

[K402-3am-02] Development of multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA) for a virus detection technology baring both rapidity and high sensitivity
○Takashi Fukuda[1], Masato Yasuura[1], Yukichi Horiguchi[1], Hiroki Ashiba[1], Zheng Lin Tan[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
9:55 AM - 10:18 AM

[3K40201-05-4add] Incubation Time
10:18 AM - 10:26 AM

[K402-3am-03] Development of automated platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis
○Rikiya Watanabe[1] (1. RIKEN)
10:26 AM - 10:49 AM

[K402-3am-04] A journey of the Japan's firstly approved SARS-CoV2 antigen tests.
○Shintaro Yagi[1] (1. FUJIREBIO Inc.)
10:49 AM - 11:12 AM

[3K40201-05-7add] Incubation Time
11:12 AM - 11:17 AM

[K402-3am-05] Development of the technology to visualize viruses by luminescnece using antibody and aptamer
○Kazunori Ikebukuro[1], Ryutaro Asano[1], Daimei Miura[1], Wakana Hayashi[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)
11:17 AM - 11:40 AM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3pm] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada
1:00 PM - 3:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-3pm-01] Reductive transformation of carbon dioxide using powdered silicon as a reducing agent
○Ken Motokura[1] (1. Yokohama National University)
1:00 PM - 1:30 PM

[K405-3pm-02] Toward carbon neutral society - Catalytic CO2 conversion to fuel and chemicals
○Hiroyuki Kamata[1] (1. IHI Corporation)
1:30 PM - 2:00 PM

[3K40504-07-3add] Incubation Time
2:00 PM - 2:10 PM

[K405-3pm-03] Development of sustainable aviation fuels manufacturing process using FT synthesis technology
○Satoshi Terai[1] (1. Toyo Engineering Corporation)
2:10 PM - 2:40 PM

[K405-3pm-04] Catalysis for negative-emission
○Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ.)
2:40 PM - 3:10 PM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3pm] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto
1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3pm-01] Drug development to address underserved diseases: Development of bendamustine and piplines
○Masatoshi Hazama[1] (1. SymBio Pharmaceuticals Limited)
1:10 PM - 1:50 PM

[K402-3pm-02] Mechanism of Action and Advantages of "Regeneration-Inducing Medicine"
○Masatsune Okajima[1] (1. StemRIM Inc.)
1:50 PM - 2:30 PM

[3K40206-08-4add] Incubation Time
2:30 PM - 3:00 PM

[K402-3pm-03] Antibody Drug Discovery in the future
○Takuya Yokokawa[1] (1. Perseus Proteomics Inc.)
3:00 PM - 3:40 PM

K401

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

[K401-3pm] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura
1:30 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3pm-01] Environmental Response and Functionalization of Luminescent Smart Soft Crystals
○Masako Kato[1] (1. Kwansei Gakuin University)
1:40 PM - 2:40 PM

[K401-3pm-02] Combination of Nanofiber Technology and Soft Crystal Sciece
○Kei Watanabe[1], Osamu Ohsawa[1] (1. NafiaS Inc.)
2:40 PM - 3:10 PM

[K401-3pm-03] Next-generation Soft Electronics Driven by High-performance and Solution Processable Organic Semiconductor Single Crystals
○Toshihiro Okamoto[1] (1. The University of Tokyo)
3:10 PM - 3:40 PM

K402

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3vn] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto
4:10 PM - 5:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3vn-01] Development of boron containing drug for boron neutron capture therapy
○Koki Uehara[1] (1. STELLA PHARMA CORPORATION)
4:10 PM - 4:50 PM

[K402-3vn-02] Modele Drug Development
○Kiyoshi Eshima[1] (1. Delta-Fly Pharma, Inc.)
4:50 PM - 5:30 PM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

[K401-3vn] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura
4:10 PM - 6:15 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3vn-01] Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices
○Norihisa KOBAYASHI[1] (1. Chiba University)
4:10 PM - 5:10 PM

[K401-3vn-02] Research and Development of Laser Rewritable Marking utilizing Soft Crystals
○Yoshihiko Hotta[1] (1. Hotta Technical Consulting firm)
5:10 PM - 5:40 PM

[K401-3vn-03] Gold Complex Soft Crystals and Beyond
○Hajime Ito[1] (1. Hokkaido University)
5:40 PM - 6:10 PM

Sat. Mar 25, 2023

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Data acquisition and utilization on chemistry and materials science

[K401-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Yasunobu Ando
9:00 AM - 11:30 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-4am-01] MI and DX
” WAVEBASE” DX platform for Material R&D
○Tetsuya Shoji[1] (1. Toyota Motor Corporation)
9:10 AM - 10:00 AM

[K401-4am-02] Digital Transformation of Advanced Experiments with Synchrotron Radiation to Promote Materials Development
○Iwao Matsuda[1] (1. the University of Tokyo)
10:10 AM - 10:40 AM

[K401-4am-03] Research cases and prospects of energy-materials DX

©The Chemical Society of Japan

○Junichiro Shiomi[1], Shoichi Matsuda[2], Koji Tsuda[1] (1. The Univ of Tokyo, 2. NIMS)

10:40 AM - 11:10 AM

[4K40101-03-6add] Incubation Time

11:10 AM - 11:30 AM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

[K405-4am] The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Koichi Tokudome, Michihiro Ohta, Nagatoshi Koumura

9:00 AM - 11:20 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-4am-01] Development of order-made materials for thermo-chemical energy storage and future issues

○Junichi Ryu[1] (1. Chiba University)

9:15 AM - 9:45 AM

[K405-4am-02] High-temperature thermochemical energy storage / chemical heat pump system toward low-carbon society

○Itoko Saita[1] (1. AIST)

9:45 AM - 10:15 AM

[K405-4am-03] Importance of the Second Law of Thermodynamics and Heat Transfer in Effective Utilization of Thermal Energy

○Yoichi Murakami[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

10:15 AM - 11:05 AM

[4K40501-03-5add] Incubation Time

11:05 AM - 11:20 AM

K401

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Data acquisition and utilization on chemistry and materials science

[K401-4pm] Data acquisition and utilization on chemistry and materials science

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Yasunobu Ando

1:00 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-4pm-01] Digital transformation of inorganic thin-film materials research using autonomous synthesis system

○Ryota Shimizu[1] (1. Tokyo Intitute of Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

[K401-4pm-02] Materials database creation and integrated data application

○Masashi Ishii[1] (1. National Instituet for Materials Science)

1:30 PM - 2:00 PM

[4K40104-07-3add] Incubation Time

2:00 PM - 2:20 PM

[K401-4pm-03] Ideals and Challenges in Utilizing Research Data in the Materials Science Field

○Yoko Shinoda[1] (1. National Institute for Materials Science)

2:20 PM - 2:50 PM

[K401-4pm-04] Toward construction of Measurement and Characterization Platform -Concept and standardization of common data format-

○Shingo Ichimura[1] (1. Waseda University)

2:50 PM - 3:20 PM

[4K40104-07-7add] Incubation Time

3:30 PM - 3:40 PM

K405

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

[K405-4pm] The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Koichi Tokudome, Michihiro Ohta, Nagatoshi Koumura

1:30 PM - 3:30 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-4pm-01] Thermoelectric Materials with Low-environmental Impact for Waste Heat Power Generation Applications

○Michitaka Ohtaki[1] (1. Kyushu University)

1:30 PM - 2:20 PM

[K405-4pm-02] Current Situations and Issues of Thermophysical Property Measurement of Solid Materials

○Megumi Akoshima[1] (1. AIST)

2:20 PM - 2:50 PM

[K405-4pm-03] Overviewing the world of thermoelectric materials by materials informatics

○Yukari Katsura[1,2] (1. National Institute for Materials Science, 2. RIKEN)

2:50 PM - 3:20 PM

©The Chemical Society of Japan

Wed. Mar 22, 2023

K102

Symposium | Medium and Long-Term Program | New molecules involved in interactions among organisms

[K102-1am] New molecules involved in interactions among organisms

Chair, Symposium organizer: Hirokazu Arimoto, Masaki Kita
9:00 AM - 11:40 AM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-1am-01] Insights into Chemical Defense in a Marine Sponge Holobiont
○Toshiyuki Wakimoto[1] (1. Hokkaido Univ.)
9:05 AM - 9:40 AM

[K102-1am-02] Exploring fungal dormant genes and uncultured microorganisms toward expansion of bioactive molecules
○Naoki Takaya[1] (1. Univ. Tsukuba)
9:40 AM - 10:15 AM

[K102-1am-03] Regulation of body functions through interactions between food, gut bacteria, and host
○Jun Kunisawa[1] (1. NIBIOHN)
10:15 AM - 10:55 AM

[K102-1am-04] Animal communication via odorant and pheromone
○Kazushige Touhara[1] (1. The University of Tokyo)
10:55 AM - 11:35 AM

A1

Symposium | Medium and Long-Term Program | Artificial photosynthesis: Visualizing and manipulating photo-generated carriers

[A1-1am] Artificial photosynthesis: Visualizing and manipulating photo-generated carriers

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Misawa, Ryu Abe
9:00 AM - 11:40 AM A1 (Auditorium, Bldg. 7 [6F])

[A1-1am-01] Time-resolved IR absorption spectroscopy to unravel the behavior of photocarrier dynamics and the mechanism of photocatalytic reactions
○Akira Yamakata[1] (1. Okayama University)
9:05 AM - 9:40 AM

[A1-1am-02] Direct Observation of Photoinduced Charge Carrier by Microwave Spectroscopy and its Application to the Acceleration of Photocatalyst Development
○Akinori Saeki[1] (1. Osaka University)
9:40 AM - 10:15 AM

[A1-1am-03] Molecular design of photocatalysts for the highly efficient reduction of CO_2
○Yusuke TAMAKI[1] (1. Tokyo Institute of Technology)
10:25 AM - 11:00 AM

[A1-1am-04] Design of a photocatalyst enabling overall water splitting with a quantum efficiency of almost uniity
○Tsuyoshi Takata[1], Kazunari Domen[1,2] (1. Shinshu university, 2. The Univ. of Tokyo)
11:00 AM - 11:35 AM

K102

Symposium | Medium and Long-Term Program | Sequential Materials Chemistry: New Approaches for Ordered Arrangement of Atoms and Molecules

[K102-1pm] Sequential Materials Chemistry: New Approaches for Ordered Arrangement of Atoms and Molecules

Chair, Symposium organizer: Takashi Uemura
1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-1pm-01] Library Synthesis of Sequence-Controlled Vinyl Polymers Composed of Commodity Monomer Units for Sequence-Dependent Properties
○Makoto Ouchi[1] (1. Kyoto Univ.)
1:05 PM - 1:35 PM

[K102-1pm-02] Chemistry of Supramolecular Polymers with Controlled Sequence and Structure
○Takeharu Haino[1] (1. Hiroshima University)
1:35 PM - 2:05 PM

[K102-1pm-03] Molecular Nanometallics - Precise Control of Metal Atom Assembly
○Tetsuro Murahashi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)
2:05 PM - 2:35 PM

[K102-1pm-04] Precise connection of metal cluster and organnic molecule
○Yuichi Negishi[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)
2:40 PM - 3:10 PM

[K102-1pm-05] Sequential Supported Catalyst Design for Development of Dehydrogenative Oxidation Reactions
○Kazuya Yamaguchi[1] (1. The University of

©The Chemical Society of Japan

Tokyo）
3:10 PM - 3:40 PM

Thu. Mar 23, 2023

K403

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

[K403-2pm] Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Elucidating mechanisms of concerted molecular functions

Chair, Symposium organizer: Kunihiko Ishii, Shun-Ichi Ishiuchi
1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2pm-01] Coherent vibrations and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies
○Munetaka Iwamura[1]（1. Toyama University）
1:05 PM - 1:35 PM

[K403-2pm-02] Light-driven self-oscillatory crystal — Concerted mechanical function generated in a reaction system with varying kinetic rate constants
○Yoshiyuki Kageyama[1]（1. Hokkaido University）
1:35 PM - 2:05 PM

[K403-2pm-03] Single-molecule imaging of flexible biological molecules in action by high-speed atomic force microscope
○Noriyuki Kodera[1]（1. Kanazawa Univ.）
2:05 PM - 2:35 PM

[K403-2pm-04] Neuronal cargo trasnport by multiple motor proteins
○Kumiko Hayashi[1]（1. Tohoku University）
2:35 PM - 3:05 PM

[K403-2pm-05] Autonomous Disassembly of Circadian Clock System at Dawn
○Shuji Akiyama[1,2]（1. IMS, 2. SOKENDAI）
3:05 PM - 3:35 PM

Fri. Mar 24, 2023

K102

Symposium | Medium and Long-Term Program | An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

[K102-3pm] An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

Chair, Symposium organizer: Daisuke Tanaka, Shinya Hayami
1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-3pm-01] Machine learning-assisted synthesis of novel metal-organic frameworks
○Daisuke Tanaka[1]（1. School of Science, Kwansei Gakuin University）
1:05 PM - 1:35 PM

[K102-3pm-02] Understanding and rational design of functional materials based on computational chemistry and machine learning
○Miho Hatanaka[1]（1. Keio University）
1:35 PM - 2:15 PM

[K102-3pm-03] Materials development for all-solid-state lithium battery using machine learning methods
○Kota Suzuki[1], Ryoji Kanno[1]（1. Tokyo Institute of Technology）
2:15 PM - 2:55 PM

[K102-3pm-04] Exploration of Non-Lead Perovskite Solar Cells by Fast Experimental Screening and Machine Learning
○Akinori Saeki[1]（1. Osaka University）
2:55 PM - 3:35 PM

Wed. Mar 22, 2023

C1311

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

[C1311-1pm] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science -

Chair, Symposium organizer: Kazuya Watanabe, Koichi Iwata, Masanori Tachikawa, Mitutaka Okumura, Tatsuya Tukuda, Tomuyuki Akutagawa, Toshio Naito, Yasuteru Shigeta
1:00 PM - 3:40 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-1pm-01] A Deep Dive into Biomolecular Condensates formed via Liquid-Liquid Phase Separation of Intrinsically Disordered Proteins
○Samrat Mukhopadhyay[1]（1. Indian Institute of Science Education and Research (IISER)

©The Chemical Society of Japan

Mohali)
1:05 PM - 1:40 PM

[C1311-1pm-02] Time-resolved insights into signaling mechanisms of light sensor BLUF proteins
○Yusuke Nakasone[1], Masahide Terazima[1] (1. Kyoto Univesrity)
1:40 PM - 2:00 PM

[C1311-1pm-03] Mining Raman big data with independent component analysis based blind source separation algorithm
○Rintaro Shimada[1] (1. Aoyama Gakuin University)
2:00 PM - 2:20 PM

[C1311-1pm-04] Exploring the Migration and Clustering of Catalytic Relevant Defect Sites via First-Principles-Based kMC Simulations
○Cheng-chau Chiu[1], Po-Yuan Wang[1], Bo-An Chen[2], Yu-Chi Lee[2] (1. National Sun Yat-sen University, 2. Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica)
2:25 PM - 3:00 PM

[C1311-1pm-05] Dynamic processes of charge-transfer excitons at the donor-acceptor interface of organic thin-film solar cells
○Azusa Muraoka[1] (1. Japan Women's Univ.)
3:00 PM - 3:20 PM

[C1311-1pm-06] Boundary Effects and Quadrupole Contribution in Calculation of Sum Frequency Generation Spectra
○Tomonori Hirano[1] (1. Tohoku Univ.)
3:20 PM - 3:40 PM

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

[C1311-1vn] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science -

Chair, Symposium organizer: Kazuya Watanabe, Koichi Iwata, Masanori Tachikawa, Mitutaka Okumura, Tatsuya Tukuda, Tomuyuki Akutagawa, Toshio Naito, Yasuteru Shigeta
4:10 PM - 5:30 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-1vn-01] Radiolytic solvated electron for carbon neutrality
○Jun Ma[1,2] (1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2. University of Science and Technology of China)
4:10 PM - 4:45 PM

[C1311-1vn-02] Exciton-driven Bulk Photovoltaic Effect in Polar Organic Crystals with Subphthalocyanines
○Daigo Miyajima[1] (1. RIKEN)
4:45 PM - 5:05 PM

[C1311-1vn-03] Spin-correlated luminescence of radical-based molecular materials
○Tetsuro Kusamoto[1,2] (1. Institute for Molecular Science, 2. JST)
5:05 PM - 5:25 PM

Thu. Mar 23, 2023

C1311

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

[C1311-2am] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Aiko Fukazawa, Hisako Hashimoto, Shigeyuki Masaoka, Shintaro Ida, Takahiko Kojima
9:00 AM - 11:40 AM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2am-01] A new strategy for gas purification using Ni/PoxIm complexes or frustrated Lewis pairs
○Yoichi Hoshimoto[1] (1. Faculty of Engineering, Osaka University)
9:00 AM - 9:20 AM

[C1311-2am-02] Biomimetic Metal-Oxygen Intermediates in Dioxygen Activation and Formation Chemistry
○Wonwoo Nam[1] (1. Ewha Womans University)
9:20 AM - 9:50 AM

[C1311-2am-03] Bond cleavage and catalysis based on nucleophilic activation via metal → Z-type ligand interaction
○Hajime Kameo[1] (1. Osaka Metropolitan University)

©The Chemical Society of Japan

9:50 AM - 10:10 AM

[C1311-2am-04] Catalytic Reduction of CO2 based on molecular Fe, Co and Cu complexes

○TAI CHU LAU[1] (1. City University of Hong Kong)

10:20 AM - 10:50 AM

[C1311-2am-05] Electrosynthesis-coupled CO_2 reduction and hydrogen evolution reactions

○Jianlin Shi[1] (1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

10:50 AM - 11:20 AM

[C1311-2am-06] Exploring spin functions in metal–organic frameworks

○Nobuhiro Yanai[1] (1. Kyushu University)

11:20 AM - 11:40 AM

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

[C1311-2pm] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Hisashi Shimakoshi, Jumpei Ueda, Ryotaro Matsuda, Teppei Yamada, Yoshiaki Nishibayashi, Yuichi Negishi

1:00 PM - 3:40 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2pm-01] Microenvironment Modulation in Metal-Organic Framework-Based Catalysis

○Hai-Long Jiang[1] (1. University of Science and Technology of China)

1:00 PM - 1:30 PM

[C1311-2pm-02] Highly Selective and Efficient Uranium Extraction from (Sea)Water by Porous Materials: Clean Energy and Safe Drinking Water

○SUJIT GHOSH[1] (1. IISER Pune, India)

1:30 PM - 2:00 PM

[C1311-2pm-03] Supramolecular framework catalyst: New strategy for small/organic molecule transformations

○Mio Kondo[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

2:00 PM - 2:20 PM

[C1311-2pm-04] Catalytic application of atomically precise metal nanoclusters

○YAN ZHU[1] (1. Nanjing University)

2:30 PM - 3:00 PM

[C1311-2pm-05] Exploring New Compounds from Oxides to Organic-Inorganic Hybrids

○Takafumi Yamamoto[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

3:00 PM - 3:20 PM

[C1311-2pm-06] Structural Chemistry and Photofunctions of Multinuclear Complexes of Typical Elements

○Toshikazu Ono[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University)

3:20 PM - 3:40 PM

Sat. Mar 25, 2023

C1311

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

[C1311-4am] Asian International Symposium - Photochemistry -

Chair, Symposium organizer: Kiyoshi Miyata, Nobuhiro Yanai

9:00 AM - 11:40 AM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-4am-01] Versatile Post-nanoencapsulation Strategy for the Preparation of Robust and Extremely Uniform TTA-UC Nanocapsules

○Jaehyuk Kim[1] (1. Pusan National University)

9:05 AM - 9:35 AM

[C1311-4am-02] Lasing &spin-orbit coupled polariton condensates in lead halide perovskite microcavities

○Yongping Fu[1] (1. Peking University)

9:35 AM - 10:05 AM

[C1311-4am-03] Single-molecule study of plasmon-induced chemical reactions of O_2 using photon STM

○Emiko Kazuma[1,2] (1. The University of Tokyo, 2. RIKEN)

10:05 AM - 10:25 AM

[C1311-4am-04] Energy transfer between Singlet, triplet and doublet

○Feng Li[1] (1. Jilin University)

10:25 AM - 10:55 AM

©The Chemical Society of Japan

[C1311-4am-05] Delayed Fluorescence from Energetically Inverted Singlet and Triplet Excited States

○Naoya Aizawa[1] (1. Osaka University)

10:55 AM - 11:15 AM

[C1311-4am-06] Highly Efficient invisible electroluminescence from organic light-emitting diodes

○Hajime Nakanotani[1] (1. Kyushu University)

11:15 AM - 11:35 AM

Wed. Mar 22, 2023

K403

Symposium | Special Program | Future of Sustainable and Functional Redox Chemistry

[K403-1am] Future of Sustainable and Functional Redox Chemistry

Chair, Symposium organizer: Akihiro Shimizu, Koichi Mitsudo, Munenori Inoue, Toru Amaya, Toshiki Nokami, Yousuke Ooyama
9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-1am-01] Proof-of-Concept for Electrochemical Reactions without an Electrical Power Source - Case Study of Electropolymerization

○Shinsuke Inagi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

9:00 AM - 9:20 AM

[K403-1am-02] Development of carbon resource recycling reactions using photo- and electrolytic redox systems

○Hisashi Shimakoshi[1] (1. Kyushu University)

9:20 AM - 9:40 AM

[K403-1am-03] Development of water oxidation catalysts based on precise control of electron transfer

○Mio Kondo[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

9:40 AM - 10:00 AM

[K403-1am-04] Radical N-Heterocyclic Carbene Catalysis

○Hirohisa Ohmiya[1] (1. Kyoto University)

10:00 AM - 10:30 AM

[K403-1am-05] Development of Polymer Functional Materials Using Photocatalysts

○Yoshiko Miura[1] (1. Kyushu University)

10:35 AM - 11:05 AM

[K403-1am-06] Elucidation of the mechanism of radical reactions based on the identification of reactive species and direct observation

○Manabu Abe[1] (1. Hiroshima University)

11:05 AM - 11:40 AM

Thu. Mar 23, 2023

K403

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

[K403-2am] XAFS for Chemists— Basic Guidance and the Cutting-Edge Applications

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma
9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2am-01] Fundamentals of XAFS

○Tetsuya Shishido[1,2,3] (1. Tokyo Metropolitan University, 2. ESICB, Kyoto University, 3. ReHES, Tokyo Metropolitan University)

9:05 AM - 9:55 AM

[K403-2am-02] Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS

○Seiji Yamazoe[1,2] (1. Tokyo Metropolitan University, 2. PRESTO)

9:55 AM - 10:25 AM

[K403-2am-03] XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts

○Yuta Hashiguchi[1,2], Isao Nakamura[3], Tetsuo Honma[4], Toshiyuki Matushita[1], Haruno Murayama[2], Makoto Tokunaga[2], Tadahiro Fujitani[3] (1. UBE Corporation, 2. Kyushu University, 3. AIST, 4. JASRI)

10:25 AM - 10:50 AM

[K403-2am-04] Application of XAFS in organometallic chemsitry

○Yuta Uetake[1,2,3] (1. Osaka University, 2. ICS-OTRI Osaka Univ., 3. RIKEN BDR)

10:50 AM - 11:15 AM

[K403-2am-05] Operando XAFS imaging analysis of real solid materials

○Hirosuke Matsui[1] (1. NagoyaUniversity)

11:15 AM - 11:40 AM

K102

Symposium | Special Program | Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

©The Chemical Society of Japan

[K102-2pm] Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

Chair, Symposium organizer: Akinori Saeki, Hiroko Yamada, Yutaka Ie
1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-2pm-01] Synthesis and Properties of Perfluorocubane with Electron Affinity
○Midori Akiyama[1] (1. Kyoto University)
1:00 PM - 1:20 PM

[K102-2pm-02] Light-Driven Radical Organocatalysis
○Hirohisa Ohmiya[1] (1. Kyoto University)
1:20 PM - 1:45 PM

[K102-2pm-03] Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System
○Harunobu MITSUNUMA[1,2], Hiromu FUSE[1], Yu IRIE[1], Masaaki Fuki[3], Yasuhiro KOBORI[3], Kosaku KATO[4], Akira TAMAKATA[4], Masahiro HIGASHI[5], Motomu KANAI[1] (1. The Univ. of Tokyo, 2. JST PRESTO, 3. Kobe Univ., 4. Toyota Technological Institute, 5. Kyoto Univ.)
1:45 PM - 2:05 PM

[K102-2pm-04] Photoregulation of the Membrane Potential of Living Cells with Ferrocene-Porphyrin-Fullerene-Linked Molecules
○Tatsuya Murakami[1,2] (1. Toyama Pref. Univ., 2. Kyoto Univ.)
2:05 PM - 2:30 PM

[K102-2pm-05] Visible-to-UV photon upconversion
○Nobuhiro Yanai[1] (1. Kyushu University)
2:30 PM - 2:55 PM

[K102-2pm-06] Ultrapure Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes
○Susumu Oda[1], Bungo Kawakami[1], Yuki Yamasaki[1], Masaru Horiuchi[1,2], Takuji Hatakeyama[2] (1. Kwansei Gakuin University, 2. Kyoto University)
2:55 PM - 3:15 PM

[K102-2pm-07] Role of Molecular Orientation and Structural Disorder in Organic Electronic Devices
○Keisuke Tajima[1], Kyohei Nakano[1] (1. RIKEN CEMS)
3:15 PM - 3:40 PM

Fri. Mar 24, 2023

K403

Symposium | Special Program | New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

[K403-3am] New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

Chair, Symposium organizer: Yoshiyuki Kuroda, Yusuke Ide
9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3am-01] Progress in Nanosheet-based Supercapacitors
○Wataru Sugimoto[1] (1. Shinshu University)
9:05 AM - 9:35 AM

[K403-3am-02] Cooperation of Electrons and Protons in Functional Porous Ionic Crystals
○Sayaka Uchida[1] (1. The University of Tokyo)
9:35 AM - 10:05 AM

[K403-3am-03] Chiral van der Waals Superlattices for Spintronic Applications
○Masayuki Suda[1,2] (1. Kyoto Univ., 2. JST-PRESTO)
10:05 AM - 10:35 AM

[K403-3am-04] Game-changing electrode processes emerged from 2D π-conjugated frameworks
○Ken Sakaushi[1] (1. National Institute for Materials Science)
10:35 AM - 11:05 AM

[K403-3am-05] Advances in nanosheet synthesis and electronic functions
○Shintaro Ida[1] (1. Kumamoto Univ.)
11:05 AM - 11:35 AM

Symposium | Special Program | Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

[K403-3pm] Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

Chair, Symposium organizer: Shinich Takeda, Tetsu Yonezawa
1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3pm-01] Powder-film-formation Process Informatics for autonomous exploration of multi-dimension process parameters
○Keisuke Nagato[1] (1. The University of

©The Chemical Society of Japan

Tokyo)
1:05 PM - 1:35 PM

[K403-3pm-02] High-resolution printed electronics for high-throughput and large-area devices
○Yasuyuki Kusaka[1] (1. AIST)
1:35 PM - 2:05 PM

[K403-3pm-03] Numerical simulation of the formation and response of colloidal structures during fabrication process: dispersing, coating, and drying
○Rei Tatsumi[1] (1. UTokyo)
2:05 PM - 2:35 PM

[K403-3pm-04] Mixing process and dispersion state of electrode slurry for Lithium-ion battery
○Maiko Kawakubo[1] (1. PRIMIX Corporation)
2:35 PM - 3:05 PM

[K403-3pm-05] Particle Design for Copper-based Paste in Electronic Component and Electrodes : Low-Temperature Sintering and Oxidation Resistance
○Hideya Kawasaki[1] (1. Kansai University)
3:05 PM - 3:35 PM

Sat. Mar 25, 2023

K102

Symposium | Special Program | Protein Dynamics Chemistry: Chemistry and Materials Science for Visualizing and Manipulating Protein Dynamics

[K102-4am] Protein Dynamics Chemistry: Chemistry and Materials Science for Visualizing and Manipulating Protein Dynamics

Chair, Symposium organizer: Takahiro Muraoka, Tomohide Saio
9:00 AM - 11:40 AM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-4am-01] Protein conformational changes investigated by NMR and ESR using paramagnetic lanthanide tags
○Tomohide Saio[1] (1. Tokushima University)
9:05 AM - 9:30 AM

[K102-4am-02] Understanding the dynamic assembly of protein disulfide isomerase enzymes during their catalytic reaction
○Masaki Okumura[1] (1. FRIS, Tohoku univ.)
9:30 AM - 9:55 AM

[K102-4am-03] Protein Folding Promotion by Kinetically Controlled Multistep Reactions
○Takahiro Muraoka[1,2] (1. Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 2. KISTEC)
9:55 AM - 10:20 AM

[K102-4am-04] Visualizing the microscopic dynamics of biorelevant molecules by computational science
○Go Watanabe[1,2] (1. Kitasato Univ., 2. KISTEC)
10:20 AM - 10:45 AM

[K102-4am-05] Regulation of Spatio-Temporal Dynamics of Engineered Proteins in Vivo and Its Application for Ischemic Stroke Therapy
○Itsuki Ajioka[1,2] (1. Tokyo Medical and Dental Univ., 2. KISTEC)
10:45 AM - 11:10 AM

[K102-4am-06] Regulation of cytoskeletal dynamics in new neurons for brain regeneration
○Naoko Kaneko[1] (1. Doshisha University)
11:10 AM - 11:35 AM

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: New Developments in Luminescent Sensing for Super Smart Society

[K102-4pm] Luminescence Chemistry Ensemble: New Developments in Luminescent Sensing for Super Smart Society

Chair, Symposium organizer: Jumpei Ueda, Junpey Yuasa, Shunpei Hitosugi, Suguru Ito, Toshikazu Ono, Yousuke Ooyama
1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-4pm-01] Development of luminochromic systems and film-type sensors based on excitation-driven complexes
○Kazuo Tanaka[1] (1. Kyoto University)
1:05 PM - 1:35 PM

[K102-4pm-02] Electrofluorochromic Devices based on Photo-electro Functional Molecules
○Kazuki NAKAMURA[1] (1. Chiba University)
1:35 PM - 2:05 PM

[K102-4pm-03] Static electricity luminescence sensing technology
○Kazuya Kikunaga[1] (1. AIST)
2:05 PM - 2:35 PM

[K102-4pm-04] Development of pyrene-based bright probes for *in vivo* multi-photon excited fluorescence microscopy imaging
○Yosuke Niko[1] (1. Grad. Sch. of Int. Art. and Sci., Kochi Univ.)
2:35 PM - 3:05 PM

[K102-4pm-05] Application of flexible infrared-emissive surface light source to biological sensing

©The Chemical Society of Japan

technology

○Ryo Nakabayashi[1], Noriko Ueda[1], Shusaku Kon[1] （1. KONICA MINOLTA, INC.）

3:05 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Chemo Informatics for Beginners

[K401-1am] Chemo Informatics for Beginners

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Kazuhiro Matsumoto

Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-1am-01] Materials Informatics: Overcoming Barriers of Limited Data

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

9:10 AM - 10:10 AM

[1K40101-03-3add] Incubation Time

10:10 AM - 10:20 AM

[K401-1am-02] Fundamentals of Catalytic Reaction Optimization by Machine Learning

○Akira Yada[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

10:20 AM - 10:50 AM

[1K40101-03-5add] Incubation Time

10:50 AM - 11:00 AM

[K401-1am-03] Bayesian optimization-assisted screening of multiple parameters for fine chemical synthesis

○Shinobu Takizawa[1] (1. Osaka University)

11:00 AM - 11:30 AM

[1K40101-03-7add] Incubation Time

11:30 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

データ駆動型物質・材料研究の諸問題：限られたデータの壁を乗り越える

（情報・システム研究機構 統計数理研究所[1]・物質・材料研究機構[2]）○吉田 亮[1,2]
Materials Informatics: Overcoming Barriers of Limited Data ([1]*The Institute of Statistical Mathematics, Research Organization of Information and Systems*, [2]*National Institute for Materials Science*) ○Ryo Yoshida[1,2]

Keywords : Materials Informatics; Inverse Design; Small Data; Transfer Learning; Functional Data Analysis

Material informatics (MI), a new form of materials research that combines materials data with data science, is gaining traction. MI applies machine learning (ML) to predict new materials with innovative properties and their fabrication methods from a vast design space. Over the past few years, MI technologies have spread rapidly in various areas of materials research, and many new materials have been discovered [1,2]. However, the application of ML in materials science is lagging behind that in other research areas. Needless to say, data is the most important resource in data-driven science. However, efforts toward creating a comprehensive database of material properties to enable data-driven research have been insufficient. In this talk, I will describe some key technologies of ML to overcome the big hurdle of limited data.

ML techniques called transfer learning or domain adaptation have the great potential to break the barrier of limited data [2,3,4,5]. For a given task to be predicted from a limited supply of training data, a set of models on related tasks are pre-trained using an enough amount of data, which capture common features relevant to the target task. Re-purposing such features on the target task brings an outstanding prediction performance even with exceedingly small data as if highly experienced human experts can perform rational inferences even on considerably less experienced tasks.

The second topic focuses on ML techniques from adaptive experimental design. Any ML models are interpolative in nature, and their prediction capability is no longer applicable in regions where no data are available. However, the ultimate goal of materials science is the discovery of truly innovative materials, which would reside in yet-unexplored material space where no one has gone before. A promising solution to this problem is the integration of computer/physical experiments into a ML system through experimental design techniques such as Bayesian optimization [5].

I also show the potential of supervised learning for ultra-high-dimensional or functional-type output variables. In machine learning of material data, the output variable is often given as a function (Figure 1). For example, when predicting the optical absorption spectrum of a molecule, the output variable is given as a spectral function defined in the wavelength domain. Alternatively, in predicting the microstructure of a composite material, the output variable is given as an image from an electron microscope, which can be represented as a two- or three-dimensional function in the image coordinate system. Here we consider a unified framework to handle such multidimensional or functional output regressions, which are applicable to a

© The Chemical Society of Japan

wide range of predictive analyses [6]. Of particular interest here is the mechanism of the high tolerance of the functional output regression to limited data. As shown, the present method predicting the whole function directly has statistical mechanisms closely related multitask learning; multiple related tasks are learned simultaneously, allowing the model to recognize common mechanisms among target tasks and consequently improve the prediction accuracy of each task. It is demonstrated that a similar learning mechanism is expected to work in regression with high-dimensional output variables.

データ駆動型研究における最も重要な資源はいうまでもなくデータである．しかしながら，物質・材料科学ではデータ駆動型研究に資する体系的なオープンデータを創出しようという動きは極めて低調である．また，革新的な材料の周辺にはデータは存在しない．当然ながら，データが存在しない未踏領域ではデータ科学の“内挿的な予測”の有効性は失われる．したがって，原理的には戦略なき単純なデータ駆動型アプローチでは，真に革新的な材料の発見には到らない．すなわち，データ駆動型材料研究が抱える問題の本質は，データがないということである．本講演では，限られたデータの壁を乗り越えるための統計的機械学習の方法論として，転移学習，適応的実験計画法による実験・シミュレーション・機械学習の融合，温度依存物性，分光スペクトル，材料微細組織等の関数出力変数の予測等に関する解析手法や関連分野の取り組みを紹介しながら，克服すべき技術的課題や将来展望を論じる．

[1] Liu et al. Machine learning to predict quasicrystals from chemical compositions. Advanced Materials 33, 2102507 (2021).
[2] Wu et al. Machine-learning-assisted discovery of polymers with high thermal conductivity using a molecular design algorithm. npj Computational Materials 5, 66 (2019).
[3] Yamada et al. Predicting materials properties with little data using shotgun transfer learning. ACS Central Science 5, 1717–1730 (2019).
[4] Ju et al. Exploring diamondlike lattice thermal conductivity crystals via feature-based transfer learning. Physical Review Materials 5, 053801 (2021).
[5] Hayashi et al. RadonPy: automated physical property calculation using all-atom classical molecular dynamics simulations for polymer informatics. npj Computational Materials 8, 222 (2022).
[6] Iwayama et al. Functional output regression for machine learning in materials science. Journal of Chemical Information and Modeling 62, 4837–4851 (2022).

© The Chemical Society of Japan

10:10 AM - 10:20 AM (Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[1K40101-03-3add] Incubation Time

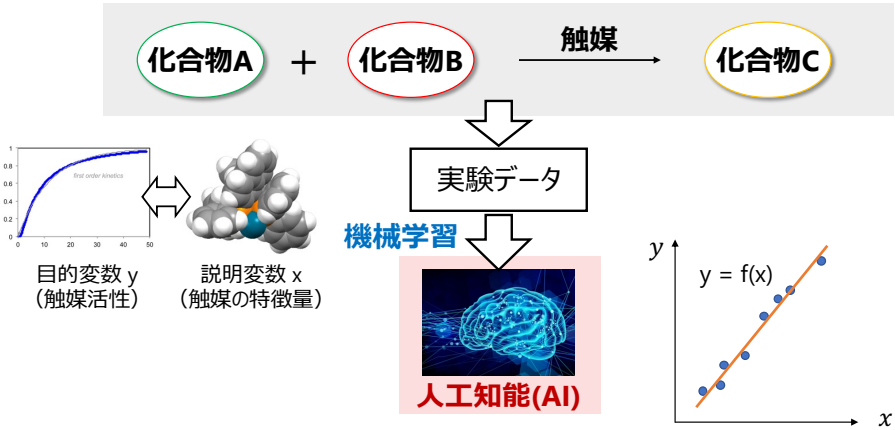
©The Chemical Society of Japan

機械学習による触媒反応最適化の基礎

（産総研 触媒化学融合研究セ）〇矢田 陽
Fundamentals of Catalytic Reaction Optimization by Machine Learning (Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry (IRC3), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) 〇Akira Yada

In this presentation, the optimization of catalytic reactions using machine learning, including descriptor preparation, use of computational chemistry, and machine learning methods, will be presented. In addition, how catalytic reaction optimization by machine learning will be demonstrated by running the machine learning programs.
Keywords : Catalytic Reaction; Machine Learning; Catalyst Informatics

新規触媒反応の研究開発において触媒構造は触媒活性の鍵となるため、その最適化は重要な作業である。例えば、均一系触媒の場合は中心金属の種類と配位子の構造、不均一系触媒の場合は金属や担持体の種類・組成比や触媒調整方法などを最適化することになるが、いずれも時間や労力が必要とされるだけでなく、実験化学者の勘や経験も要求される。この作業を効率化するために、近年では機械学習の利用が広がりつつある。昨年の日本化学会春季年会では、実験化学者がデータ科学的手法を活用する上での 3 つのハードルが存在し、それらを乗り越えて研究にデータ科学的手法を活用していくために必要なことについて、講演者の体験に基づいて講演した。本講演では、触媒反応の最適化における機械学習を活用について、より実践的な内容を紹介する。すなわち、課題設定や実験データ収集における考え方や、記述子の準備の方法、機械学習法などについて紹介する。また、機械学習による触媒反応最適化がどのように行われるか、実際にプログラムを動かしながら紹介する予定である。



（１）課題設定･･･収率、選択性、反応速度の予測など、研究課題を設定
（２）データ収集･･･説明変数（反応条件、物性値、計算値）と目的変数
（３）予測モデル作成･･･説明変数と目的変数の関係式 y=f(x) ← **機械学習**
（４）推定･･･未知のデータ（説明変数）に対する目的変数の予測

© The Chemical Society of Japan

10:50 AM - 11:00 AM (Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[1K40101-03-5add] Incubation Time

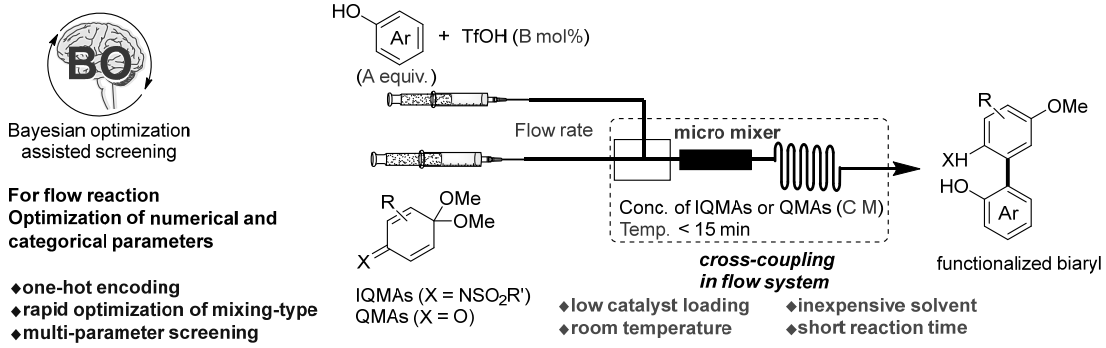
©The Chemical Society of Japan

ベイズ最適化による精密有機合成反応条件の探索

(阪大産研[1]・阪大院薬[2]・茨大院理工[3]) ○滝澤　忍[1]・笹井　宏明[1,2]・近藤　健[3]
Bayesian optimization-assisted screening of multiple parameters for fine chemical synthesis
([1]*SANKEN, Osaka University*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University,* [3]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) ○ Shinobu Takizawa,[1] Hiroaki Sasai,[1,2] Masaru Kondo[3]

Traditional optimization methods using one variable at a time approach waste time and chemicals and assume that different parameters are independent from one another. Hence, a simpler, more practical, and rapid process for predicting reaction conditions that can be applied to several manufacturing environmentally sustainable processes is highly desirable. In this study, biaryl compounds were synthesized efficiently using an organic Brønsted acid catalyst in a flow system. Bayesian optimization (BO)-assisted multi-parameter screening, which employs one-hot encoding and appropriate acquisition function, rapidly predicted the suitable conditions for the synthesis of 2-amino-2′-hydroxy-biaryls (up to 96% yield). In this presentation, we will also report BO-assisted screening on the electrochemical synthetic conditions of ketimines.
Keywords : Bayesian Optimization; Organocatalysis; Flow Synthesis; Domino Reaction; Electrochemical Synthesis

効率的かつ高収率にて目的有機化合物を合成するためには、反応条件を網羅的に探索し最適化する必要がある。しかしながら、反応パラメータが多くなるとその探索数は指数関数的に増加し、熟練者の経験に基づく逐次網羅的スクリーニングでも多大なコストを要する。本講演では、最近、我々が展開しているガウス過程回帰[1]及び、ベイズ最適化による多次元パラレル探索を基軸とする最少実験試行数での反応条件最適化について、『アミンの電解酸化によるケチミン合成』[2]及び、『有機酸触媒によるビアリール化合物のフロー合成』[3]の研究を例に紹介する。



1) M. Kondo, H. D. P. Wathsala, M. Sako, Y. Hanatani, K. Ishikawa, S. Hara, T. Takaai, T. Washio, S. Takizawa, H. Sasai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1259.
2) M. Kondo, A. Sugizaki, Md. I. Khalid, H. D. P. Wathsala, K. Ishikawa, S. Hara, T. Takaai, T. Washio, S. Takizawa, H. Sasai, *Green Chem.* **2021**, 23, 5825.
3) M. Kondo, H. D. P. Wathsala, M. S. H. Salem, H. Ishikawa, S. Hara, T. Takaai, T. Washio, H. Sasai, S. Takizawa, *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 148.

© The Chemical Society of Japan

11:30 AM - 11:40 AM (Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[1K40101-03-7add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Recent advances of Post-lithium-ion battery

[K405-1am] Recent advances of Post-lithium-ion battery

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Keigo Hoshina, Masaki Matsui, Yasuo SAITO
Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:10 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-1am-01] Current status and possibility of sulfur-based batteries ~Metal polysulfides as examples~

○Kentaro Kuratani[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

9:10 AM - 9:40 AM

[K405-1am-02] Fabrication of all oxide all-solid-state Na-ion battery with glass ceramics.

○Hideo Yamauchi[1] (1. Nippon Electric Glass Co., Ltd.)

9:40 AM - 10:10 AM

[K405-1am-03] Developments and Future Challenges of Electrolyte Materials for Rechargeable Magnesium Batteries

○Toshihiko Mandai[1] (1. National Institute for Materials Science)

10:10 AM - 10:40 AM

[K405-1am-04] Research and development of high capacity anode materials for post lithium ion batteries

○Yuri Nakayama[1], Ryuhei Matsumoto[1], Hideaki Kuwajima[1], Toshikazu Yasuda[1], Keita Ikezawa[1], Kazunari Motohashi[1], Yuki Watanabe[2], Tomoki Masuyama[2], Ryota Shimizu[2], Taro Hitosugi[2,3], Hao Chen[4], Hansen Wang[4], Yi Cui[4] (1. Murata Manufacturing Co., Ltd., 2. Tokyo Inst. of Tech, 3. The Univ. of Tokyo, 4. Stanford University)

10:40 AM - 11:10 AM

©The Chemical Society of Japan

硫黄系電池の現状と可能性　～金属多硫化物を例に～

（産業技術総合研究所）○倉谷 健太郎

Current status and possibility of sulfide-based batteries ~Metal polysulfides as examples~

(*Research Institute of Electrochemical Energy, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))* ○Kentaro Kuratani

To develop the secondary batteries with higher energy density than lithium-ion batteries, sulfur-based materials which exhibit high charge/discharge capacity have attracted much attention. However, sulfur itself is an insulator, so that, large amount of carbon materials is required to prepare the electrodes with enough electron conductivity. Simultaneously, lithium polysulfide, which is an intermediate product, dissolves in the electrolyte during charging and discharging.

We have suggested the application of metal polysulfides and developed various kinds of metal polysulfides such as Li_8FeS_5 and TiS_4 to overcome these problems. These materials showed more than 600 mAh/g of charge/discharge capacity around 2 V (vs. Li^+/Li). UV-Vis measurement also unveiled that the dissolution of polysulfides was successfully suppressed. Moreover, we have found that it is possible to assemble the cells exceeding 500 Wh/kg of gravimetric energy density with using 20 Ah-class pouch-cells in NEDO RISING2 Pj.

More recently, we developed metal polysulfides with high lithium contents and applied to sulfide-based all-solid-state batteries as positive electrode active materials in NEDO SOLiD-EV Pj. The full-cells constructed by these metal polysulfides and silicon achieved more than 800 Wh/L of volumetric energy density.

In this presentation, we will discuss the current status and possibility of sulfur-based batteries by using metal polysulfides as examples.

Keywords : Metal Polysulfides; High Energy Density; Dissolution; Cycle Properties; Electron/Ion Pass in the Electrode

リチウムイオン電池を超える高エネルギー密度を有する二次電池の実現に向けて、高容量を有する硫黄系材料が注目されている。しかしながら、硫黄自体絶縁性が高いため、十分な電子伝導度を有する電極作製のために多量の炭素材料を必要とすると同時に、中間生成物である多硫化リチウムが充放電中に電解液中へ溶解するといった課題がある。

我々は、硫黄と遷移金属を化学的に複合化させることで多硫化リチウム溶出の抑制さらには電子伝導性の付与も可能ではないかと考え、Li_8FeS_5[1]や TiS_4[2]といった遷移金属多硫化物を多く提案してきた。実際に TiS_4 および TiS_2/S の複合体をそれぞれ 1 M LiTFSA/DOL:DME (50:50 in vol.%)電解液中で充放電させた後の電解液に対し UV-Vis 測定を施したところ、図 1 にある通り TiS_2/S の複合体においては溶解した多硫化物に起因する吸収ピークがみられるのに対し、TiS_4 ではこのような吸収はほとんど見られず硫黄成分の溶解が抑制されているのがわかる。さらにこれら金属多硫化物は 2V 領域で 600 mAh/g を超える高容量を有しており、NEDO RISING2 において 20Ah 級ラ

© The Chemical Society of Japan

ミネートセルで 500 Wh/kg を超える電池が構築可能であることを見出してきた [3]。

最近では、NEDO SOLiD-EV においてリチウム含有量を増加させた金属多硫化物を新たに提案 [4]するとともに硫化物系全固体電池の正極材料として適用し、Si 負極と組み合わせたフルセルにおいて 60℃作動下で 800 Wh/L を超えるエネルギー密度も実証している(図 2 参照)[5]。同時に、固体電池中における充放電機構解明 [6]や発熱挙動の把握 [7]などにも取り組んでいる。

本講演では、硫黄系電池の現状と今後の可能性について、これら金属多硫化物を例にとり議論したい。

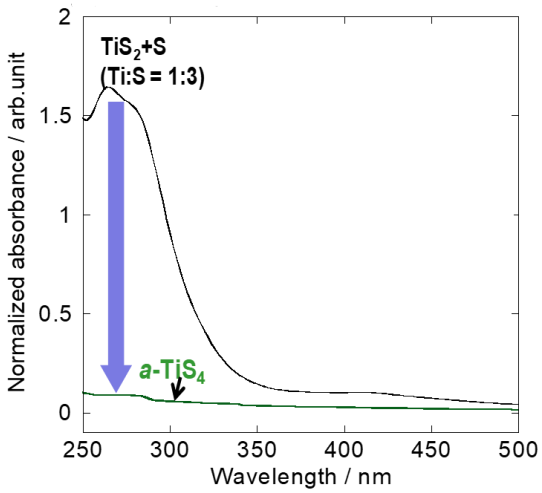


図 1 TiS_4 および TiS_2/S を充放電させた電解液の UV-Vis スペクトル

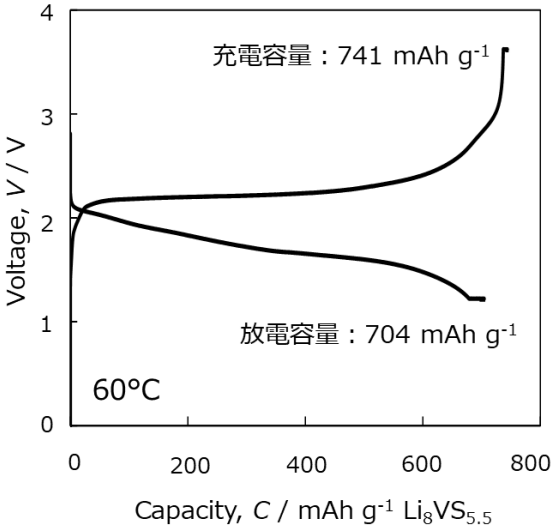


図 2 硫化物系全固体電池における $Li_8VS_{5.5}$/Si フルセルの充放電曲線

本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2, P16001)」ならびに「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)(SOLiD-EV, JPNP18003)」の委託を受けて実施された。関係各位に深く感謝する。

1) T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, M. Ogawa, T. Ohta, A. Sakuda, H. Sakaebe, H. Kobayashi, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1745.
2) A. Sakuda, N. Taguchi, T. Takeuchi, H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumi, *Electrochem. Comm.* **2013**, *31* 71.
3) 「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」事後評価事業原簿(公開版) (2021)
4) M. Otoyama, T. Takeuchi, N. Taguchi, K. Kuratani, H. Sakaebe, *ECS Advances* submitted
5) 鰐渕、佐野、川本、乙山、竹内、倉谷、栄部　第 63 回電池討論会要旨集 2E10 (2022)
6) 乙山、竹内、橘田、石田、田口、鰐渕、佐野、川本、倉谷、栄部　第 63 回電池討論会要旨集 2E11 (2022)
7) 栄部、乙山、倉谷、鰐渕、佐野、川本　第 63 回電池討論会要旨集 2E12 (2022)

© The Chemical Society of Japan

オール酸化物全固体 Na イオン二次電池の開発

日本電気硝子㈱　山内 英郎
Development of an All-Oxide All-Solid-State Sodium-Ion Batteries
Nippon Electric Glass Co., Ltd.
Hideo Yamauchi
hdyamauchi@neg.co.jp

Climate change is progressing due to global warming, and disasters are of increasing concern. It is necessary to use renewable energy and battery storage technologies to mitigate the emission of carbon dioxide into the atmosphere, which accelerates global warming. However, currently available Li-ion batteries pose fire and safety hazards owing to their use of liquid electrolytes. As a solution to these problems, we have developed an all-oxide all-solid-state Na-ion battery with glass ceramics.
Keywords：Glass ceramic; Battery; Amorphous; Solid electrolyte; Sustainable

地球温暖化に伴う気候変動が顕著であり災害が深刻である。原因となる二酸化炭素の排出抑制のため、再生可能エネルギーと蓄電池の活用が求められる。この蓄電池の需要拡大に伴い、現行の Li イオン電池が抱える有機系電解液の危険性と原料の供給不安定が深刻化すると予想されている[1)]。この解決策として、我々は安全性の高い酸化物固体電解質と資源の豊富なナトリウムを用いた全固体電池を提案している[2)]。

所望の組成に設計した特殊なガラスは加熱すると軟化流動を示し溶けて軟らかくなる。そして、ガラスから所望の結晶を析出させることができる。この結晶化ガラスの技術を電極材料に適応[3)]することで固体電解質と一体化させ、電極として機能する結晶を析出させることで全固体電池の作動に成功した。資源の乏しい日本から資源に依存しない日本独自のクリーンな電池の実用化にむけた取組みについて紹介する[4)]。

1) Global Battery Alliance: A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030
2) H. Yamauchi, J. Ikejiri, F. Sato, H. Oshita, T. Honma, T. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**, *102*, 6658-6667
3) T. Honma, T. Togashi, N. Ito, T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2012**, *120* 344-346.
4) H. Yamauchi, J. Ikejiri, K. Tsunoda, A. Tanaka, F. Sato, T. Honma, T. Komatsu, *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 9453

© The Chemical Society of Japan

Mg 金属電池用電解液の開発と今後の課題

（物材機構）万代俊彦
Developments and Future Challenges of Electrolyte Materials for Rechargeable Magnesium Batteries (*National Institute for Materials Science*) ○Toshihiko Mandai

Rechargeable magnesium batteries (RMBs) are one prospect option of energy storage technologies among various post lithium-ion batteries owing to some advantageous properties mainly arising from the use of magnesium metal as negative electrodes. The R&D of RMBs is however still in the early stage due to the lack of suitable electrolyte materials those compatible with both magnesium metal and high-performant positive electrode materials. To overcome this situation, significant research efforts have been paid to materialize the electrolyte materials having functionalities demanded. In this presentation, the history on the development of the electrolyte materials for RMB applications will be given. It is found that the “dissociation state of ions” predominates the electrochemical magnesium deposition/dissolution activities of electrolytes. The future challenges for RMB materialization will also be discussed.
Keywords : Rechargeable batteries, Magnesium, Electrolyte, Anion, Dissociation state

近現代における IT, 通信, 輸送, AI をはじめとした産業技術革新は, リチウムイオン電池を中心とした蓄電技術の発展と共にあった. そして Society5.0 や IoT の本格普及, SDGs を達成し, より豊かな社会構造を実現するためには, 蓄電技術のさらなる革新が求められている. 数多有るポストリチウムイオン電池の中でも Mg 金属を負極活物質とした Mg 金属電池は, 低価格・大容量・高安全性を見込めることから次世代蓄電池の有力候補として期待され,[1,2] 国内外で熾烈な研究開発競争が展開されている.

正極・負極・電解液の 3 大要素から構成される蓄電池において, Mg 金属電池の歴史は電解液の歴史といっても過言ではないほど, 電解液開発にこれまで多大なエフォートが割かれてきた. Mg 金属負極の基礎反応である電気化学的 Mg 析出溶解反応を起こすことができる電解液は極めて限定的であり, その上で高エネルギー密度化が見込める正極材料との親和性も担保しなければならないためである. Figure 1 に電解液組成と電気化学的 Mg 析出溶解活性の関係をまとめた. リチウムイオン電池用電解液の主成分である炭酸エステルや PF_6^-をはじめ, リチウム金属の析出溶解が可能な電解液構成要素ですらその多くが Mg 金属電池に適用することができない.[3–5] Mg 金属は Li 金属や Na 金属と同様, その高い還元性により電解質成分と反応して表面に分解物由来の被膜を形成する. Li 金属や Na 金属では, 良好な被膜(SEI)により電解液との断続的な副反応やデンドライト成長を抑制させることができる一方で, Mg 金属における被膜はマグネシウムイオン伝導性が極めて低く, 大きな析出溶解過電圧により電解質分解を誘発, Mg 金属の析出溶解を阻害するためである.

本講演では, 長年 Mg 金属電池研究開発においてボトルネックであった電解液における近年の目覚ましい発展について, 基礎学術的背景から最近の研究動向まで,『解離』をキーワードに我々の主要な研究成果を交えながら紹介する. これを能動的に制

© The Chemical Society of Japan

御することにより, Mg 金属負極と正極双方への高い親和性を備える電解液の創出に成功している.[6–8] さらに電解液の発展に伴い顕在化してきた実電池化における課題を列挙し, 今後の展望を議論する.

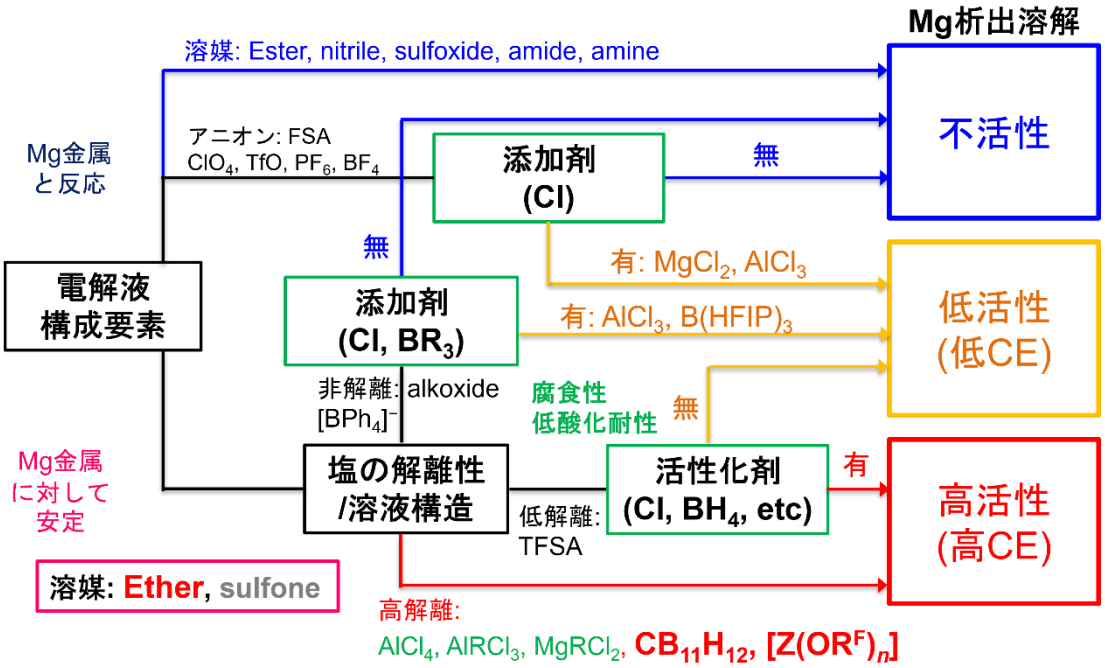


Figure 1. Schematic of the relationship between electrolyte components and electrochemical magnesium deposition/dissolution activities.

【謝辞】
本研究は, JST 先端低炭素化技術開発-次世代蓄電池(ALCA-SPRING)および共創の場形成支援プログラム-先進蓄電池研究開発拠点(COI-NEXT, ABC), ならびに JSPS 科研費 18K14310 および 21K05263 による助成を受けて実施した. 関係各位に謝意を表す.

【参考文献】
1) J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Angew. Chem. Int. Ed*., 2017, **56**, 12064; 2) S. Tan, F. Xiong, J. Wang, Q. An, L. Mai, *Mater. Horiz*., 2020, **7**, 1971; 3) Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem*., 1999, **406**, 203; 4) I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, D. Aurbach, *Langmuir*, 2017, **33**, 9472; 5) T. Mandai, M. Yao, K. Sodeyama, A. Kagatsume, Y. Tateyama, H. Imai., *submitted*; 6) T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, H. Masu, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi, K. Kanamura, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2019, **21**, 12100; 7) T. Mandai, Y. Youn, Y. Tateyama, *Mater. Adv*., 2021, **2**, 6283; 8) T. Pavčnik, M. Lozinšek, K. Pirnat, A. Vizintin, T. Mandai, D. Aurbach, R. Dominko, J. Bitenc, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 26766.

© The Chemical Society of Japan

ポストリチウムイオン電池用超高容量負極材料の開発

(村田製作所[1]・東工大物工[2]・東大理[3]・スタンフォード大[4]) ○中山 有理[1]・松本 隆平[1]・桑島 秀明[1]・安田 寿和[1]・池澤 慶太[1]・本橋 一成[1]・渡邊 佑紀[2]・増山 知輝[2]・清水 亮太[2]・一杉 太郎[2,3]・Hao Chen[4]・Hansen Wang[4]・Yi Cui[4]

Research and development of high capacity anode materials for post lithium ion batteries

([1]*Murata Manufacturing Co., Ltd.*, [2]*Tokyo Institute of Technology,* [2]*Univerity of Tokyo,* [2]*Stanford University*) ○Yuri Nakayama,[1] Ryuhei Matsumoto,[1] Hideaki Kuwajima,[1] Toshikazu Yasuda,[1] Keita Ikezawa,[1] Kazunari Motohashi,[1] Yuki Watanabe,[2] Tomoki Masuyama,[2] Ryota Shimizu,[2] Taro Hitosugi,[2,3] Hao Chen,[4] Hansen Wang,[4] Yi Cui[4]

Li metal is considered the ultimate anode for the post lithium ion batteries due to its high theoretical capacity and low reduction potential. However, Li metal anodes face two fundamental challenges that are highly reactivity, and extreme volume changes during cycling. Here we present a couple of technologies to utilize this material, one is the artificial solid electrolyte interface (SEI), and the other one is the reduced graphene oxide host material. Issues and perspectives are also discussed.

Keywords : Li Metal Anode; Post Lithium Ion Batteries; Artificial Solid Electrolyte Interface; Reduced Graphene Oxide

リチウム金属は大きな容量と平衡電位の低さから、ポストリチウムイオン電池の負極として最も期待されている材料の一つである。しかし反応性の高さや大きな体積変化等、技術的に解決困難な課題が多く、これまで実用化には至っていない。本講演では、Li 金属負極を使いこなすために村田製作所が取り組んでいる 2 つのアプローチ、人工 SEI[1)]とグラフェンホスト材料[2)]の技術について紹介し、開発の現状と課題、今後の展望について議論する。

1) Cyclic electrochemical reactions using a Li-metal anode with low-resistance artificial solid–electrolyte interphase. H. Kuwajima, *et al*., in preparation.
2) Free-standing ultrathin lithium metal–graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries. H. Chen, *et al*., *Nature Energy* **6**, 790–798 (2021).

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

[K402-1am] Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

Chair, Symposium organizer: Akira Chiba, Masaru Tanaka

Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-1am-01] Future perspectives of mRNA therapeutics

○Keiji Itaka Itaka[1] (1. Tokyo Medical and Dental University)

9:05 AM - 9:55 AM

[K402-1am-02] Drug Discovery Technologies of Nucleic Acid Aptamers

○Tatsuo Adachi[1] (1. RIBOMIC Inc.)

9:55 AM - 10:25 AM

[1K40201-04-4add] Incubation Time

10:25 AM - 10:35 AM

[K402-1am-03] Research and development of culture media for biopharmaceutical production utilizing on the function of amino acids

○Takayoshi Iwai[1] (1. Ajinomoto Co., INC.)

10:35 AM - 11:05 AM

[K402-1am-04] Construction of bispecific antibodies via orthogonal ligation reactions

○Koki Makabe[1] (1. Yamagata univ.)

11:05 AM - 11:35 AM

[1K40201-04-7add] Incubation Time

11:35 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

mRNA 創薬の今後の展望

（東医歯大生材研[1]・阪大 CiDER[2]）○位髙 啓史[1,2]

Future perspectives of mRNA therapeutics ([1]*Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University*, [2]*Graduate Center for Infectious Disease Education and Research (CiDER), Osaka University*) ○Keiji Itaka [1,2]

mRNA is a promising modality for vaccines and drugs. Not only the flexibility for designing the nucleic acid sequences, mRNA has advantages such as negligible risk of insertional mutagenesis, availability for any cell type. Now the mRNA is chiefly used for vaccines for infectious diseases and cancer therapy, but also available for various therapeutic purposes. In this presentation, I would like to present the history, the current status, and the future perspective for developing mRNA vaccines and drugs. For that, the mRNA engineering, DDS, and the ideas of medical applications are equally important, requiring interdisciplinary effort.

Keywords : mRNA vaccine, mRNA therapeutics, DDS,

mRNA ワクチン・医薬は、mRNA を用いて「情報」を体内に投与し、ワクチンや治療薬として働くタンパク質を体内で産生させるという、新しいクスリの形である。感染症、がんワクチン加え、治療用 mRNA 医薬の開発も期待される。本講演では、mRNA 創薬の経緯や現状を概説し、今後の創薬の方向性を議論したい。そこでは、mRNA 設計、DDS、治療因子（情報）の 3 要素が等しく重要であり、集学的な取り組みが求められる。

© The Chemical Society of Japan

核酸アプタマーを用いた医薬品創製技術

（株式会社リボミック）安達 健朗
Drug Discovery Technologies of Nucleic Acid Aptamers
(RIBOMIC Inc.) Tatsuo Adachi

Nucleic acid aptamers are single-stranded oligonucleotides that bind to specific target molecules. Aptamers have been used in various fields such as pharmaceuticals, diagnostics, and separation agents because of their high affinity and specificity toward targets. The molecular design of therapeutic nucleic acid aptamers is based on chemical modifications for *in vivo* stability and seed compound discovery techniques known as SELEX. So far, a number of SELEX methods for the efficient nucleic acid aptamer discovery have been reported. In addition, the recent development of next-generation sequencing enables us to incorporate computational approaches into the molecular design of nucleic acid aptamers.

I will review the chemical properties and modifications of nucleic acid aptamers for therapeutic application. I will also introduce our recent aptamer discovery technologies using artificial intelligence and other bioinformatics.
Keywords : Aptamers; Nucleic Acid modifications

核酸アプタマーは、特定の標的分子に結合する一本鎖のオリゴヌクレオチドである。核酸アプタマーは標的分子に対して高い親和性と優れた特異性を発揮することが可能であり、医薬品や診断薬、分離剤など様々な分野で実用化されている。医薬品原料としての核酸アプタマーの分子設計は、生体内での安定性を向上させるための核酸化学修飾と、SELEX 法と呼ばれるシード化合物の探索技術が基盤となっている。SELEX 法は酵素反応を中心とした試験管内分子進化法であり、高活性な核酸アプタマーを効率的に探索するために多くの SELEX 法が開発されてきた。また近年では次世代シーケンサーの登場により、計算科学的手法を取り入れた分子設計も行われるようになってきた。

本発表では核酸アプタマーの医薬品化に必要な核酸化学修飾について概説するとともに、人工知能等の活用による最新の核酸アプタマー創製技術について紹介する。

1) Adachi, T., & Nakamura, Y. (2019). Aptamers: A review of their chemical properties and modifications for therapeutic application. *Molecules*, 24(23), 4229.
2) Ishida, R., Adachi, T., Yokota, A., Yoshihara, H., Aoki, K., Nakamura, Y., & Hamada, M. (2020). RaptRanker: in silico RNA aptamer selection from HT-SELEX experiment based on local sequence and structure information. *Nucleic acids research*, 48(14), e82-e82.
3) Iwano, N., Adachi, T., Aoki, K., Nakamura, Y., & Hamada, M. (2022). Generative aptamer discovery using RaptGen. *Nature Computational Science*, 1-9.

© The Chemical Society of Japan

10:25 AM - 10:35 AM (Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402)

[1K40201-04-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

アミノ酸の機能を活かしたバイオ医薬品製造用培地の研究開発

(味の素株式会社 バイオ・ファイン研究所[1]) ○岩井 孝吉[1]・眞下 恵奈[1]・樋口 拓哉[1]・辻 ちひろ[1]・正瑞 文[1]・山出 晋也[1]・風呂光 俊平[1]
Research and development of culture media for biopharmaceutical production utilizing on the function of amino acids ([1]*Research Institute for Bioscience Products and Fine Chemicals, Ajinomoto Co., INC*) ○Takayoshi Iwai[1], Ayana Mashimo[1], Takuya Higuchi[1], Chihiro Tsuji[1], Fumi Shozui[1], Shinya Yamaide[1], Shunpei Furomitsu

がんやリウマチの治療薬となる抗体医薬品は動物細胞を用いて産生され、製造の上流工程における細胞培養では、アミノ酸等の栄養成分から構成される培地が用いられている。我々は、細胞培養における抗体生産性を上げるために、動物細胞の代謝特性（栄養成分消費特性）を解析し、適切な栄養成分組成及び濃度になるよう培地の研究開発を行っている。その際、アミノ酸の種類によっては、その濃度を増加させることにより他の栄養成分との反応物の生成、液体培地においては栄養成分の析出などの問題が生じることが知られている。本研究開発では、バイオ医薬品製造用培地において重要な栄養成分であり、一方で扱いに課題が生じやすい L-システインや L-チロシンなどの粉体培地及び液体培地における安定性向上と、それによる抗体生産性向上に関して、当社独自のアミノ酸研究の知見を培地開発に応用した例について紹介する。
キーワード：抗体医薬品、細胞培養、培地、アミノ酸、抗体生産性

Antibody drugs, which are medicines for cancer and rheumatism, are produced using animal cells. Culture media composed of nutrients such as amino acid is used for cell culture in the upstream process of manufacturing them. To increase the antibody productivity, we analyze the metabolic characteristics (nutrition consumption) of animal cells, and research and develop culture media to be appropriate nutrient composition and concentration. Increasing the concentration of some amino acids would cause the problems such as reaction of amino acids with other nutrients and precipitation of nutrients in a liquid media We introduce examples of applying our own knowledge about amino acid to the development of culture media, regarding the improvement of the stability in powder and liquid culture media and antibody production by focusing on L-cysteine and L-tyrosine which are important nutrients in biopharmaceutical production media but could cause problems in handling.
Keywords : antibody drags, cell culture, culture media, amino acid, antibody productivity

© The Chemical Society of Japan

蛋白質連結反応による二重特異性抗体の作製技術

（山大院理工[1]・JST さきがけ[2]）○真壁　幸樹[1,2]

Construction of bispecific antibodies via orthogonal ligation reactions

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*, [2]*JST Presto*)○Koki Makabe[1, 2]

Bispecific antibody (bsAb) is a new class of antibody therapeutics, that binds two different target antigens simultaneously. By targeting the cancer cell antigen and immune cell antigen, the bsAb can bridge the two cells and mediates the cytotoxic killing of cancer cells by immune cells. Although important for its applications, there is difficulty for the production of bsAb. BsAb consists of four different poly-peptide chains, i.e., two heavy chains and two light chains. These four chains form incorrect pairings, and it reduces bsAb production yield. To prevent the chain pairing problem, there are variety of engineering methods has been developed. However, all the methods require the introduction of non-native sequence modifications. Here, we show the novel bsAb production method by using protein ligation techniques.

Keywords : Bispecific antibody; Protein trans-splicing; Protein engineering; Cancer therapy

二重特異性抗体とは、一分子中に二種類の標的結合部位を有する人工抗体分子である。例えば、がん細胞上の蛋白質に結合できる抗体と免疫細胞上の蛋白質に結合できる抗体から作る、二重特異性抗体はがん部位へ免疫細胞を効果的に集めることができるため、効果の高いがん治療薬となる。しかし、二重特異性抗体を構成する、4 種類のポリペプチドは、正しくない対合を形成しうるため、収率が低くなってしまう問題があった。そこで様々な抗体工学の技術が開発されてきているが、すべて、非天然の変異導入やドメイン配列の変換などが必要であり、安定性の低下などの問題があった。そこで、我々はこれまで分離インテインを用いた蛋白質連結反応と特異的なポリペプチドペアリングによって、天然配列を持った二重特異性抗体の作製技術を開発してきた。本発表では、スマートケミストリーによる二重特異性抗体の構築について研究成果を発表する。

1. Construction of a circularly connected VHH bispecific antibody (cyclobody) for the desirable positioning of antigen-binding sites, Saki Hemmi, Ryutaro Asano, Kouki Kimura, Mitsuo Umetsu, Takeshi Nakanishi, Izumi Kumagai and Koki Makabe*, ***Biochem Biophys Res Commun.***, 1, 72-77 (2020)

© The Chemical Society of Japan

11:35 AM - 11:40 AM (Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402)

[1K40201-04-7add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Chemo Informatics for Beginners

[K401-1pm] Chemo Informatics for Beginners

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Hironobu Iyama

Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 2:50 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-1pm-01] Applications of materials informatics from industrial and academic perspectives

○Mitsuru IRIE[1] (1. MI-6 Ltd.)

1:00 PM - 2:00 PM

[1K40104-05-2add] Incubation Time

2:00 PM - 2:10 PM

[K401-1pm-02] Fundamentals of molecular descriptors in materials informatics

○Yoshihiro Hayashi[1] (1. The Institute of Statistical Mathematics)

2:10 PM - 2:40 PM

[1K40104-05-4add] Incubation Time

2:40 PM - 2:50 PM

©The Chemical Society of Japan

産学それぞれの立場におけるMI技術活用

（MI-6株式会社[1]）入江 満[1]

Applications of materials informatics from industrial and academic perspectives

([1]*MI-6 Ltd.*) Mitsuru Irie [1]

Although the use of materials informatics (MI) is accelerating in both industry and academia, there is a gap in the number of published cases and the amount of information available. In other words, while there are many relatively detailed reports on cases of academic research and government-sponsored projects, there are few reports on industrial applications, making it difficult to grasp the actual situation from the publicly available information.

Through our experience of MI implementation with various chemical companies, we have felt the gap between academic advanced technologies and MI technologies that lead to industrial success. In this presentation, we would like to deepen our understanding of the current status and prospects of data-driven research by comparing and discussing MI technologies used in industry and academia.

Keywords：*Materials Informatics, Bayesian Optimization, Automated Molecular Design, Computational Chemistry, Design of Experiment*

マテリアルインフォマティクス（MI）の活用は産学ともに加速しているが、公開されている事例数と情報量にギャップがある。すなわち、学術研究や国主導のプロジェクトでは比較的詳細な事例報告が多いものの、産業界での活用事例報告は少なく、公開されている情報からは実態やノウハウを把握することが困難である。

弊社では、様々な研究機関や化学メーカーとのMI実践を通じて、学術的な先端技術だけでなく産業で求められるMI技術の知見も蓄積してきた。本発表では、産学で活用されているMI技術を比較・検討することで、データ駆動型研究の現状と展望についての理解を深めたい。

© The Chemical Society of Japan

2:00 PM - 2:10 PM (Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 2:50 PM K401)

[1K40104-05-2add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

マテリアルズインフォマティクスにおける分子記述子の基礎

（統計数理研究所　データ科学研究系）○林　慶浩
Fundamentals of molecular descriptors in materials informatics (*Department of Statistical Data Science, The Institute of Statistical Mathematics*) ○Yoshihiro Hayashi

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

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

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

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

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

Keywords：Materials Informatics; Molecular Descriptor; Machine Learning

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

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

© The Chemical Society of Japan

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

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

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

詳細な解説は当日の講演で発表する．

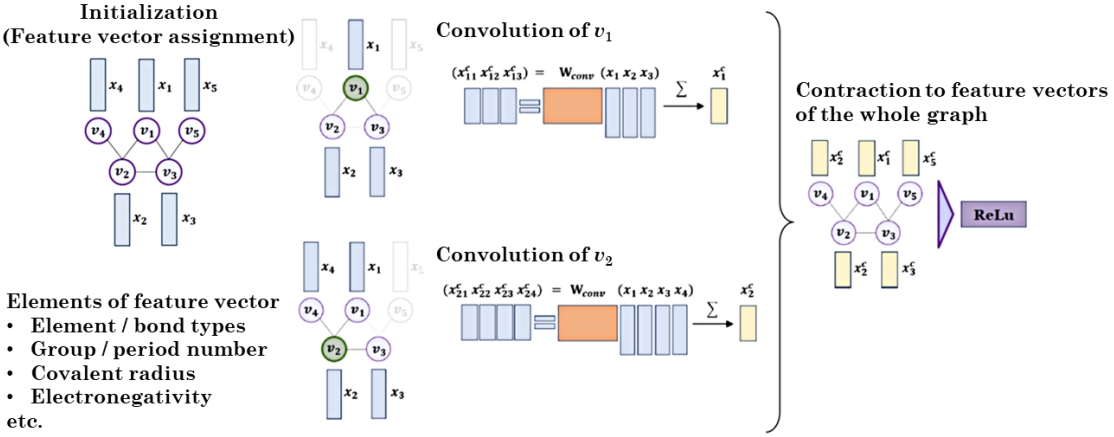


Figure 1. Computation of convolutional layer of graph neural network.

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

© The Chemical Society of Japan

2:40 PM - 2:50 PM (Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 2:50 PM K401)

[1K40104-05-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Recent advances of Post-lithium-ion battery

[K405-1pm] Recent advances of Post-lithium-ion battery

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Keigo Hoshina, Masaki Matsui, Yasuo SAITO
Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 3:00 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-1pm-01] Current status and future prospects of fluoride shuttle batteries

○Takeshi Abe[1] (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:50 PM

[K405-1pm-02] Development of intercalation type cathode active material for fluoride-ion batteries

○Hidenori Miki[1], Kentaro Yamamoto[2], Yoshiharu Uchimoto[3] (1. TOYOTA MOTOR CORPORATION, 2. Nara Women's University, 3. Kyoto University)

1:50 PM - 2:20 PM

[K405-1pm-03] The Present Situation of Multivalent Metal Anode Anion Secondary Battery Development

○Tetsuya Tsuda[1] (1. Chiba Univ.)

2:20 PM - 2:50 PM

©The Chemical Society of Japan

フッ化物シャトル電池の現状と展望

（京大院工）○安部　武志
Fluoride Shuttle Batteries: Current Status and Prospects
(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takeshi Abe

フッ化物シャトル電池は密閉系電池の中で理論的には最も高いエネルギー密度を示す電池系であるため、2009 年から始まった革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING プロジェクト）では、この電池系の検証を薄膜電池を用いることにより行った。RISING2 プロジェクトでは、バルク型のフッ化物シャトル電池を構築するための要素技術の開発を行い、様々な正負極活物質、電解質材料について検討した。また、高度解析技術を活用し、活物質の反応解析および電解質のイオン伝導機構などを詳細に調べた。その結果、銅系正極、マグネシウム系負極を用いることにより、100 Wh/kg 以上のエネルギー密度を実証し、電解質層の厚みを低減することにより 300 Wh/kg 以上のエネルギー密度になることを報告した。RISING3 では、これらの成果をもとに、さらなる材料開発を進めている。本稿では、これまでの成果の概要および今後の展望について紹介する。

２．要素技術

1）正極：正極材料の候補としては、Ag、Cu、Bi、Fe などがあり、この中で Cu と Fe は理論容量がそれぞれ 843 mAh/g、1440 mAh/g と高い。そこで、Cu 正極について研究開発を進めた結果、固体系で電極重量当たり 400 mAh/g 以上の放電容量を取り出せることを見出した。また、Cu と金属フッ化物とを複合化することにより、Cu の利用率を向上させることが可能となった。Fe 系正極についても研究開発を進めており、高い容量を取り出すことが可能であることを見出している。

2）負極：負極材料には多くの金属および金属フッ化物について検討を進めた。負極の候補となる金属として、電位領域を考えると Ti、Zr、Al、Mg、Ca、Ce、La などが挙げられる。これらの金属もしくは金属フッ化物について、研究開発を進めた結果、特に Al が高容量を示すことがわかった。また、La 系負極では利用率およびサイクル特性を向上させる指針も見出すことができている。

3) 電解質：フッ化物イオン伝導性固体電解質およびアニオンアクセプター含有電解液の開発を進めた結果、固体電解質では Ba 系固体電解質で 10^{-3} S/cm 以上の伝導性を示すものを開発できた。また、ホウ素系アニオンアクセプターにより液系フッ化物シャトル電池用電極の体積膨張を緩和し、さらに活物質の電解液への溶解度を抑制できた。

３．フルセル技術の構築

上記技術をもとに、フルセルを構築した。正極には Cu 系材料、負極には Mg 系材料、電解質には Ca-Ba 系固体電解質を用いた。フルセルの作動を検証するために反応温度は 200℃とした。良好な充放電曲線を示すことがわかった。固体電解質層の厚みにエネルギー密度は依存するが、この電池系で 300 Wh/kg を達成できることを検証した。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構（NEDO)の委託事業（JPNP16001, JPNP21006）において得られたものであり、関係各位に謝意を表する。

© The Chemical Society of Japan

フッ化物イオン電池に向けたインターカレーション型正極の研究

（トヨタ自動車(株)[1]・奈女大[2]・京大[3]）○三木秀教[1]、山本健太郎[2]、内本喜晴[3]
Development of intercalation type cathode active material for fluoride-ion batteries
([1]*Toyota Motor Corporation,* [2]*Nara Women's University,* [3]*Kyoto University*)
○Hidenori Miki[1], Kentaro Yamamoto[2], Yoshiharu Uchimoto[3]

All solid-state fluoride ion batteries are promising next-generation energy devices, as they can theoretically achieve high energy densities without dependent on lithium resources. However, the conventional cathode materials, using the conversion-like reaction between metal and metal fluoride, have issues with cyclability and rate performance. We focused on the idea that topotactic intercalation reactions of fluoride ions could be effective to improve the electrochemical properties. In this presentation, we will introduce a novel cathode material showing an electrochemical intercalation reaction. In addition, the development towards higher capacity materials will also be presented together with the charge-discharge mechanism.
Keywords ：Fluoride-ion batteries; Intercalation reaction; Anionic redox; Solid-State batteries

脱炭素化社会実現への世界的な動向を背景に、電気自動車への関心が高まっている。その急速な需要拡大に備えるためにも、更なる高性能蓄電池の研究が盛んに実施されている。一方で、リチウムやコバルトなど資源供給リスクへの対応も望まれる。

フッ化物イオンをキャリアイオンとするフッ化物イオン全固体電池は、リチウムやコバルトなどを使用せず、理論上高エネルギー密度電池を構成できるため次世代革新電池として期待される。しかしながら、従来検討されている電極材料では、金属/金属フッ化物のコンバージョン的な充放電反応を用いているため、①フッ化物イオンのバルク内拡散が遅い、②充放電中に大きな構造・体積変化を生じる、③電子伝導率の劇的な変化を生じるといった点が要因になり、サイクル特性やレート特性に大きな課題がある。我々はこれらの課題解決に向け、骨格構造を維持しながら充放電反応するインターカレーション型電極材料の採用が効果的であると考え、電極材料探索を実施してきた。本発表では、新たに見出した層状ペロブスカイト型正極材料について、推定する充放電メカニズムと共に紹介する。

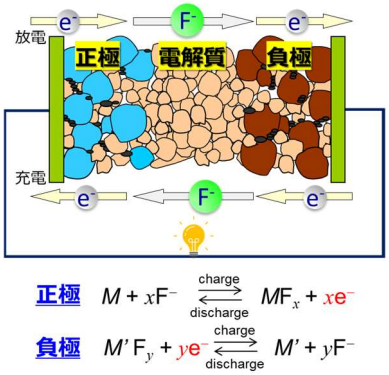


図 1. フッ化物電池の原理

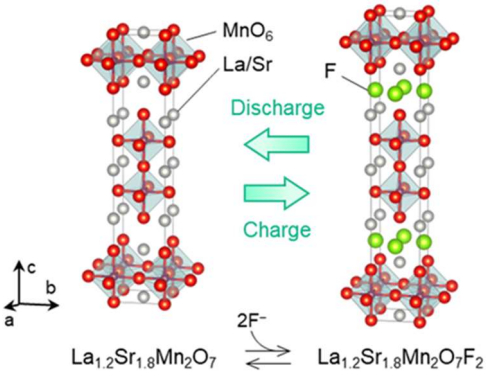


図 2. 層状ペロブスカイト型正極

© The Chemical Society of Japan

多価金属負極アニオン電池開発の現状

（千葉大院工）○津田 哲哉
The Present Situation of Multivalent Metal Anode Anion Secondary Battery Development
(*Graduate School of Science and Engineering, Chiba University*)
○Tetsuya Tsuda

The expectation from society towards secondary battery is increasing more and more, recent years, the development race is highly competitive. Most are dedicated to the development of next-generation high-performance secondary battery. However, a different type of secondary battery, which has a battery performance comparable to current Li-ion battery and consists of only common elements, is also an important research target. In this context, we are working on the application of ionic liquids (ILs) obtained by mixing commonly used metal chlorides and organic chloride salts to battery electrolytes. These ILs are composed of organic cations and metal chloride complex anions, and the metal deposition/stripping reactions proceed reversibly at the cathodic limit potential. For example, as to Al, a mixture of $AlCl_3$ and an organic salt such as 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[C_2mim]Cl$) is usually employed as an organic IL electrolyte. In the composition region where the molar fraction of $AlCl_3$ exceeds 50 mol%, complex anion species ($[Al_2Cl_7]^-$) involved in Al deposition/stripping reactions are formed (Fig. 1), and the electrochemical reaction (equation (1)) proceeds with a coulombic efficiency close to 100 %.[1)]

$$4[Al_2Cl_7]^- + 3e^- \rightleftharpoons Al + 7[AlCl_4]^- \qquad (1)$$

Similar results have been often obtained with ILs using other metal chloride salts,[2)] but considering the merits of metal anode, attractive targets are Al and Zn with low costs and large theoretical capacities. When $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ or $ZnCl_2$–$[C_2mim]Cl$ are selected as organic IL electrolytes, we can use the multivalent metal anode reactions of Al and Zn without difficulty. Now, finding cathodic reactions that can work in the IL electrolytes is the main subject in this research field.[3-7)] Since the ion species involved in the electrode reaction are only complex anions, these battery systems are often classified as multivalent metal anode anion batteries. In this presentation, I will introduce the present situation of R&D on inexpensive multivalent metal (Al and Zn) anode anion batteries.

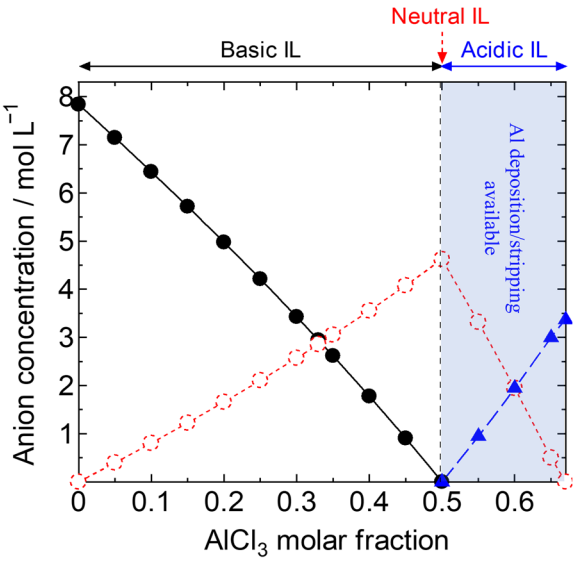


Fig. 1. Concentrations for anionic species (●: Cl^-, ○: $[AlCl_4]^-$, ▲: $[Al_2Cl_7]^-$) in the $AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ ionic liquid at different $AlCl_3$ molar fractions.

© The Chemical Society of Japan

Keywords: Multivalent Metal Anode; Aluminum; Zinc; Ionic Liquid; Secondary Battery

二次電池に対する社会からの期待は増大する一方であり、開発競争は年々激しさを増している。その多くは、次世代を担う超高性能二次電池に関するものであるが、現行の Li イオン二次電池に迫る性能を有する汎用元素のみで構成される二次電池の開発も重要な研究課題である。このような背景から、我々は汎用金属の塩化物塩と有機塩化物塩を混合することで得られるイオン液体の電池電解液への適用に取り組んでいる。このイオン液体は有機カチオンと金属塩化物錯アニオンから構成され、カソード限界電位において、金属の析出・溶解反応が可逆的に進行する。例えば、Al の場合、電解液には、$AlCl_3$ と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[C_2mim]Cl$)）などの有機塩を混合して得られる有機イオン液体を用いることが一般的である。$AlCl_3$ のモル分率が 50 mol%を超える組成域には、Al の析出・溶解反応に利用可能な錯アニオン種（$[Al_2Cl_7]^-$）が存在し（Fig. 1）、(1)式の電気化学反応が 100 %に近いクーロン効率で進行する [1]。

$$4[Al_2Cl_7]^- + 3e^- \rightleftharpoons Al + 7[AlCl_4]^- \qquad (1)$$

同様の結果が、他の金属塩化物塩を用いたイオン液体で得られることも多いが [2]、これを負極反応に利用したときに得られるメリットを考慮すると、その対象は安価で理論容量が大きな Al および Zn となる。$AlCl_3$–$[C_2mim]Cl$ や $ZnCl_2$–$[C_2mim]Cl$ を電解液に用いると、Al や Zn の金属負極反応が利用可能となるため、これらの電解液で使うことのできる正極反応の探索がこの分野での主たる検討課題である [3-7]。これらの電池系は電極反応に関与するイオン種が全て錯アニオンであることから、多価金属負極アニオン電池に分類される。本講演では、安価な多価金属（Al, Zn）負極を用いたアニオン電池の研究開発状況について概説する。

1) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017), and references therein.
2) T. Tsuda and C. L. Hussey, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, R. E. White and C. G. Vayenas, Eds., Vol. 45, Springer (New York, USA), pp. 63-174 (2009).
3) M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, and H. Dai, *Nature*, **520**, 324 (2015).
4) T. Gao, X. Li, X. Wang, J. Hu, F. Han, X. Fan, L. Suo, A. J. Pearse, S. B. Lee, G. W. Rubloff, K. J. Gaskell, M. Noked, and C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 9898 (2016).
5) H. Li, R. Meng, Y. Guo, B. Chen, Y. Jiao, C. Ye, Y. Long, A. Tadich, Q.-H. Yang, M. Jaroniec, and S.-Z. Qiao, *Nat. Commun.*, **12**, 5714 (2021).
6) T. Tsuda, Aluminum and Zinc Metal Anode Batteries, in: *Next Generation Batteries*, K. Kanamura, Ed., Springer (Switzerland), pp. 565-580 (2021).
7) T. Tsuda, J. Sasaki, Y. Uemura, T. Kojima, H. Senoh, and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **58**, 1518 (2022).

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

[K402-1pm] Smart Chemistry for Cutting-Edge Biopharmaceuticals

Chair, Symposium organizer: Atsushi Sugasaki, Shinzo Seko, Takeshi Nagasaki

Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-1pm-01] Current Status and Future Prospects of Medium-sized Peptide Drugs

○Yosuke Demizu[1] (1. National Institute of Health Sciences)

1:00 PM - 1:50 PM

[K402-1pm-02] Utilization of single-use technology in biopharmaceutical munufacturing

○Hiroyuki Matsuda[1] (1. FUJIMORI KOGYO Co., Ltd.)

1:50 PM - 2:20 PM

[1K40205-08-3add] Incubation Time

2:20 PM - 2:30 PM

[K402-1pm-03] Development of manufacturing technology for long-chain oligonucleotide drug substance

○Takashi HARA[1] (1. SUMITOMO CHEMICAL Co.,LTD.)

2:30 PM - 3:00 PM

[K402-1pm-04] Antibody design in the era of Alphafold2

○Daisuke Kuroda[1] (1. National Institute of Infectious Diseases)

3:00 PM - 3:30 PM

[1K40205-08-6add] Discussion

3:30 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

中分子ペプチド医薬品の現状と展望

（国立衛研 [1]）○出水 庸介 [1]
Current Status and Future Prospects of Medium-sized Peptide Drugs ([1]*National Institute of Health Sciences*) ○Yosuke Demizu[1]

Medium-sized peptide drugs are being developed around the world. To facilitate their practical application, well-controlled manufacturing methods and quality and safety evaluation methods based on the characteristics of these drugs should be established. However, developing such methods for novel peptide drugs is not easy with conventional technologies, and guidelines should be established to specify appropriate regulatory requirements.

In this presentation, the current status of quality and safety evaluation in the development of medium-sized molecular peptide drugs, points to be considered, and future issues will be introduced.

Keywords : Peptide; New Modality; Guideline

近年、様々な非天然型アミノ酸を含み、特異的な立体構造を形成する次世代型の中分子ペプチド医薬品の開発が国内外で活発化している。これらの中分子ペプチド医薬品は、従来の医薬品では達成できなかった治療効果が期待できること、化学合成による製造が可能であり製造コストの問題も回避できることから、ニューモダリティのひとつとして大いに期待されている。しかしながら一方で、中分子ペプチド医薬品の実用化には、高品質な製造法の開発や特性を踏まえた品質・安全性評価法の開発が必須であるが、従来技術では解決が難しく開発のボトルネックとなっていると共に、評価要件の明確化を始めとする規制環境の整備が課題となっている。

本講演では、中分子ペプチド医薬品開発における品質・安全性評価の現状、考慮すべきポイント、今後の課題等について紹介する [1)]。

1) 出水庸介、石井明子、医薬品開発における中分子領域（核酸医薬・ペプチド医薬品）における開発戦略、「ペプチド医薬品の品質に関するガイドラインおよび規制の現状」（情報機構）

© The Chemical Society of Japan

バイオ医薬品製造におけるシングルユース技術の活用

（藤森工業（株）先端医療事業推進部）○松田博行
Utilization of single-use technology in biopharmaceutical manufacturing (*FUJIMORI KOGYO CO., LTD.*) ○Hiroyuki Matsuda

Single-use products developed and used for the manufacturing process of antibody drugs, one of biopharmaceuticals. Single-use products are intended for one-time use, therefor wetted parts are basically made of plastics. Compared to stainless steel and glass products, plastic products have many advantages such as ease of molding and ease of disposal. On the other hand, plastics have disadvantages such as low durability and extractables. It is important to overcome these disadvantage use in pharmaceutical manufacturing process. So far, we have overcome the disadvantages of single-use products, made efforts to enable of their advantages, and are providing them as single-use products that can be used in antibody drug manufacturing.

Single-use products are often used not only to manufacture antibody drugs, but also to manufacture Covid-19 vaccines. As a result, single-use products are subject to unstable distribution. To solve this situation, we are strongly promoting the domestic production of single-use products and the materials that configure them. We also report on the use of single-use products in the manufacture of regenerative medicine and gene therapy drugs.

Keywords：Singe-use products, Antibody drug, Biopharmaceuticals, Domestic production.

バイオ医薬品の１つである抗体医薬品の製造プロセス用に、シングルユース製品が開発され、使用されてきている。シングルユース製品は、単回使用を目的として接液部分が基本的にプラスチックで構成されている。プラスチックは、ステンレスやガラスと比較して、成形が容易であることや廃棄が容易であるなどの多くのメリットを有している。一方、プラスチックは、耐久性が低いことや溶出物等のデメリットを有している。医薬品の製造プロセスでの使用において、これらのデメリットを克服することは重要である。これまでに我々は、シングルユース製品のデメリットを克服し、メリットを活かす取り組みを進め、抗体医薬品製造において使用可能なシングルユース製品として提供を行っている。

シングルユース製品は、抗体医薬品製造のみならず、新型コロナワクチン製造にも多く使用されている。そのため、シングルユース製品は不安定な流通となっている。この状況を解決するために、シングルユース製品およびそれらを構成する部素材の国産化を強力に進めている。また、再生医療等製品や遺伝子治療薬の製造におけるシングルユース製品の使用についても報告する。

© The Chemical Society of Japan

2:20 PM - 2:30 PM (Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402)

[1K40205-08-3add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

長鎖核酸医薬の製造技術開発

（住友化学株式会社[1]）○原 孝志[1]
Development of manufacturing technology for long-chain oligonucleotide drug substance
([1]*SUMITOMO CHEMICAL Co.,LTD.*) ○Takashi Hara[1]

Sumitomo Chemical has been focused on the production and process development of oligonucleotides as CDMO since 2013, and we have a lot of experience and solid track records in GMP production of RNA oligonucleotides so far. In recent years, the emergence of therapeutic genome editing has boosted the demand for over 100mer long-chain RNA oligonucleotides. In addition, the purity is important from the viewpoint of activity and toxicity even in longer oligonucleotides because these technologies have the possibility to directly rewrite genes. However, it is generally difficult to chemically synthesize such long oligonucleotides (>100mer) with high quality and high yield. Here, we have overcome by developing our own amidites, solid supports, and solid-phase synthesis methods for long RNA synthesis. In this presentation, I would like to explain how we made it possible to produce up to 200mer RNA oligonucleotides.

Keywords : Oligonucleic Acid Manufacturing, RNA Synthesis, Genome Editing, Active Pharmaceutical Ingredients.

住友化学は、2013 年に核酸医薬関連事業に参入して以来、オリゴ核酸の製造および製法開発に取り組んできた。当社は、特に長鎖 RNA の製造に注力しており、100mer RNA の GMP 製造実績を有する。一方、近年ゲノム編集医療に関する研究が急速に進み、100mer を大きく超えて、更に長い配列を持つ RNA の需要が高まっている。また、これらの技術は直接遺伝子を書き換える手法をとることが多く、活性や毒性の観点から、高品質であることが求められる。一般に、このような 100mer を超える長鎖核酸を化学合成、かつ高品質・高収率で得ることは難しいとされるが、我々は独自の RNA 合成用アミダイト、固相担体、固相合成法を開発し、それらを組み合わせることで達成した。

本発表では、化学合成を用いて 200mer までの高品質長鎖 RNA を作ることに成功した手法について紹介する。

© The Chemical Society of Japan

AlphaFold 時代の抗体分子設計

(国立感染研) ◯ 黒田 大祐

Antibody design in the era of AlphaFold

(National Institute of Infectious Diseases) ◯ Daisuke Kuroda

Keywords: Protein engineering; Antibody design; Molecular simulation; Machine learning

Computational technologies such as AlphaFold2 has great impacts on the process of drug discovery. In the molecular design of biotherapeutics, in addition to the conventional molecular simulations, machine learning based on high-throughput experimental data has become an active area of research. In light of this trend, we have been exploring the designability of antibodies on the basis of existing crystal structures. We have computationally designed several variants, which was followed by experimental characterizations by surface plasmon resonance, circular dichroism, differential scanning calorimetry, and by further molecular simulations and machine learning. In this talk, I will give an overview of the current status of computer-aided antibody design. Both successes and failures of the structure-based design are discussed.

AlphaFold2 をはじめとした計算・情報技術は創薬の過程に大きな影響を与えている。医薬品にはさまざまなモダリティが存在するが、中でも「抗体」は、標的抗原に対する高い結合親和性と特異性から、副作用の少ない分子標的薬として、創薬研究が進められている。昨今問題となっている、新型コロナウイルスに対しても、抗体医薬品の使用が既に始まっている。

抗体の分子設計では、抗体単独、あるいは抗体抗原複合体の立体構造を起点とすることで、計算・情報技術を用いた抗体の物性や機能の予測が可能となり、より高品質な抗体医薬の開発につながる。近年では、従来から用いられている分子シミュレーションに加え、ハイスループットな実験情報に基づく機械学習の利用が活発になっている。本講演では、こうした計算・情報技術を用いた抗体分子設計の研究例を通して、その現状を概観する。近年話題の AlphaFold2 と抗体研究との関わりについても述べる。

© The Chemical Society of Japan

3:30 PM - 3:35 PM (Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402)

[1K40205-08-6add] Discussion

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Chemo Informatics for Beginners

[K401-1vn] Chemo Informatics for Beginners

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Hironobu Iyama

Wed. Mar 22, 2023 4:10 PM - 5:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-1vn-01] Informatics x Robotics to Accelerate R&D

○Yusuke Tanabe[1] (1. Mitsubishi Chemical Corporation)

4:10 PM - 4:40 PM

[1K40106-07-2add] Incubation Time

4:40 PM - 4:50 PM

[K401-1vn-02] Digital R&D Strategy and Open Innovation in Sumitomo Chemical

○Shinya Nishino[1] (1. SUMITOMO CHEMICAL CO., Ltd.)

4:50 PM - 5:20 PM

[1K40106-07-4add] Incubation Time

5:20 PM - 5:30 PM

©The Chemical Society of Japan

インフォマティクス×ロボティクスによる研究開発の加速に向けた取組み

（三菱ケミカル株式会社[1]）○田邊 祐介[1]

Informatics x Robotics to Accelerate R&D

([1]*Mitsubishi Chemical Corporation*) ○Yusuke Tanabe[1]

Mitsubishi Chemical has constructed the new research building at the Science & Innovation Center, its R&D site in Aoba-ku, Yokohama, in 2022. In the new research building, automated experiment facilities and high-performance computers have been introduced to promote efforts to achieve faster and more efficient data generation than conventional manual experiments from both experimental and computational perspectives. In this presentation, after outlining research cases of automated and autonomous experiments in Japan and overseas, our efforts to accelerate research and development by integrating informatics and robotics in the company will be introduced.
Keywords : Materials informatics; Lab Automation; Autonomous Experiments; Robotics

三菱ケミカルは横浜市青葉区にある研究開発拠点 Science & Innovation Center に新研究棟を 2022 年に建設した。その新研究棟では、自動実験設備や高性能計算機を導入し、従来の手動実験等に比べてより早くより効率的にデータ生成する取り組みを実験・計算両面から進めている[1]。講演では、国内外の自動・自律実験に関する研究事例を概説した後、社内におけるインフォマティクス×ロボティクスを融合した研究開発加速に向けた取組みを紹介する。

【新研究棟外観】©GRAFILM

1) 「Science & Innovation Center 新研究棟を開設 ～持続的に社会に貢献しイノベーションを生み出し続ける研究開発拠点～」, 三菱ケミカルグループ, ニュースリリース, 2022 年 9 月 28 日 (https://www.mitsubishichem-hd.co.jp/news_release/01372.html)

© The Chemical Society of Japan

4:40 PM - 4:50 PM (Wed. Mar 22, 2023 4:10 PM - 5:40 PM K401)

[1K40106-07-2add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

住友化学におけるデジタル R&D 戦略とオープンイノベーションを通じた取り組み

（住友化学株式会社[1]）西野 信也[1]

Digital R&D Strategy and Open Innovation in Sumitomo Chemical

([1]*SUMITOMO CHEMICAL CO., Ltd.*) Shinya Nishino[1]

Digital Transformation (DX) is crucial to survive in the VUCA (Volatility, Uncertainty, Complexity, Ambiguity) Era, and materials Informatics (MI) actually accelerates R&D in material industry. In this talk, I will show the digital R&D strategy in SUMITOMO CHEMICAL, and the important role of open innovation in the strategy.

The strategy consists of three concepts of “Materials Big Data”, “Unique Algorithm”, and “Place MI in the Hands of You”. We have integrated open data generated by academia and consortium into in-house data to build materials big data. Furthermore, we investigate the new materials development approach that combines data science with computer science and high performance computing through Fugaku Project[1)].

Keywords : Materials Informatics, Data Science, Computer Science, High Performance Computing

変化が激しく予測が困難な VUCA 時代において、デジタルトランスフォーメーション（DX）による競争力強化は重要性を増してきている。そして、素材・材料産業においても、マテリアルズ・インフォマティクス（MI）による R&D の革新が進んでいる。本講演では、住友化学ではデジタル R&D をどのように進めているのかを紹介するとともに、その中でオープンイノベーションが大きな役割を担っていることを示す。

我々は、“材料系 BigData”、“ユニークな MI”、“誰でも MI”という３つの柱からなるデジタル R&D 戦略の下、様々な取り組みを進めている。データの観点からは、アカデミアやコンソーシアムにより整備されたオープンデータと社内の独自の材料データを組み合わせることにより、データのボリュームとバラエティの確保を進めている。また、「富岳」プロジェクトなどを通じ、「計算科学×データ科学×HPC」というコンセプトによる新たな材料研究開発のアプローチにも取り組んでおり、その事例を紹介する。

1) Innovative Materials Development with Computer Science, Data Science, and HPC, FUGAKU HYAKKEI, HPCI magazine Vol. 4 (https://fugaku100kei.jp/mag/04/)

© The Chemical Society of Japan

5:20 PM - 5:30 PM (Wed. Mar 22, 2023 4:10 PM - 5:40 PM K401)

[1K40106-07-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

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

[K402-2am] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2am-01] Recent Trends in Chemistry and Functional Development of PCP/MOFs

○KITAGAWA Susumu[1] (1. Kyoto University)

9:05 AM - 10:05 AM

[K402-2am-02] New aspects in 2D-PCPs/MOFs/COFs

○Ryota Sakamoto[1] (1. Tohoku University)

10:10 AM - 10:40 AM

[K402-2am-03] Fabrication of soft materials based on PCP/MOF

○Furukawa Shuhei[1] (1. Kyoto Univ)

10:40 AM - 11:10 AM

[K402-2am-04] Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets

○Masaru Kubo[1] (1. Hiroshima University)

11:10 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

PCP/MOF 材料の化学と機能開拓の最新動向

（京大高等研究院 iCeMS）○北川　進
Recent Trends in Chemistry and Functional Development of PCP/MOFs
(iCeMS, Institute for Advanced Study, *Kyoto University*)○Susumu Kitagawa

The current status and prospects of the chemistry and applications of 2nd to 4th generation-type MOFs are discussed. The 3rd generation MOFs (Flexible MOFs) are flexible porous frameworks that respond reversibly to external stimuli. Flexible MOFs have great potential as new porous materials with high selectivity, efficient storage, catalytic, sensing, and actuator functions in addition to conventional storage. The 4th generation MOFs with “HAD” attributes are rapidly developing and discussed, including their prospects. Details are quickly growing and are discussed, including their prospects.
Keywords: Porous Coordination Polymer, Metal-Organic Framework, Storage, Separation, Sensing

1990 年代後半まで合成された、金属イオンと有機分子よりなる配位結合ネットワーク化合物は、ゲストなしでは構造の崩壊が生じた（第１世代）。一方、多孔質構造を維持する安定で強固な骨格を有している第２世代化合物は、PCP/MOF と呼ばれ、吸着剤として使用することができ、活性炭やゼオライトに対比して考えられている（本文ではMOFとして紹介する）。以来、多様なMOF構造が合成され（７万種に及んでいる）。この研究は3つの特徴(空間構造、多孔質表面積、空隙率)に注目して開発されてきた。例えば 7000 m^2/gを超える表面積をもつ高い空隙率の軽いMOFがある。このような従来の材料に比べて優れた特徴を持つことから、MOF は驚きをもって迎えられた。以来、実用化に向けて、MOF に関する研究の知見が加速度的に蓄積されてきた。第３世代MOF(Flexible MOFまたはSoft porous crystal)[1,2]は、柔軟性のある多孔質フレームワークであり、外部からの刺激に可逆的に応答する。化学的な刺激だけでなく、物理的な刺激も含めて第２世代のMOFとは異なる。Flexible MOFは、通常の貯蔵以外にも、極めて高い選択性、高効率貯蔵、触媒機能、センシング機能、アクチュエーター機能を有する分離材料として大きな可能性を秘めている。本発表では第２～３世代MOFの化学と応用、この後の第４世代MOFを紹介し将来展望も含めて述べる[3-6]。

1) S.Horike and S.Kitasgawa, *Nature Chemistry*, **2009**,1,695.　Soft Porous Crystal
2) N.Hosono, S.Kitagawa, et al.,Angew. Chem.Int. Ed., 2020, 59, 15325. Review article for dynamic MOF
3)S.Kitagawa, Angew.Chem.Int.Ed., 2015, 54,10687. Editorial for 3rd and 4th generation
4)S.Kitagawa, Acc.Chem.Res., 2017,50,514. Commentary for 4th generation
5) S.Horike, S.Kitagawa, et al.,Angew. Chem.Int. Ed., 2020, 59, 6652. Review article for melting MOF
6) S.Horike and S.Kitagawa, *Nature Materials,* **2022**,21,983. Development of Porous Materials and their

© The Chemical Society of Japan

future prospect

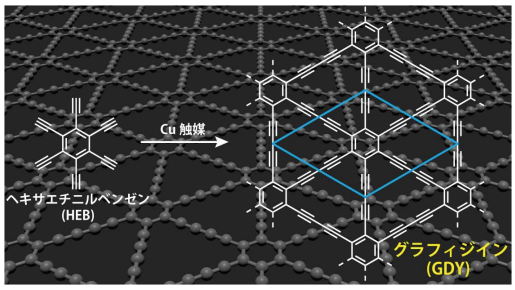
© The Chemical Society of Japan

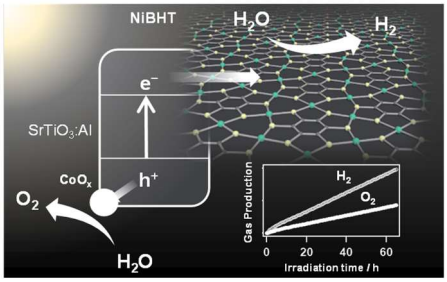
二次元 PCPs/MOFs/COFs の新展開

（東北大院理）○坂本 良太[1]
New aspects in 2D-PCPs/MOFs/COFs ([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○ Ryota Sakamoto[1]

Nanosheets, two-dimensional materials whose ultimate thickness reaches monatomic layers, are attracting attention as novel nanomaterials, and electronics, spintronics, and photonics using nanosheets as active materials are being vigorously studied to bring about breakthroughs. Currently, the mainstream nanosheets are inorganic nanosheets represented by graphene and transition metal dichalcogenides. The rise of inorganic nanosheets has also accelerated research on their counterparts, molecular nanosheets, which include organic constituents. Among PCPs, MOFs, and COFs, those with two-dimensional structures are a kind of molecular nanosheets, and their research is being promoted from both basic and applied aspects, including their stacked form. In this presentation, the speaker will discuss two-dimensional PCPs, MOFs, and COFs, focusing on the speaker's research results.
Keywords : 2D Material; Nanosheet; PCP; MOF; COF

究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が新規ナノ材料として注目を集めており、ナノシートを活物質とするエレクトロニクス・スピントロニクス・フォトニクスがブレイクスルーをもたらすべく精力的に研究されている。現在主流のナノシートは、グラフェンや遷移金属ジカルコゲニドに代表される無機ナノシートである。無機ナノシートの隆盛は、有機分子を含むカウンターパートである分子性ナノシートの研究も加速している。PCPs/MOFs/COFs のうち、二次元構造を有する物質群は分子性ナノシートの一種であり、その積層体も含め基礎応用の両面から研究が推進されている。本講演では、演者の研究成果を中心に、二次元 PCPs/MOFs/COFs について言及する[1-5]。





1) J. Guan et al. *ACS Catal.* **2022**, 12, 38812. 2) J. Komeda et al. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3677. 3) T. G. Do et al. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9159. 4) T. Pal et al. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5218. 5) R. Matsuoka et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 2730. 6) R. Sakamoto et al. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 22189. 7) T. Nomura et al. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 054204. 8) X. Sun et al. *Chem. Sci.* **2017**, *8,* 8078. 9) A. Rapakousiou et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8443. 10) T. Tsukamoto et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5359. 11) R. Matsuoka et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3145. 12) R. Sakamoto et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3526. 13) R. Sakamoto et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6713. 14) K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4681. 15) T. Kambe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462.

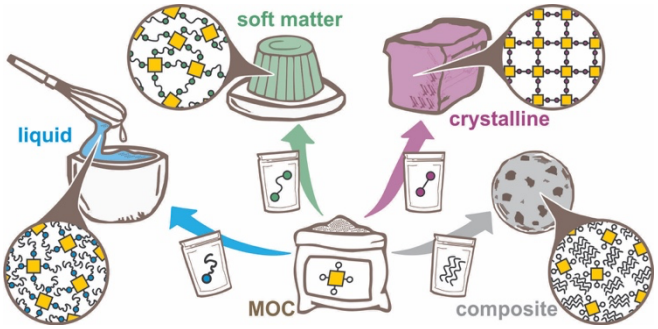
© The Chemical Society of Japan

PCP/MOF のソフトマテリアル化

（京大 iCeMS[1]）○古川 修平[1]
Fabrication of soft materials based on PCP/MOF ([1]*Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University*) ○Shuhei Furukawa[1]

Designed porosity in coordination materials such as PCP/MOF relies on highly ordered crystalline networks, which provide stability upon solvent removal. However, the requirement for crystallinity often impedes control of higher degrees of morphological versatility or materials processing. A recent trend in the field is to explore an opportunity to design materials with less ordered, more defects and softer materials. Escaping from the ordered crystalline states gives us a practical benefit, such as the processability of multifunctionality and a challenge to understand a fundamental structure-property relationship. This is because it is more difficult to determine the structure of less ordered or amorphous materials. In this talk, I summarize the recent development of porous soft materials based on PCP/MOF or related materials based on metal-organic polyhedra (MOP) and discuss a new application opportunity and fundamental challenge.
Keywords: Porous Materials, PCP/MOF, Soft Materials, Gels, Liquids

PCP/MOF は、一般的に結晶性である。結晶性であることは、(1) 溶媒除去時に材料内に安定に真空（Permanent porosity）をもたらすのみならず (2) X 線回折を用いた構造同定が容易であることから、この分野が爆発的に発展した大きな理由の一つであるといえる。一方で、実際の応用を踏まえると、結晶性であることは最終的な材料形態の多様性をできないことから、デザインされた分子空間を維持したままソフトマテリアル化するという研究が、現在本研究分野における世界のトレンドの一つになっている。結晶性からの脱却は新しい材料設計や機能発現を与える一方で、その構造解析が困難になることから、基礎的な構造—機能相関を明らかにすることそのものが挑戦的な課題となる。本講演では、PCP/MOF のソフトマテリアル化に関して本研究分野の世界的トレンドを概観し、ポーラス液体、ポーラスゲルといった新しい材料を紹介する。特に、講演者が精力的に研究を行っている、金属錯体多面体（MOP）を用いた PCP/MOF 様の材料開発に関しても言及する(1)。



1) Assembling metal-organic cages as porous materials. E. Sánchez-González, M. Y. Tsang, J. Troyano, G. A. Craig, S. Furukawa. *Chem. Soc. Rev*. **2022**, *51*, 4876-4889.

© The Chemical Society of Japan

噴霧液滴を利用した PCP/MOF の連続合成および形態制御

（広大院先進理工）○久保　優
Continuous synthesis and morphology control of PCP/MOF utilizing spraying droplets (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)
○Masaru Kubo

Scaled production and morphology control of PCP/MOF are key issues to utilize its excellent porous characteristics for various applications. We have developed new spray synthesis process for a continuous production and morphology control of PCP/MOF. In this method, spraying a precursor solution and subsequent heating allows to crystalize PCP/MOF crystals in the sprayed droplets with solvent evaporation in less than one second. We continuously synthesized HKUST-1 with a space-time yield up to 45.7 kg/m^3/day and a BET surface area up to 1832 m^2/g. This method allowed to combine HKUST-1 with functional nanoparticles by simply adding the nanoparticles into the solution. Magnetic Fe_3O_4 and catalytic Pd nanoparticles were incorporated into HKUST-1. Furthermore, the spray synthesis method could be applied to fabricate PCP/MOF film. By spraying the solution onto heated substrates, continuous HKUST-1 films were obtained in less than 3 min. This method enables to fabricate HKUST-1 films on various substrate.
Keywords : Spray-drying; Aerosol-assisted synthesis; HKUST-1; Nanocomposite; Film formation

PCP/MOF はその均一な細孔径、高い比表面積から、吸着・分離・触媒などの様々な応用が期待される多孔質材料である。PCP/MOF が開発されてから数多くの結晶構造や応用が開発されているが、実用化の例はほとんどない。今後 PCP/MOF を社会実装するためには、より効率的な生産方法、特に連続的な PCP/MOF の合成プロセスを開発することが求められている。また機能性付与のためのナノ粒子との複合化や、薄膜など様々な形態制御技術も今後の PCP/MOF の活用のためには必要である。

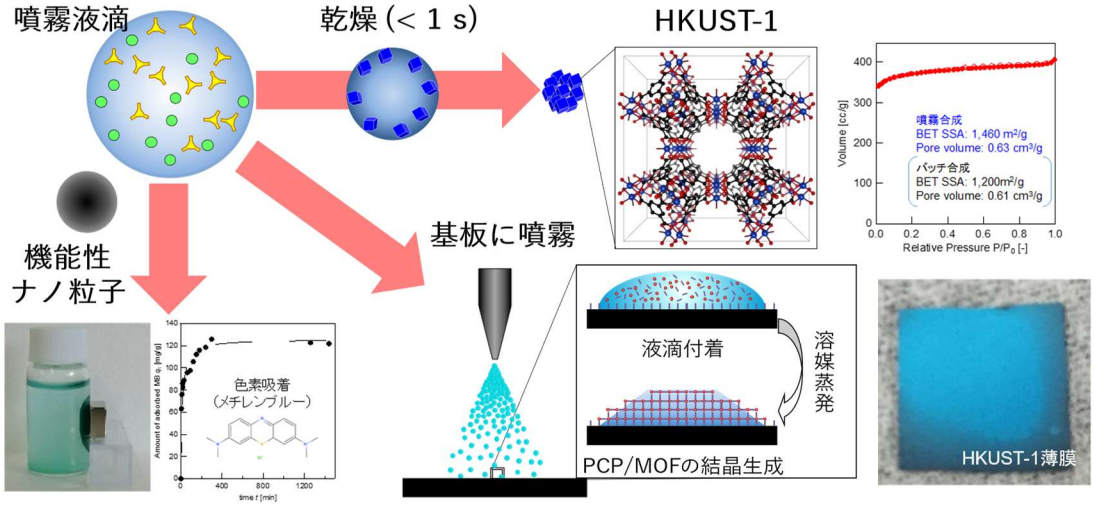
我々の研究グループでは原料溶液を噴霧して液滴とした後に加熱することで PCP/MOF を連続合成する噴霧合成法を開発した [1)]。このプロセスは蒸発誘起自己集合を利用したものであり、液滴から溶媒が蒸発することで濃度が急上昇し、液滴表面で 1 秒以下という非常に短時間で PCP/MOF ナノ粒子が形成される。このプロセスにより HKUST-1 を最大 45.7 kg/m^3/day の空時収量で連続合成することに成功した [2)]。また得られた HKUST-1 の BET 表面積は最大 1832 m^2/g となり、従来法と同等の細孔特性を示した。

噴霧合成法は、多くの工業プロセスにおいて粉体形成プロセスとして活用されている粒子を含む液を液滴として噴霧後に乾燥することで微粒子を形成する噴霧乾燥法から着想した手法である。そのため機能性ナノ粒子を原料溶液に加えることで、ナノ粒子量を制御したナノ粒子複合 PCP/MOF を容易に合成することが可能である。これまでに磁性ナノ粒子や触媒ナノ粒子、さらに複数種類のナノ粒子と HKUST-1 の複合を実証した。磁性ナノ粒子である Fe_3O_4 ナノ粒子との複合 HKUST-1 は、液中の色素を吸着除去し、その後外部磁場で回収可能な吸着剤としての応用が可能である [3)]。また触媒となる Pd ナノ粒子を複合することにより単一ナノ粒子よりも高い触媒活性を

© The Chemical Society of Japan

示すことを明らかにした [4]。

さらに噴霧合成法の短時間での結晶生成を活用し、加熱した基板上に液滴を連続的に付着させることで PCP/MOF の薄膜作製を行った [5]。この方法により、HKUST-1 薄膜をシリコンやガラス、ろ紙、多孔質アルミナなど様々な基材上に 3 分以下という短時間で作製できることを明らかにした。さらに繊維状物質であるカーボンナノチューブを噴霧溶液に添加することで、HKUST-1 粒子同士が架橋された自立膜の作製にも成功した。



1) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**, *245*, 126. 2) M. Kubo et al., *Adv. Powder Technol.*, **2021**, 32, 2370. 3) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.,* **2019,** *280*, 227. 4) M. Kubo *et al*., *Adv. Powder Technol.,* **2022**, *33*, 103701. 5) M. Kubo et al., *Microporous Mesoporous Mater.,* **2021**, 312, 110771.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2am] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Nobuyuki Zettsu, Tadashi Taniguchi

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2am-01] Recent development of the atom-resolved electron microscopy

○Yuichi Ikuhara[1,2,3] （1. University of Tokyo, 2. Japan Fine Ceramics Center, 3. Tohoku University ）

9:05 AM - 9:50 AM

[K401-2am-02] Applications of material development using Computing as a Service with Digital Annealer, HPC and AI

○Hdeyuki Jippo[1] （1. Fujitsu Limited）

9:50 AM - 10:20 AM

[2K40101-04-4add] Incubation Time

10:20 AM - 10:30 AM

[K401-2am-03] Data-Driven Discovery for Organic-Inorganic Hybrid Materials.

○Tomoyasu Yokoyama[1] （1. Panasonic Holdings Corporation）

10:30 AM - 11:00 AM

[K401-2am-04] Application of informatics methods to material science

○Yuta Tsuji[1] （1. Kyushu University）

11:00 AM - 11:30 AM

[2K40101-04-7add] Incubation Time

11:30 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

原子分解能電子顕微鏡法の新展開

（東大総合[1]・JFCC[2]・東北大 AIMR[3]）○幾原 雄一[1,2,3]
New Development of Atomic Resolution Electron Microscopy and Its Application ([1]*Insititute of Engineering Innovation, University of Tokyo*, [2]*Nanostrucures Lab., Japan Fine Ceramics Center,* [3]*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*) ○Yuichi Ikuhara,[1,2,3]

With the development of scanning transmission electron microscopy (STEM) using aberration correction, the atomic structures of interfaces in materials, and even individual single-atom columns, can be identified not only by their positions, but also by local composition and electronic states. In this presentation, we apply this new method to the observation and analysis of grain boundaries and interfaces of various ceramic materials, and introduce the essential understanding of the material design guidelines and the mechanism of functional properties.
Keywords : Aberration corrector, STEM, Grain boundary, Segregation, Dislocation

収差補正を用いた走査透過電子顕微鏡法(STEM)の登場により、材料中の界面の原子構造、さらには単原子カラム一個一個について、その位置や元素の識別のみならず、局所的な組成や電子状態の解析までもが可能となっている。また、電子顕微鏡内での精密応力印可や電子ビームの制御により、材料の破壊・変形や拡散などの動的な現象を高分解能で直接観察することも可能になってきている。たとえば、セラミック材料に種々のドーパントを微量添加するとその機械的特性や電気的特性が大きく変化するが、その原因や特性変化のメカニズムは不明であった。そこで我々は、収差補正STEM法をセラミックス界面の観察に適用し、ドーパントの偏析サイトを明らかにするとともに、原子分解能 EDS や EELS を併用して、偏析元素種の特定やその電子状態を計測することに成功している。これらの結果を、第一原理計算の結果と比較することで、ドーパントのメカニズムを解明することが可能となる。一方、材料の信頼性、寿命特性などを定量的に把握するためには、材料の破壊や変形の素過程を本質的に理解する必要がある。そこで、(S)TEM 内でのその場（*in-situ*）観察・評価技術が破壊および変形の素過程の観察に有用となる。我々は、TEM 内に高精度のナノインデンテーションを組み込みこむことで、転位運動の素過程、転位と粒界との相互作用、亀裂先端からの転位放出、粒界移動の素過程、双晶転位の運動など、これまでブラックボックスであった素過程を明らかにしてきた。本講演では、上述した収差補正 STEM 法を駆使し、これまでブラックボックスであった種々の材料現象の解明に取り組んできた結果について述べるとともに、MEMS 技術を導入した TEM ホルダーの開発と破壊・変形過程の原子レベル直接観察結果についても合わせて紹介する。

© The Chemical Society of Japan

デジタルアニーラ×HPC×AI で実現する Computing as a Service (CaaS) 材料開発応用

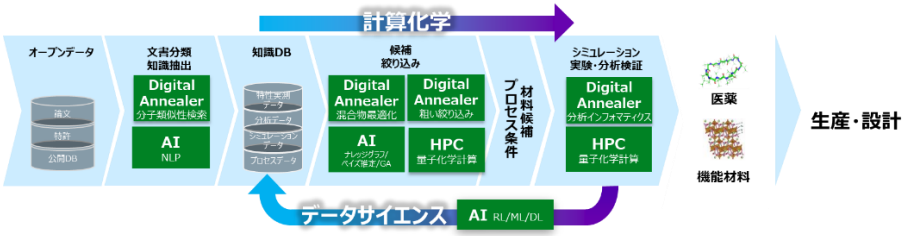
（富士通[1]）○實宝 秀幸[1]
Use cases of material development using Computing as a Service with Digital Annealer, HPC and AI ([1]*Uvance Core Technology Unit, FUJITSU Limited*) ○Hideyuki Jippo[1]

Use cases of material development application by Fujitsu Computing as a Service (CaaS) are introduced. CaaS consists of Digital Annealer × HPC × AI. In this presentation, we will introduce efforts that can be developed from R&D to mass production, such as material optimization for molecular and mixture design, feature extraction from measured spectra and images, fusion of material search and product design, and yield improvement through the control of material property variation.

In the material optimization, the stable structure of the molecule was able to be searched in high speed and precision by the fusion of Digital Annealer and HPC. In addition, it has become possible to design mixtures in response to data shortage problems. In the feature extraction, a regularization technique was developed to extract minute differences in measurement spectra such as X-ray and IR. As a technology to eliminate bottlenecks in design and mass production, we developed a combination technology of mixture design and CAE, and a robust optimization technology considering manufacturing variations.
Keywords : Molecular Design; Mixture Design; Feature Extraction; Robust Optimization

富士通が提唱する Computing as a Service (CaaS)による材料開発応用事例を紹介する。CaaS はデジタルアニーラ×HPC×AI で構成される。本講演では、分子設計や混合物設計などの材料最適化、計測データや画像データからの特徴量抽出、材料探索と製品設計の融合、材料特性ばらつき制御による歩留まり改善など、研究開発から量産まで支援する取り組みを紹介する。

材料最適化では、デジタルアニーラによる粗視的探索と HPC による微視的探索を融合して、高速かつ精密に分子の安定構造を探索できた。また、実際の開発現場で頻出のデータ不足問題に対応した混合物設計が可能となった。特徴量抽出では、X 線や IR などの計測スペクトルにおいて、材料や製造条件に起因する微小な差異を抽出する正則化技術を開発した。設計や量産現場で発生するボトルネックを材料の観点で解消する技術として、混合物設計と CAE の連成技術、および製造ばらつきを考慮したロバスト最適化技術を開発した。本講演では事例を中心に紹介する。



© The Chemical Society of Japan

10:20 AM - 10:30 AM (Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[2K40101-04-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

有機－無機ハイブリッド材料におけるデータ駆動型探索技術の確立

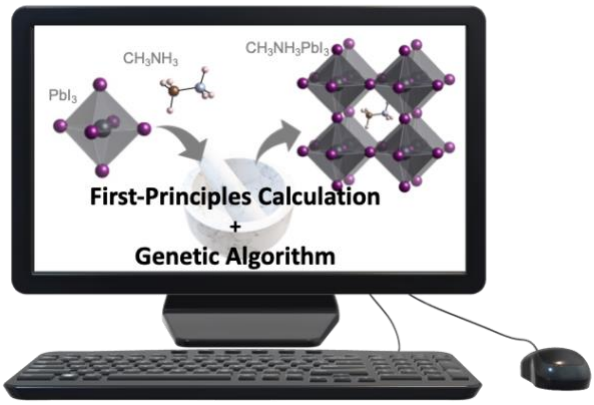
（パナソニック ホールディングス株式会社[1]）○横山智康[1]
Data-Driven Discovery for Organic-Inorganic Hybrid Materials ([1] *Technology Division, Panasonic Holdings Corporation*) ○Tomoyasu Yokoyama[1]

Organic-inorganic hybrid materials (OIHMs) have been attracting attention, especially for perovskite solar cells. Because of the huge number of combinations of organic molecules and inorganic elements, a data-driven approach is expected to greatly improve the efficiency of material exploration for OIHMs. However, when searching for unknown OIHMs without experimental data, there are two challenges: predicting crystal structure and predicting material properties for OIHMs.

We have solved the former challenge by combining genetic algorithms and DFT calculations[1)] and the latter by applying the DFT/3D-RISM method[2)], which is used for solid-liquid interface simulations. The two new schemes make it possible to predict realistic structures and properties of OIHMs without experimental data with significantly reduced computational costs.
Keywords： materials informatics; first-principles calculations; data-driven science; organic-inorganic hybrid materials; perovskite solar cells

近年、有機材料と無機材料を融合した「有機－無機ハイブリッド材料」が、これまでにない高機能な物性を発現するとして、ペロブスカイト太陽電池を中心に注目を集めている。このような有機－無機ハイブリッド材料は有機分子と無機元素の膨大な組み合わせが存在し，従来の材料開発では最適材料を見出すのが困難であるため、データ駆動型探索による効率化が大いに期待されている。しかし、実験データなしに未知の有機－無機ハイブリッド材料を探索する場合、「構造予測」と「物性予測」という二つの課題があった。

我々は一つ目の「構造予測」の課題に対し、遺伝的アルゴリズムと DFT 計算を組み合わせた手法[1)]を、二つ目の「物性予測」の課題に対し、固液界面の計算で使用される DFT/3D-RISM 法[2)]を、それぞれ適用することでこれらの課題を解決した。本講演では、その詳細を紹介するとともに、今後の展望について述べる。



1) T. Yokoyama, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 2023.
2) T. Yokoyama, *et al. J. Phys. Chem. C* **2021**, 45, 31.

© The Chemical Society of Japan

情報科学的手法の物質科学への応用

（九大総理工）辻 雄太
Application of Informatics Methods to Material Science (*Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Yuta Tsuji

Trial-and-error experimental methods based on experience and intuition have played a central role in materials development in the chemical field. It has taken a long time and at great cost to discover new materials and put them into practical use. Recently, Materials Informatics, a data-driven science that derives desired structures and candidate materials based on accumulated data and information, has become increasingly important. In this talk, the speaker will introduce topics related to the application of informatics methods to materials science, which he has been working on. Particularly, some of his research results will be introduced, focusing on the search for functional materials by swarm intelligence and the application of graph theory to materials science.
Keywords : Information Science; Mathematical Science; Computational Science; Mathematical Chemistry

化学分野の材料開発では、経験と勘に基づく試行錯誤の実験手法が中心的な役割を担ってきた。新しい材料を発見し、実用化するためには、長い時間と多大なコストが必要であった。最近では、蓄積されたデータや情報をもとに、目的の構造や材料候補を導き出すデータ駆動型の科学マテリアルズ・インフォマティクスの重要性が高まっている。本講演では、講演者がこれまで取り組んできた情報科学的手法の物質科学への応用に関する話題を紹介する。特に、群知能による機能性物質材料探索およびグラフ理論の物質科学への応用に焦点を当て、研究成果の一部を紹介する。

本講演の前半では、群知能の一種である粒子群最適化法と密度汎関数計算を用いた手法によるナノクラスター触媒の探索についての研究の成果を紹介する[1)]。メタンの直接変換のための触媒として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn のナノクラスターに着目し、それらの金属ナノクラスターが吸着種として安定化する C_1 フラグメント（CH_4、CH_3、CH_2、CH、C）の種類が、金属種によってどのように変化するかを網羅的に検討した結果を紹介する。

本講演の後半では、グラフ理論の物質科学への応用について紹介する[2)]。点とそれを結ぶ線で表される物体をグラフと呼び、グラフの性質を解析する数学の一分野がグラフ理論である。グラフは、道路や電気回路などにも見られ、その応用範囲は広い。物質も原子と結合からなるグラフとみなせるので、グラフ理論の対象である。本講演では、グラフ理論の概念である中心性をキーワードとして、分子軌道理論とグラフ理論の橋渡しをする。さらに、それらの関係性を利用することで、物性予測、特に金属クラスターの束縛エネルギー（結合エネルギー）の予測が可能であることを示す。

1) Hori, M.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14004-14015.
2) Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *ACS Omega* **2021**, *6*, 1339-1351.

© The Chemical Society of Japan

11:30 AM - 11:40 AM (Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K401)

[2K40101-04-7add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2am] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2am-01] Tin perovskite solar cells-Current status and future directions-
○Shuzi Hayase Hayase[1] (1. The University of Elector-Communications)
9:10 AM - 10:00 AM

[2K40501-04-3add] Incubation Time
10:00 AM - 10:10 AM

[K405-2am-02] Efforts to enhance the photovoltage of perovskite photovoltaic devices and development of flexible modules
○Tsutomu Miyasaka[1] (1. Toin University of Yokohama)
10:10 AM - 10:40 AM

[K405-2am-03] Solar cells with wide wavelength sensitivity using colloidal nanocrystals
○Takaya Kubo[1], Wang Haibin[1], Hiroshi Segawa[1] (1. The University of Tokyo)
10:40 AM - 11:10 AM

[K405-2am-04] The future of electric based vehicles opened up by vehicle-integrated photovoltaic modules
○Taizo Masuda[1] (1. Toyota Motor corporation)
11:10 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

錫系ペロブスカイト太陽電池の現状と将来展望

（電通大）早瀬修二

Tin perovskite solar cells-Current status and future directions-

(Info Powered Energy System Research Center, The University of Electro-Communications)
Shuzi Hayase

The efficiency of the lead halide perovskite solar cells (Pb-PVK PV) reached 25.7%. Tin based halide perovskite solar cells (Sn based PVK PV) follows the Pb-PVK PV. The Sn based PVK PV includes tin halide perovskite solar cells (Sn-PVK PV) and tin lead alloyed perovskite solar cells (SnPb-PVK PV). The former and the latter are expected as Pb-free PVK PVs and bottom cells with narrow bandgap for all perovskite tandem solar cells. The bandgap of the Sn based PVK PV is between 1.2 eV and 1.4 eV, which gives theoretical efficiency (Shockley-Queisser limit) higher than 1.5-1.7 eV of the Pb-PVK PV. However, the efficiency is not as high as that of the Pb-PVK PV because of the higher defect densities in the lattice and the grain boundary, and the band energy level mismatching. These efficiencies have been improved by solving these issues. The efficiency of Sn PVK PV and SnPb PVK PV is now 13-14 %, and 23-14%, respectively. How to enhance these efficiencies including our approaches are reviewed and the future direction is discussed.

Keywords : Perovskite solar cell; Pb free: Tin lead halide perovskite; Tandem; Narrow bandgap

１．はじめに：ハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池(Pb-PVK PV)の効率は 25.7%に達し、セル面積は大きく異なるが単結晶シリコン太陽電池の効率(26.7%)に肉薄している[1]。現在大面積化、高耐久性化に向けたモジュール作製研究が盛んになっている。Pb-PVK PV を追って、ハロゲン化錫系ペロブスカイト太陽電池(Sn based PVK PV)の基礎研究が注目されている。Pb based PVK PV の中でハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池(Sn-PVK PV)とハロゲン化錫鉛アロイ化ペロブスカイト太陽電池(SnPb-PVK PV)の研究が進んでおり、前者は鉛を含まない太陽電池(Pb free PVK PV)として、後者は全ペロブスカイトタンデム太陽電池の狭バンドギャップボトム層として期待されている。また Sn based PVK PV のバンドギャップは 1.2-1.4 eV と Pb-PVK PV のバンドギャップ(1.5-1.7 eV)よりも狭バンドギャップであり Schockley-Queisser(SQ) limit から推定される理論効率は前者のほうが高い。しかし Sn based PVK PV の格子欠陥密度は Pb-PVK PV よりも高く、効率は後者に比較し劣っていた。欠陥密度を低下させることなどにより、効率は向上してきている。どのように効率向上がなされてきたかを我々の研究結果も含めレビューし、今後の研究動向を議論したい。

２．Sn-PVK PV, SnPb-PVK PV 効率向上へのアプローチ：一般に高効率ペロブスカイト太陽電池が実現される主な因子を Figure 1 にまとめて示す。伝導体準位①、およ

© The Chemical Society of Japan

び価電子帯準位②は HTL, PVK, ETL の順に深くなること、フェルミレベル③は HTL, PVK, ETL の順に浅くなること、価電子帯準位のバンドオフセット④、伝導帯準位のオフセット⑤が小さいこと、電荷トラップ⑥となる結晶欠陥（格子、粒界、ヘテロ界面）密度が小さいこと、またそれらが深い電荷トラップを形成しないこと、などがあげられる。結晶欠陥にはイオン欠損、置換、格子間挿入、および Sn^{2+} が酸化されて生じる Sn^{4+} がある。これらの効率向上を阻害する因子を取り除くことにより Figure 2 に示すように Sn-PVK, SnPb-PVK PV の効率が段階的に向上し、現在、前者で 14-15%、後者で 23-24% の効率が報告されている [2]。講演では新しい SnOx ホール輸送層の研究 [3]など我々の研究例を含めて効率向上因子を議論する。

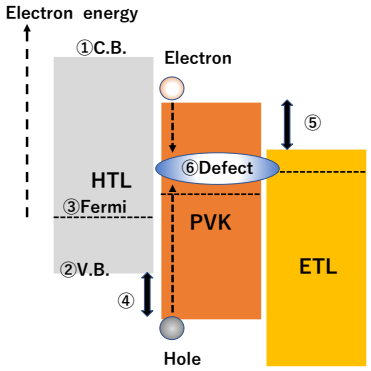


Fig. 1. Items for high efficiency-PVK PV

SQ limit を超える 35%の効率を目指してペロブスカイトタンデム太陽電池が盛んに研究されている。Pb-PVK PV/Si PV からなるタンデム太陽電池で単層 Si PV の効率(26.7%)をはるかに超える 31.25%の効率が報告されている [1]。一方、フレキシブルタンデム太陽電池作製が可能な全ペロブスカイト太陽電池(Pb-PVK PV/SnPb-PVK PV)からなる太陽電池が研究され、28.0%と単層 Pb-PVK PV の効率 25.7%を凌駕する効率が報告されている。さらなる高効率化には 1.7-1.8 eV の Pb-PVK PV の高効率化、SnPb-PVK PV の狭バンドギャップ化と高効率化が必要である。本文では触れなかったが、耐久性向上に対する研究も進んでおり講演で紹介したい。

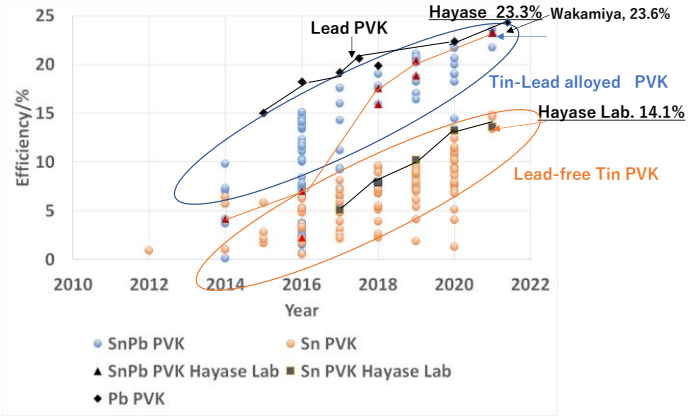


Fig.2. Efficiency progress of Sn-PVK PV and SnPb-PVK PV[2,3)]

1) Martin Green, Ewan Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Kopidakis, Xiaojing Hao, *Prog Photovolt Res Appl*, **2022**, *30*, 687-701. Efficiency Table 60.
2) Hayase, Shuzi, Sn-based Halide Perovskite Solar Cells, **Chapter 10**, 293-319, *2021*, *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics*, Edited by Miyasaka, T., Eiley-VCH. 10.1002/9783527826391.ch10.
3) Wang Liang, Chen Mengmeng, Yang Shuzhang, Uezono Namiki, Miao Qingqing, Kapil Gaurav, Baranwal Ajay, Sanehira Yoshitaka, Wang Dandan, Liu Dong, Ma Tingli, Ozawa Kenichi, Sakurai Takeaki, Zhang Zheng, Shen Qing, Hayase Shuzi, *ACS Energy Letters*, **2022**, *7*, 3703-3708.

© The Chemical Society of Japan

10:00 AM - 10:10 AM (Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K405)

[2K40501-04-3add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

ペロブスカイト光電変換素子の高電圧化とフレキシブルモジュール開発の取り組み

（桐蔭横浜大）宮坂　力

Efforts to enhance the photovoltage of perovskite photovoltaic devices and development of flexible modules

(*Toin University of Yokohama*) ○Tsutomu Miyasaka

Power conversion efficiency of perovskite photovoltaic (PV) cells has been supported by their high open-circuit voltages (Voc). Mixed cation Cs-FA-MAPb(I,Br)$_3$ perovskite cells (bandgap 1.51eV) yield Voc close to 1.2V [1] and all inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite (bandgap 1.9eV) achieves Voc up to 1.42 V [2]. The latter works with 1.1V Voc even under week indoor illumination (200 lx) with power conversion efficiency (PCE) >34% [3]. High voltage output performance is essential for implementing perovskite-based IoT power sources and lightweight flexible modules of photovoltaic device are sought for IoT applications [4,5]. Recent progresses in developing high Voc devices and flexible modules will be summarized.

Keywords : Perovskite; Photovoltaics; Solar cell; Voltage; Flexible modules

ペロブスカイト太陽電池の高効率化の原資となっているのは開回路電圧（Voc）の出力の高さであり、ペロブスカイト半導体内の電荷再結合が効果的に抑制されている光物性が、この Voc の高さにつながっている。Voc と曲線因子（FF）はペロブスカイト結晶界面の欠陥等による電荷再結合によって低下するため、この欠陥の影響を抑制する passivation の技術が最近の研究のトレンドとなっている。界面構造の化学的改質も Voc を高める効果があり、高効率型の有機無機ハイブリッドペロブスカイト（$Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})Pb(I_{0.95}Br_{0.05})_3$（バンドギャップ 1.51eV）の Voc はペロブスカイトと正孔輸送層の界面の分子層の改質によって 1.19V まで高まる（変換効率>22%）[1]。Voc を高めることは屋内用の光電変換素子の出力向上にも重要である。無機ペロブスカイト $CsPbI_2Br$（バンドギャップ, Eg=1.9eV）の SnO_2 電子輸送層の表面を非結晶 SnO_x のナノシート（厚さ＜5 nm）で覆ったセルでは、界面の正孔ブロッキング機能が高められる結果、Voc は 1.42V まで向上し [2]、変換効率は 1 sun 光量下では 17%以上、屋内 LED 照明の 200 lx の光量下では 34%まで高まる [3]。200 lx の光量下（1 sun 光量の約 1/500）においても Voc が 1.1V 以上に維持される光電変換素子は極めて珍しい例であり、屋内 IoT 用の電源に有望な特性である。結晶内のヨウ素欠陥を 2,5-thiophenedicarboxylic acid で保護する方法では、$CsPbI_{1.5}Br_{1.5}$(Eg=1.91)のセルで Voc 1.51V、$CsPbIBr_2$(Eg=1.97) のセルでは Voc 1.54V が得られる [4]。これらも、屋内照明を効率よく集光し高い Voc を維持できるパワーデバイスとして有用となる [5]。

これらの passivation 技術は、効率面では 20%を超えたばかりのフレキシブルなフィルム型セルの特性を向上させるためにも重要である。筆者らは軽量のフィルムセルの効率を高めるとともに、そのモジュール作製の塗工技術にも注力しており、ペロブ

© The Chemical Society of Japan

スカイトの成膜方法の１つとして、低温で成膜の可能なインクジェット印刷法も採用している。図１はペロブスカイト層の成膜のために、印刷ヘッドとインクの開発をして完成したインクジェットプリンターである。この開発は紀州技研工業株式会社との共同で行った。ITO-PET プラスチックフィルム基板に文字の印刷と同様にペロブスカイト層の各種パターンを成膜することができ、小型モジュールの製作には便利である。

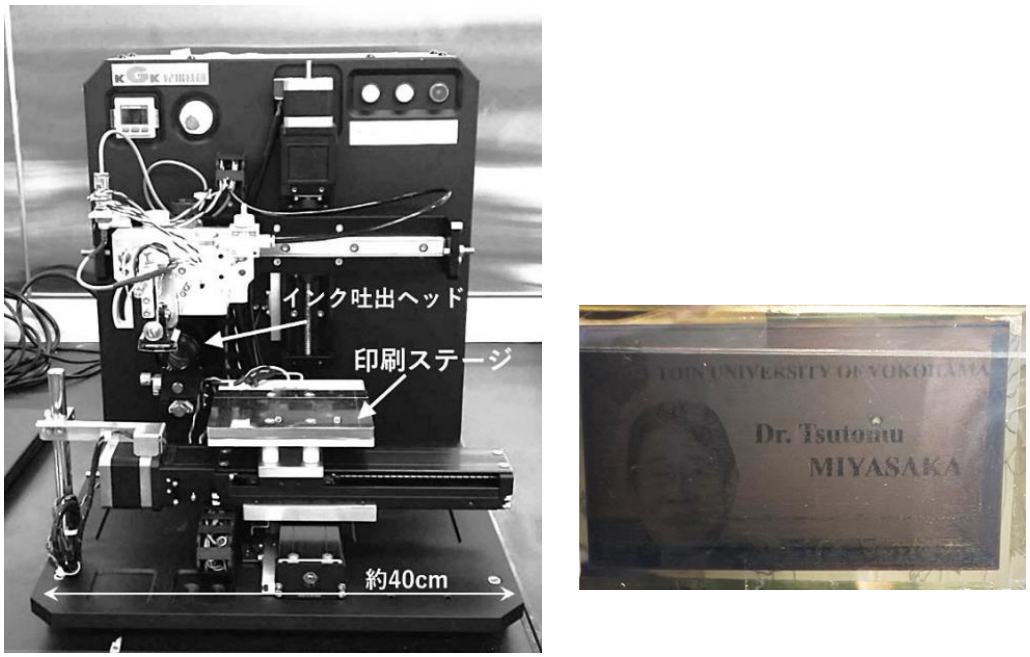


図１　ペロブスカイト太陽電池製作用のインクジェットプリンター(左)と ITO-PET フィルム上にペロブスカイト層（筆者の顔と名前）を印刷したサンプル

[References]

1. G. M. Kim, H. Sato, Y. Ohkura, A. Ishii, and T. Miyasaka, *Adv. Energy Mater*. **2021**, 2102856
2. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, G. M. Kim, M. A. Kamarudin, Y. Sanehira, A. Ishii, Y. Numata, S. Hayase, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc*. **2020**, 142, 21, 9725–9734.
3. Z. Guo, A. K. Jena, I. Takei, M. Ikegami, A. Ishii, Y. Numata, N. Shibayama, and T. Miyasaka, *Adv. Functional Mat.*, **2021**, 31, 2103614.
4. Z. Guo, A. K. Jena, G. M. Kim, and T. Miyasaka, *Energy Environ. Sci.*, **2022**,15, 3171-3222.
5. Z. Guo, A. K. Jena, and T. Miyasaka, *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 90-95.

© The Chemical Society of Japan

コロイドナノ結晶を用いた広帯域太陽電池の現状と展開

（東大先端研[1]・東大総合文化[2]）○久保貴哉[1]・王海濱[2]・瀬川浩司[1,2]

Solar cells with wide wavelength sensitivity using colloidal nanocrystals ([1]*Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo*) Takaya Kubo,[1] Haibin Wang,[2] Hiroshi Segawa,[1,2]

Colloidal quantum dots (nanocrystals) are promising as functional materials in various optoelectronics fields because of the size dependence of the optical absorption region, semiconductor properties exhibited by solid films, and the availability of mild wet fabrication processes

We have focused our research on infrared photovoltaic conversion with the aim of utilizing the full spectrum of sunlight. In order to improve the photoelectric conversion properties in the infrared region, one of the key issues is to improve both the light-harvesting efficiency by thickening the quantum dot layer and the carrier transport efficiency. In this presentation, we discuss the possibility of multi-junction solar cells combined with various types of cells by taking advantage of the high efficiency of infrared photoelectric conversion of solar cells using lead sulfide quantum dots and the extensibility of the photoelectric conversion region, focusing on our efforts. Furthermore, we will introduce one of the characteristics of lead sulfide quantum dot solar cells, namely their long-term stability. Finally, future prospects for colloidal quantum dot solar cells will be presented.

Keywords : Colloidal nanocrystals; Infrared photovoltaics; ZnO nanowires; Nano-hybrid heterojunctions; tandem solar cells

結晶サイズが励起子のボーア半径程度になると発現する量子閉じ込め効果を活用することで、様々な科学技術分野で量子ドットの応用が進められている[1]。とりわけ、有機溶媒に均一分散させた量子ドット（コロイド量子ドット）は、光吸収の量子ドットサイズ依存性(Fig. 1)、その固体膜が示す半導体特性、ウエットプロセスとの親和性などの特徴を生かして、太陽電池や光検出器などのデバイス研究が進められている[2]。太陽電池への応用としては、鉛カルコゲナイド量子ドットと ZnO や TiO_2 などのワイドギャップ半導体とのヘテロ接合型太陽電池の高性能化が最も先行している [1, 3]。一方、鉛を含まない元素組成からなるコロイド量子ドット太陽電池の研究も着実に進展しており、近年になり $AgBiS_2$ ナノ結晶を使ったヘテロ接合太陽電池の高効率化が加速している[4, 5]。

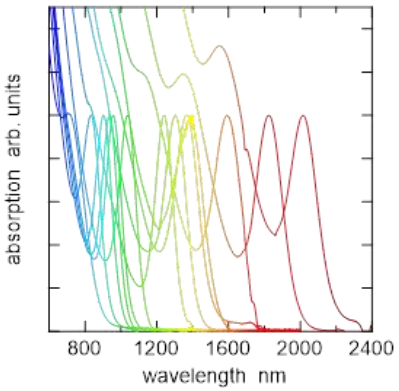


Figure 1. Size-dependent absorption of colloidal PbS quantum dots

われわれは、太陽光のフルスペクトル利用を可能とする太陽電池の構築を目指し、赤外

© The Chemical Society of Japan

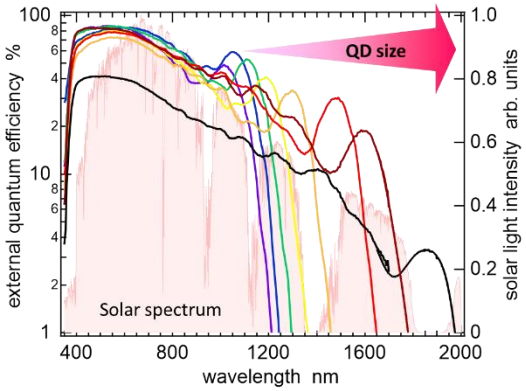


Figure 2. Spectral sensitivity spectra of PbS QD solar cells:
AM1.5G solar spectrum (pale red region)

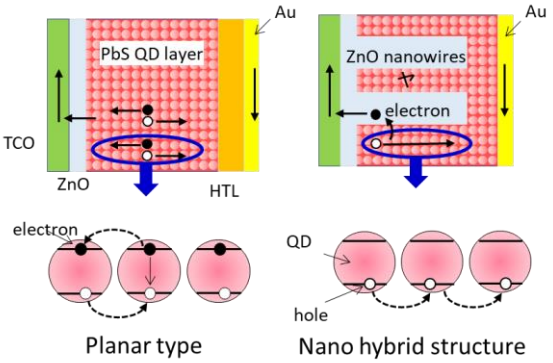


Figure 3. Two different solar cell structures:
(a) planar type, (b) nano-hybrid type

領域における光電変換の高効率化研究を行ってきた(Fig. 2)。光電変換特性の高効率化に向けたアプローチとしては、コロイド量子ドットのリガンド交換方法や、太陽電池構造、太陽電池作製プロセスなどの工夫が挙げられる[1]。一つの方向として、赤外領域における光捕集効率の向上と高効率キャリア輸送を両立させる方法として、ワイドバンドギャップナノワイヤと硫化鉛量子ドットを複合化させたナノヘテロ接合構造が有望である(Fig. 3)[6]。

本講演では、複合ナノヘテロ構造による太陽電池の赤外光電変換の高効率化[7]、光電変換領域の拡張性を活用して様々な種類の太陽電電池と組み合わせた多接合化の可能性[8]について、議論をする。また、硫化鉛量子ドット太陽電池の特徴の一つである長期安定性について紹介する[9]。最後に。コロイド量子ドット太陽電池の今後の展望を示す。

引用文献

1) F. P. Garcia de Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov *et al*., *Science* 2021, 373(6555): eaaz8541.
2) T. Kubo, H. Wang, and H. Segawa, “Solution-processed Quantum Dot Solar Cells”, (Springer Handbook of Inorganic Photochemistry, 2022).
3) C. Ding, D. Wang, D. Liu, H. Li, Y. Li, S. Hayase, *et al*. *Advanced Energy Materials* 2022 12, 2201676.
4) Y. Wang, S. R. Kavanagh, I. Burgués-Ceballos *et al*., *Nature Photonics* 2022, 16, 235–241.
5) Y. Xiao, H. Wang, F. Awai, N. Shibayama *et al*., *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14, 5, 6994–7003.
6) H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 2455-2460.
7) H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, and H. Segawa, *ACS Energy Lett.* 2017, 2, 2110-2015.
8) H. Wang, S. Nakao, N. Miyashita *et al*., *ACS Energy Lett*. 2022, 7, 2477–2485.
9) H. Wang, M. Desbordes, Y. Xiao *et al*., *ACS Applied Energy Materials* 2021 4 (6), 5918–5926.

© The Chemical Society of Japan

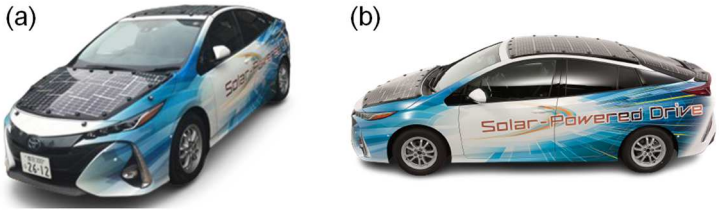
The future of electric based vehicles opened up by vehicle-integrated photovoltaic modules

([1]*Carbon neutral developing division, Toyota Motor Corporation*, [2]*Instrutute for Applied Science, The University of Electro-Communications*) ○Taizo Masuda,[1,2]

Keywords: Vehicle-integrated photovoltaics; battery based electric vehicles, solar powered car, Public road test, III-V solar cell;

In recent years, countries around the world have stepped up their efforts to reduce CO_2 emission in response to global warming. The automobile industry as a whole has been focusing on decarbonization efforts for many years. It is reported that CO_2 emission from the transportation sector accounts for approximately 24% of the world's total emission, of which approximately 44% are produced from passenger cars. Therefore, reducing CO_2 emission produced by passenger cars is essential to realize a carbon-neutral society in the future.

Environment-friendly vehicles, particularly plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) and battery electric vehicles (BEVs), are equipped with large-capacity batteries, which makes them compatible with photovoltaic (PV) modules that have a plate-like structure[1, 2]. This paper reports the measurement results of public road tests of a photovoltaic (PV)-powered plug-in hybrid electric vehicle that is equipped with PV modules that have a rated-output power of 860 W. The vehicle-integrated PV modules consist of III-V-based triple-junction solar cells with a conversion efficiency of approximately 34%. The results of measurement indicate that the number of plug-in charging cycles can be reduced significantly by integrated PV modules, which increase the convenience of use of the battery-based vehicles. Even energy self-sufficiency was achieved for the neighborhood driving pattern. Further, in Aichi, Japan, the annual PV-powered driving range reached 6211 km in the year 2021. As the average annual driving range of passenger cars in Japan is approximately 10,000 km, it was experimentally confirmed that CO_2 emission from passenger cars in Japan can be reduced by approximately 62% by installing vehicle-integrated PV modules.



1) T. Masuda, K. Araki, K. Okumura, S. Urabe, Y. Kudo, K. Kimura, et al., "Static concentrator photovoltaics for automotive applications," *Sol. Energy*, **2017**, *146*, 523.
2) M. Yamaguchi, T. Masuda, K. Araki, D. Sato, K.-H. Lee, N. Kojima, et al., "Development of high-efficiency and low-cost solar cells for PV-powered vehicles application," *Prog. Photovolt.*, **2022**, 29, 684.

© The Chemical Society of Japan

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

[K402-2pm] The frontier of researches and development in PCP/MOF

Chair, Symposium organizer: Ryu Abe, Satoshi Horike, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-2pm-01] The Newest PCP/MOF Commercialization Trends, Spring 2023

○Masakazu Higuchi[1] (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[K402-2pm-02] Instant deodorant product using PCP/MOF

○OHARA Shokichi[1], WAKI Kouichi[1] (1. Ohara Paragium Chemical Co., Ltd.)

1:30 PM - 2:00 PM

[K402-2pm-03] Adsorption separation processes utilizing gate adsorption behavior on flexible PCPs/MOFs

○Shotaro Hiraide[1] (1. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

2:10 PM - 2:40 PM

[K402-2pm-04] Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials

○Hirofumi Yoshikawa[1] (1. Kwansei Gakuin University)

2:40 PM - 3:10 PM

[2K40205-08-6add] Incubation Time

3:10 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

多孔性配位高分子(PCP/MOF)の商業化最新動向 2023 春

（京大 iCeMS[1]）樋口 雅一[1]

The Newest PCP/MOF Commercialization Trends Spring 2023

([1]*iCeMS, Kyoto University*)
Masakazu Higuchi[1]

Porous coordination polymers (PCPs), or metal–organic frameworks (MOFs), have been researched as potential materials for a variety of applications. Twenty-four years have passed since PCP/MOF research started, and many companies around the world have become active in commercialization. In 2011, the world's first startup specializing in PCP/MOF was born, and mass production and commercialization through collaboration research with large companies have begun. In this talk, I would like to talk about the newest trends in commercialization of PCP/MOF as of the spring of 2021.

Keywords : Porous Coordination Polymer, Metal-Organic Framework, Practical Applications, Commercialization

多孔性配位高分子(PCP)、または金属-有機構造体(MOF)は、様々な用途の材料として研究されてきた。PCP/MOF の研究が始まって 26 年が経ち、世界中の多くの企業によって商業化の動きが活発になっている。2011 年には世界で初めての PCP/MOF に特化したスタートアップが誕生し、量産化や大企業との共同研究による商業化が始まっている。本講演では、2023 年春時点での PCP/MOF の商業化最新動向を述べる。

© The Chemical Society of Japan

PCP/MOF を活用した瞬間消臭製品

（大原パラヂウム化学株式会社）○大原　正吉・脇　浩一

Instant deodorant product using PCP/MOF

（OHARA PARAGIUM CHEMICAL CO.,LTD.）○Shokichi Ohara,Kouichi Waki

PCP/MOF has a structure like a jungle gym with metal ions at the top, and has a specific surface area nearly three times that of activated carbon. It is possible to utilize the functions of metal ions. OHARA PARAGIUM CHEMICAL focused on the structure of PCP/MOF and investigated the possibility of using it as a deodorant. It has been found that it has a deodorizing ability that effectively eliminates odors. In addition, it has been clarified that it can adsorb 400 times the amount of ammonia as activated carbon. Furthermore, it has been confirmed that Cu-PCP/MOF has strong antibacterial and antiviral activity due to the effect of copper ions. One of the reasons for the slow spread is that the current PCP/MOF has a very small particle size and is a fine powder, so workability is poor. We will introduce formulations that are good workability without impairing functionality.

PCP/MOF は金属ｲｵﾝを頂点としたｼﾞｬﾝｸﾞﾙｼﾞﾑのような構造をしており、活性炭の 3 倍近い比表面積の大きさを持ち、配位子の種類により孔径や極性等の性質をｺﾝﾄﾛｰﾙすることができ、金属ｲｵﾝの持つ機能も活用できる。大原ﾊﾟﾗﾁﾞｳﾑ化学では PCP/MOF の構造に着目し、消臭剤としての活用の可能性を検討した。その結果、金属ｲｵﾝに銅を用いた Cu-PCP/MOF において、家庭臭やﾀﾊﾞｺ臭を瞬間的に消失させるほどの消臭能力があることを見出した。また、活性炭の 400 倍量のｱﾝﾓﾆｱを吸着できることが明らかとなっている。さらに Cu-PCP/MOF は銅ｲｵﾝの効果による強力な抗菌、抗ウイルス活性を有することも確認できている。PCP/MOF の実用化は特殊な工業分野で僅かな事例が見られるのみである。普及が進まない理由として、現状の PCP/MOF は粒子径が非常に小さく微粉末であるため、作業性が悪いという点が挙げられる。機能性を損なわず作業性の良い製剤について紹介する。

© The Chemical Society of Japan

Flexible PCP/MOF が示すゲート吸着を活用した吸着分離プロセス

（京大院工）○平出 翔太郎
(*Department of Chemical Engineering, Kyoto University*) ○Shotaro Hiraide

Flexible porous coordination polymers or metal-organic frameworks (PCPs/MOFs) exhibit the adsorption-induced structural transition so-called “gate-opening” behavior. The gate-opening effect induces stepwise change in the amount adsorbed at a specific gas pressure, which engenders larger working capacities and higher selectivities than the conventional adsorbents do. This presentation introduces our recent research progress toward the implementation of adsorption separation processes using flexible PCPs/MOFs.

Keywords : Flexible PCP/MOF; Gate Adsorption; Adsorption Separation Processes

構造柔軟性を有する PCP/MOF は，骨格構造の変形を伴うステップ状の吸着挙動を示す。この現象はゲート吸着と呼ばれ，吸着成分の容易な脱着回収に加え，ゲート圧のガス種依存性に起因する高いガス選択性といった利点を有する。我々のグループでは，このゲート吸着に関する理論的な研究に長く取り組んでおり，特に ELM-11[1]と呼ばれる銅錯体の CO_2 吸着を対象とした検討を進めてきた。そして，蓄積してきた熱力学的知見をもとに，ELM-11 を用いた圧力スイング吸着分離プロセス（PSA）が，従来材料を用いた場合に比して飛躍的に高効率であるという試算結果を近年報告している[2]。これは，Flexible PCP/MOF による吸着分離の有用性を定量的に示した初の成果であると自負しているものの，あくまで理想条件を仮定した『試算』に留まる。すなわち，真の意味で吸着分離における Flexible PCP/MOF の優位性を明らかにし実用化に繋げるためには，物質・熱移動を顕に考慮した PSA シミュレーションとその実証実験が必須である。しかしながら，Flexible PCP/MOF の PSA シミュレーションに至るまでには，解決すべき課題がいくつか存在する。例えば，吸着速度式には実圧と平衡圧の差を推進力とした線形推進力近似を用いるのが通例であるが，この出処は Fick の拡散方程式である。構造転移しなければ細孔が存在しない Flexible PCP/MOF に果たして本式が適用可能であろうか。また，物質・熱移動定数の決定には破過曲線測定結果との整合が必須であるが，その実験のためには，粉末状サンプルの成形が求められる。しかし，ゲート吸着は体積膨張を伴うため，その賦形方法には工夫が必要である。実際，高分子バインダーによる成形を試みたところ，バインダー量が少なすぎると吸着による微粉化が避けられず，逆に多すぎるとゲート吸着によるステップ状の吸着量変化が緩慢になるという不可解な現象を確認している[3]。本講演ではこれらの問題に対する我々の最新の取り組みについて紹介する。

[1] A. Kondo *et al., Nano Lett.* **6**, 2581–2584 (2006).
[2] S. Hiraide *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 3867 (2020).
[3] S. Hiraide et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 30213–30223 (2021).

© The Chemical Society of Japan

PCP/MOF を正極活物質とする二次電池の開発

（関西学院大工）○吉川 浩史
Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials (*School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Hirofumi Yoshikawa

Development of high-performance rechargeable batteries is one of the most important research issues. To achieve high capacity, long life cycle, and fast charging, we have proposed a new type of lithium battery using redox-active molecule-based materials as cathode active materials instead of conventional transition metal oxides. Herein, we report development of porous cathode materials such as MOFs realized by integration of redox active molecules and their specific battery performances. Furthermore, battery reaction mechanisms of these batteries are also discussed in details by using X-ray absorption fine structure analyses. As a result, it was found that this strategy is very promising due to fast diffusion of electrolyte ions into their pores and structural stability during electrochemistry.
Keywords : Lithium Ion Battery; Sodium Ion Battery; Metal Organic Framework; Disulfide; Azo Compound

環境問題やエネルギー問題などから、高性能な蓄電機能を有する物質の開拓は重要な研究課題の１つである。現在、汎用的な二次電池であるリチウムイオン電池の正極には遷移金属酸化物やリン酸塩が用いられているが、より大きな蓄電容量や環境、コスト、資源といった観点から、分子の酸化還元反応を基盤とした正極材料の開発に注目が集まっている。本講演では、これまでに我々が取り組んできた研究の発展として、最近見出した多孔性や集積化をキーワードとする正極材料 MOF の高い蓄電特性とその反応機構について述べる。

【キノン含有 MOF におけるデュアルイオン交換機構】我々のグループでは、MOF に酸化還元活性な有機配位子を用いるという独自の発想に基づき、多電子酸化還元活性な MOF を新規に創製し、その LIB 正極特性を検討してきた。具体的には、2 電子の酸化還元反応を示すアントラキノンジカルボン酸配位子 2,7-H_2AQDC および 2,6-H_2AQDC と Cu や Mn イオンからなる[Cu(2,7-AQDC)(DMF)]$_n$ (Cu-MOF)や[Mn_7(2,7-AQDC)$_6$(2,6-AQDC)(DMA)$_6$]$_n$ (Mn-MOF)を作製し、これを正極とする LIB の充放電特性を検討したところ、Mn-MOF の場合に、大きな電池容量と非常に安定なサイクル特性が得られることを見出した。様々なその場観測法を用いた電池反応機構解明の研究から、このような MOF では、有機配位子と金属イオン両方の酸化還元に基づいた高容量と、空孔を有する強固な構造に基づいた安定なサイクル特

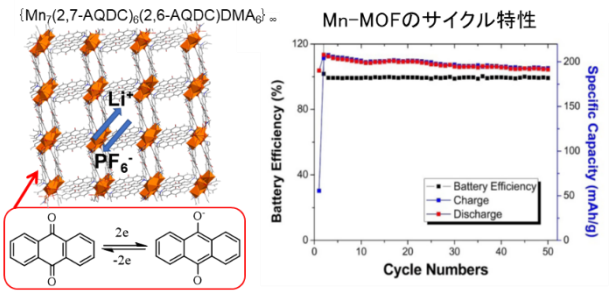


Fig. 1. Structure and battery performances of quinone-based Mn-MOF

© The Chemical Society of Japan

性の両方が実現されることが分かった(Fig.1)。とりわけ、Mn-MOF 電池は、電解質である PF_6^-イオンと Li^+イオンの両方が電池反応に関与するデュアルイオン電池であることを明らかにし、多電子レドックス MOF が新原理・現象に基づいた高性能な次世代二次電池の有望な正極材料になることを示した。

【MOF を用いたジスルフィド結合の安定化に基づいた蓄電機能】リチウム硫黄電池は高容量次世代二次電池の正極活物質として大変注目を集めているが、その基本骨格である S-S 結合は、放電過程で 2 電子の還元反応による結合の開裂を伴うことから、充電過程で S-S 結合が元に戻らず、サイクル特性が低いという問題があった。我々は、ジスルフィド化合物を MOF に組み込むことで、S-S 結合と金属イオン両方の酸化還元による高容量化と、放電時における硫黄間距離の抑制に伴う可逆な S-S 結合の酸化還元反応に基づくサイクル特性の改善を試みた。ここでは、S-S 結合を有する配位子である 4,4'-ジピリジルジスルフィド(4dpds) と Cu^{2+}イオンからなる二次元構造の MOF: [Cu(oxalate)(4dpds)] (DS-Cu-MOF, Fig. 2(top)) を合成し、これを正極とする DS-Cu-MOF 電池の充放電特性を測定した。その結果、Cu イオンと 4dpds それぞれの酸化還元反応に由来する電池容量が得られるとともに、DS-Cu-MOF の容量保持率が 4dpds に比べてよいことが分かった(Fig. 2(botom))。S *K*-edge XAFS 測定より、DS-Cu-MOF 電池では、充放電により、可逆な S-S 結合の開裂と再結合を伴いながら、酸化還元反応を示すことが明らかとなり、その結果、サイクル特性が改善されたと考えられる。このように、MOF 内では S-S 結合が電気化学的動的共有結合性を示すとともに、高容量と安定なサイクル特性の両方を実現した。

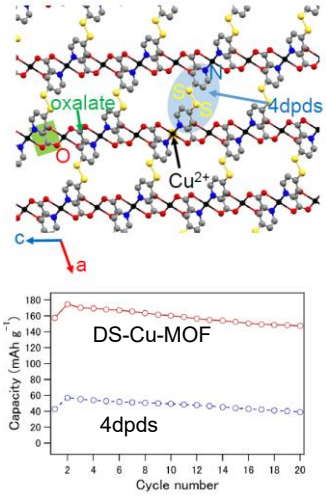


Fig. 2. Structures of DS-Cu-MOF (top) and cycle performances (bottom)

【アゾ基含有金属有機構造体(MOF)の蓄電機能】アゾ基は二電子の酸化還元反応を示す酸化還元活性な物質である。本研究では、このようなアゾ部位を含む配位子を有する Azo-MOF に着目し、その蓄電機能開拓を試みた。CPL-4 ([Cu_2(pzdc)$_2$(azpy)]) を対象に LIB) および SIB 正極特性を検討したところ、Cu^{2+}/Cu^+ と N=N/N-N の酸化還元反応により、SIB の正極活物質として機能する一方で、LIB では CPL-4 粒子表面のみの酸化還元反応による小さな容量しか得られないという Na+イオンに特異な蓄電現象を明らかにした (Fig.3)。

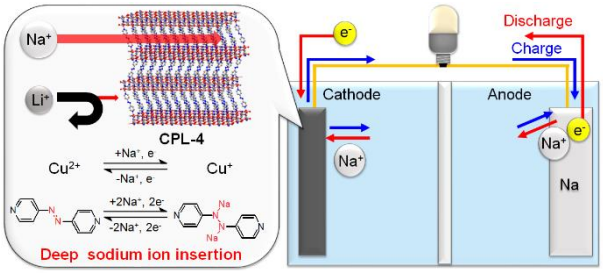


Fig. 3. SIB and LIB using Azo-MOF as cathode active materials.

© The Chemical Society of Japan

3:10 PM - 3:35 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402)

[2K40205-08-6add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2pm] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2pm-01] Development of next-generation technologies to make photovoltaic power generation the primary power source
○Noritaka Usami[1] (1. Nagoya University)
1:00 PM - 1:50 PM

[2K40505-08-2add] Incubation Time
1:50 PM - 2:00 PM

[K405-2pm-02] Trends in Research and Development of $CuInSe_2$ (CIS)-Based Photovoltaic Solar Cells
○SHOGO ISHIZUKA[1] (1. AIST)
2:00 PM - 2:30 PM

[K405-2pm-03] Current Status and Prospects of Cu_2O Tandem Solar Cells
○Soichiro Shibasaki[1], Naoyuki Nakagawa[1], Yuya Honishi[1], Yukitami Mizuno[1], Mutsuki Yamazaki[1], Atsushi Wada[1], Sara Yoshio[1], Yasutaka Nishida[1], Kanta Sugimoto[1], Junji Sano[1], Maho Hayase[1], Kazushige Yamamoto[1] (1. Toshiba Corporation)
2:30 PM - 3:00 PM

[K405-2pm-04] Organic Solar Cells Based on Functionalization of Nanocarbon Materials
○Yutaka Matsuo[1] (1. Nagoya University)
3:00 PM - 3:30 PM

[2K40505-08-6add] Incubation Time
3:30 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

太陽光発電主力電源化に向けた次世代技術開発

（名大院工[1]）○宇佐美 徳隆
Development of next-generation technologies to make photovoltaic power generation the primary power source ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Noritaka Usami[1]

In order to achieve carbon neutrality by 2050, the large-scale deployment of renewable energy is indispensable, and photovoltaic (PV) power generation, in particular, is strongly expected to play a significant role as a primary power source. As suitable locations for PV power generation are decreasing, there is a need to develop new markets by developing next-generation PV technologies. Target new markets include building walls, mobilities, and roofs with weight constraints. In addition to conventional measures such as conversion efficiency, manufacturing cost, and durability, next-generation solar cells require design, lightweight, and bendability. Considering the fragility of the supply chain revealed by the COVID-19 disaster and the uncertain international situation, it is essential from the energy security perspective to possess highly competitive next-generation solar cell technologies and domestic production capacity. Specific materials include crystalline silicon, compound semiconductors, organic semiconductors, perovskites, and combinations of these materials. In addition to developing cell, module and system technologies, it is also important to work on creating safety guidelines and recycling technologies. Therefore, contributions and collaboration of experts from diverse fields are expected.
Keywords : Solar Cell; Crystalline Silicon; Organic Semiconductors; Perovskites

2050 年のカーボンニュートラルの実現には、再生可能エネルギーの大規模普及が不可欠であり、中でも太陽光発電は、主力電源として大きな役割を担うことが強く期待されている。太陽光発電の適地が減少する中で、従来技術では導入が困難であった場所への導入を可能とする次世代技術開発による新市場開拓が求められている。新市場としては、ビル壁面、移動体、重量制約のある屋根などがターゲットとなる。これらの太陽電池では、変換効率、製造コスト、耐久性といった従来指標に加え、意匠性、軽量性、曲げ性などが重要となる。コロナ禍で明らかになったサプライチェーンの脆弱性や、不透明な国際情勢を考えると、高い競争力をもつ次世代型太陽電池の技術と国内生産能力を保有することはエネルギーセキュリティの観点からも重要といえる。

具体的な材料は、結晶シリコン、化合物半導体、有機半導体、ペロブスカイト、さらにはこれらの組み合わせなどさまざまである。また、セル・モジュールやシステム技術開発に加え、安全確保に資するガイドライン作成やリサイクル技術などの取り組みも重要であり、多様な分野の専門家の貢献と連携が期待される。

© The Chemical Society of Japan

1:50 PM - 2:00 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K405)

[2K40505-08-2add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

CIS 系太陽電池の研究開発動向

（産総研）○石塚 尚吾
Trends in Research and Development of $CuInSe_2$ (CIS)-Based Photovoltaic Solar Cells (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Shogo Ishizuka

$CuInSe_2$ (CIS) and its derivative materials such as $CuGaSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS), and $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ are versatile, cost-effective, and thus, attractive for applications in photovoltaic energy conversion devices. Their band-gap energy values are controllable in a wide range with the choice of elements and their composition ratios, for example, 1.0 eV ($CuInSe_2$)－1.3 eV ($CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$)－1.7 eV ($CuGaSe_2$). CIS-based thin-film technologies are expected to realize highly efficient lightweight and flexible solar cells and also tandem type solar cells, which may cover different markets from those of conventional silicon-based solar cells. Also, CIS-based solar cells can be useful light-harvesting devices even under relatively low illumination conditions, and thus, have applications for both indoor and outdoor use[1]. In this talk, the current status of research and developments of CIS-based photovoltaics, in particular, lightweight and flexible solar minimodules and tandem type solar cells fabricated in our laboratory are focused on, and the future direction of CIS-based solar cells is discussed.
Keywords: $CuInSe_2$; $Cu(In,Ga)Se_2$; Solar Cell; Thin-Film; Alkali-Metal

$CuInSe_2$（CIS）系化合物は多用途な低コスト光エネルギー変換材料として魅力的な材料群である。構成元素の選択や組成比により、例えば $Cu(In,Ga)Se_2$（CIGS）では、CIS の 1.0 eV から $CuGaSe_2$ の 1.7 eV まで広範な禁制帯幅制御が可能である。薄膜材料の特長を活かした高性能な軽量フレキシブル型太陽電池や、多接合型太陽電池の作製も可能であり、従来の結晶シリコン系太陽電池とは異なる市場が期待される。また、比較的低照度環境下における使用も可能であり、屋外はもちろんのこと、屋内での使用にも期待できる [1]。ここでは特に、CIS 系による軽量フレキシブル型と多接合型の太陽電池の研究開発例を紹介し、今後期待される方向性を議論する。

A photograph of usage of a CIGS minimodule lighting a green LED under approximately 200 lx illumination.

1) Lightweight and flexible $Cu(In,Ga)Se_2$ solar minimodules: toward 20% photovoltaic efficiency and beyond. S. Ishizuka, Y. Kamikawa, J. Nishinaga, *npj Flex. Electron.* **2022**, *6*, 90.

© The Chemical Society of Japan

Current Status and Prospects of Cu_2O Tandem Solar Cells

([1]*Toshiba Corp. R&D Center, Japan,* [2]*Toshiba Corp. Manufacturing Engineering Center, Japan*) ○Soichiro Shibasaki,[1] Naoyuki Nakagawa,[1] Yuya Honishi,[1] Yukitami Mizuno,[1] Mutsuki Yamazaki,[1] Atsushi Wada,[1] Sara Yoshio,[1] Yasutaka Nishida,[1] Kanta Sugimoto,[2] Junji Sano,[2] Maho Hayase,[2] Kazushige Yamamoto[1]

Keywords: Cu_2O; Solar cell; Photovoltaics; Tandem; Top cell

We are working to develop low-cost, high-efficiency four-probe tandem solar cells for electric mobility applications such as electric vehicles which require high power output in a limited space. The target efficiency is over 30%. Assuming a bottom Si cell efficiency of 20%, realizing this goal with tandem solar cells will require a top-cell efficiency of over 10%.

Cu_2O solar cells have three advantages when used as top cells in tandem photovoltaics. First, Cu and O elements are non-toxic and earth-abundant, and thus the material cost of Cu_2O is expected to be low. Second, the high efficiency of Cu_2O solar cells has already been reported. Third, the combination of wide-bandgap Cu_2O top cells (~2.1 eV) and narrow-bandgap Si bottom cells (~1.1 eV) is ideal for realizing high-efficiency tandem photovoltaics because of the small overlap of spectral sensitivity between Cu_2O and Si.

Although conventional Cu_2O cells are not transparent, we have successfully produced highly transparent and efficient Cu_2O solar cells on top of transparent conducting oxide substrates by precisely controlling the oxygen/argon-sputtering atmosphere. The small amount of impurities such as Cu and CuO was found to affect the transparency and efficiency of Cu_2O solar cells. By controlling and minimizing the amount of these impurities, Cu_2O solar cells with high transparency (~76%) and high efficiency (8.4%) were realized.[1]

In this presentation, we report the world's highest efficiency of 9.5%, achieved by reducing edge recombination by increasing the area of the solar cells. Figure 1(a) shows the parameters we sought to improve, which were extracted from device simulations conducted with the aim of improving the efficiency of the Cu_2O solar cells. The Cu_2O light absorbing layer in our samples contained an extremely small amount of impurities, meaning that the diffusion length of minority carriers was fairly long; therefore, the carrier recombination at the edge area accounts for a large portion of the total carrier recombination. To suppress the edge recombination, we increased the power generation area of the Cu_2O solar cells from $3\times3mm^2$ to about $3\times12mm^2$. Short-circuit current density increased by almost 10% and efficiency improved to 9.5% by increasing the cell size, as shown in Figure 1(b). The efficiency of 9.5% is just below the target efficiency of 10%. Further details will be introduced on the day of the presentation.

This work is based on results obtained from a project commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

© The Chemical Society of Japan

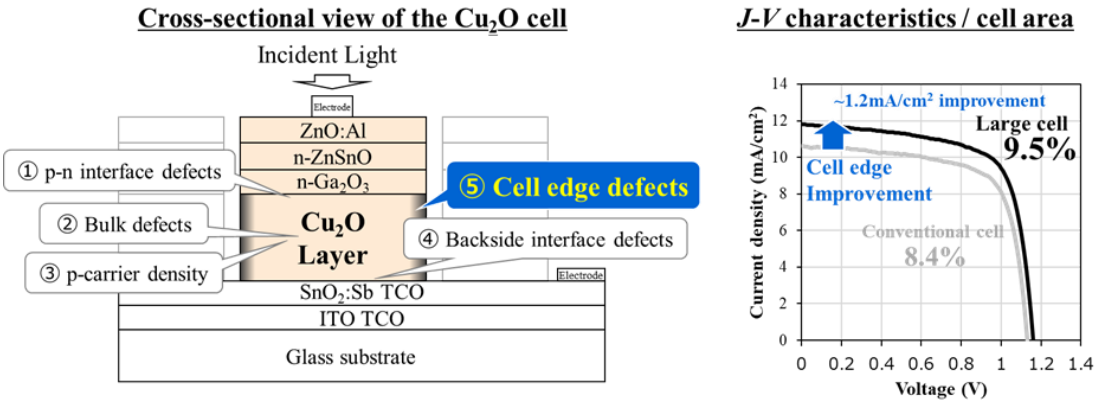


Figure 1: (a) Cross-sectional view of the Cu_2O cell and areas for improvement.
(b) *J-V* curves of the Cu_2O cells

1) S. Shibasaki *et al*., *Appl*. *Phys. Lett*. **2021**, *119*, 242102.

© The Chemical Society of Japan

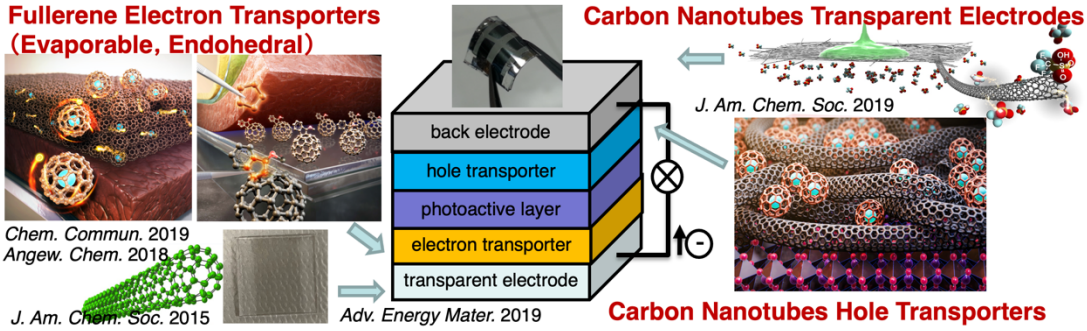
ナノカーボン材料の機能化を基盤とした有機系太陽電池

（名大院工[1]・名大未来社会[2]）○松尾 豊[1]
Organic Solar Cells Based on Functionalization of Nanocarbon Materials ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Institute of Materials Innovation, Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya University*) ○Yutaka Matsuo[1]

Electron transport layers using fullerene derivatives that can be vacuum-deposited, characteristics of carbon nanotube thin films fabricated by wet and dry processes and their application to bottom and top contact electrodes, respectively, and hole transport materials using carbon nanotubes are explained. This paper introduces organic thin-film solar cells and perovskite solar cells that utilize these functionalized nanocarbon materials.
Keywords : Fullerene; Carbon Nanotubes; Organic Solar Cells; Perovskite Solar Cells; Nanocarbon Solar Cells

19 世紀は鉄の時代，20 世紀はシリコンの時代，21 世紀は炭素の時代と言われている．また，今世紀は地地球環境の保全，経済安全保障の観点から自然エネルギーを活用する研究がますます重要になっている．本講演では革新的な次世代太陽電池として期待されるナノカーボン材料を積極的に活用した新しい有機系太陽電池について紹介する．

真空蒸着が可能なフラーレン誘導体を用いた電子輸送層，ウェットおよびドライプロセスにより作製したカーボンナノチューブ薄膜の特徴と下部および上部電極への適用，カーボンナノチューブを思いた正孔輸送材料について解説し，それらを積極的に活用した有機薄膜太陽電池，ペロブスカイト太陽電池について議論する．



References) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203949; *Appl. Phys. Express* **2022**, 15, 046505; *Comm. Chem.* **2021**, *4*, 74; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 1080 (Review Article); *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16553; *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8432; *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11837; *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901204; *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 4072; *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11244 (Review Article); *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14553; *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4607; *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1382; *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25743; *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5395; *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6665; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7982.

© The Chemical Society of Japan

3:30 PM - 3:40 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K405)

[2K40505-08-6add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2pm] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Kozo Tamura

Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2pm-01] From Materials Informatics to Process Informatics

○Mikiya Fujii[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

1:20 PM - 1:50 PM

[K401-2pm-02] Implementation of Neural Network Potential

○Satomichi Nishihara[1] (1. AdvanceSoft Corp.)

1:50 PM - 2:20 PM

[2K40105-08-3add] Incubation Time

2:20 PM - 2:30 PM

[K401-2pm-03] Interdisciplinary utilization of scientific principles for materials R&D: Materials Curation®

○Michiko Yoshitake[1] (1. National Institute for Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

[K401-2pm-04] Possibility of replacing high-throughput first-principles calculation by machine learning

○HISATSUGU YAMASAKI[1] (1. TOYOTA MOTOR CORPORATION)

3:00 PM - 3:30 PM

[2K40105-08-6add] Incubation Time

3:30 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

マテリアルズ・インフォマティクスからプロセス・インフォマティクスへ

（奈良先端大・物質[1]）○藤井 幹也[1]
From Materials Informatics to Process Informatics (*[1]Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology, Grad*) ○Mikiya Fujii[1]

Digital technologies such as simulation and machine learning in materials development has been attracting attention, and is known as materials informatics. The objectives of this field can be categorized as discovering natural scientific formulas, accelerating materials development, and advancing measurement. Furthermore, since process is also important in materials development, there are some studies of the use of machine learning for process control, which is called process informatics.

In this talk, I will give an overview of materials informatics and process informatics, and introduce our studies of surrogate models for quantum chemical calculations and generation models for materials with desired properties. We have recently been working on the precise synthesis of copolymer copolymerization by flow synthesis and product prediction. In particular, we have demonstrated that the combination of machine learning and quantum chemical calculations can be used to predict the products of new molecules. Furthermore, we have demonstrated that Bayesian optimization can be used to optimize process variables for a desired copolymer. The results will be presented at the symposium.
Keywords : Materials Informatics, Process Informatics, Quantum chemistry, Flow polymerization, Generative Models

近年、材料開発においてシミュレーションや機械学習などのデジタル技術の活用が注目されており、マテリアルズ・インフォマティクスやケモインフォマティクスと呼ばれている。特に機械学習を用いた手法は北米を中心に発展しており、GAFAM といった IT 企業までもが材料の研究開発を着手している。この分野の目的は、自然科学的な関係式の発見、材料開発の加速、計測の高度化に大別される。さらに、材料開発においてはプロセスも重要であることから、プロセス制御に機械学習を用いたプロセス・インフォマティクスとして取り組みが始まり、研究者・技術者が暗黙知として行ってきた最適化や効率化を機械的に実現することが可能になっている。

本講演ではマテリアルズ・インフォマティクスやプロセス・インフォマティクスについて概観すると共に、講演者が取り組んできた量子化学計算に対するサロゲートモデルや所望の物性を示す材料の生成モデルの例を紹介する。また、最近はコポリマーの共重合反応にたいしてフロー合成法による精密合成の実施、および生成物予測に取り組んでおり、機械学習手法と量子化学計算を併せて用いることで、新規分子に対しても生成物予測が可能なことを実証した。さらに、機械学習の１つであるベイズ最適化により所望のコポリマーに対してプロセス変数の最適化が可能であることも実証した。当日はこれらの結果についても紹介する。

© The Chemical Society of Japan

Neural Network 力場の実用化

（アドバンスソフト株式会社[1]）○西原　慧径[1]
Implementation of Neural Network Potential ([1]AdvanceSoft Corp.) ○Satomichi Nishihara[1]

We introduce our software product and some examples of Neural Network Potential, which interests researchers as an alternative method of first principles calculation or classical molecular force field. Also, we explain the advantage of this method and the limit of its performance.

Keywords : Neural Network Potential, Molecular Dynamics, First Principles, Density Functional Theory

第一原理計算や既存の古典分子力場法に代わる新しいシミュレーション手法として注目されている Neural Network 力場について、当社での取り組みや適用事例について紹介します。具体的には、古典力場との併用により効率的な力場生成を可能とするΔ-NNP 法[1]、自己学習ハイブリッドモンテカルロ法[2]を利用した Neural Network 力場の自動生成方法などの当社ソフトウェア製品に実装されたアルゴリズムを紹介しつつ、これらをリチウムイオン伝導体やイオン液体などの材料に適用した事例を示します。その他に、M3GNet[3]などの汎用 Graph Neural Network 力場を活用した簡単な事例についても紹介します。また、現在 Neural Network 力場のアルゴリズムは発展途上にあり、様々な手法が考案されています。各々の手法の特徴や優位性および適用限界についても、既存の第一原理計算や分子力場法などと比較しつつ解説します。

[1] http://case.advancesoft.jp/NeuralMD/LGPS-conductivity/index.html
[2] Y.Nagai et al., Phys. Rev. B, 2020, 102, 041124
[3] https://github.com/materialsvirtuallab/m3gnet

© The Chemical Society of Japan

2:20 PM - 2:30 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 3:40 PM K401)

[2K40105-08-3add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

科学原理を分野横断的に活用して材料開発：マテリアルキュレーション®

（物材機構）○吉武 道子
Interdisciplinary Utilization of Scientific Principles for Materials R&D: Materials Curation®
(*National Institute for Materials Science*) ○Michiko Yoshitake

Materials science field is divided into many specific regions, and knowledge out of one's specialty is not utilized fully, which prevents efficient R&D of materials. We have proposed a method of interdisciplinary utilization of scientific principles in materials science (solid state physics, polymer science, materials mechanics, chemical thermodynamics, etc.). To support the interdisciplinary utilization of scientific principles, a prototype of database and its search tool of materials property relationship has been developed by a collaboration with a company. This system (database + search tool) makes the uses notice relations among various materials properties and help to discover break-through materials and helps machine learning by suggesting descriptors and giving hints for analyzing the results.
Keywords : Material Property; Relationship; Scientific Principles; Database; Search System

材料科学分野では専門分野の細分化が進んで、ある分野で常識的な知識もちょっと専門分野が異なると全く知られず、そのために不要な実験を行っている場合が散見される。また、画期的な発見（金属を全く使わないカーボンアロイ触媒のような）は、異分野の知見を組み合わせることで実現することが多い。さらに、最近のサステナブルな製品開発においては、従来用いていた材料の大胆な置き換えが必要になる場合も多い。このように異分野の知見を組み合わせることの重要性は高まっている。また昨今、実験・計算による数値データの機械学習による材料開発、及び機械学習とロボット実験を組み合わせた自律実験による開発加速が盛んになっている（図１の青色ループ）が、その際にどのような材料のどのようなデータ（記述子）を入力すればよいか、見つかった最適な材料がどうしてよいかの理解については、人の知識と経験が必要である（図１の赤線）。

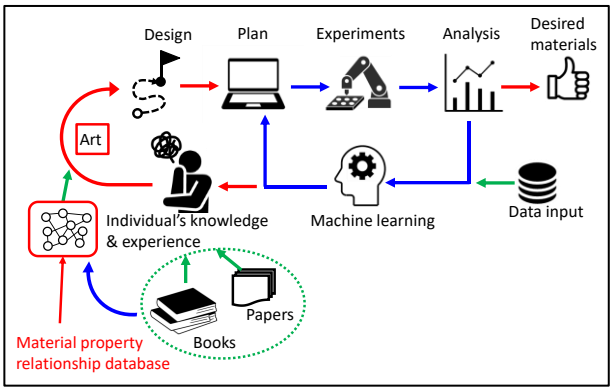


図１　機械学習も組み合わせた材料研究開発のプロセス概念図

そこで、材料関係の専門分野の教科書などから、ある物性がどのような要因によって決定づけられるかという関係性を分野横断的に利用する手法、「マテリアルキュレーション®を提案し、著者自身、様々な材料開発や特性予測に用いてきた[1)]。関係性の簡単な一例を図２に示す。この例では、電池特性の指標である酸化還元電位が光学特性（色）から推測できることが示されている（発色のメカニズムに依存するが）。

© The Chemical Society of Japan

このような関係性を、広い分野から集めてデータベース化し、ある物性と別の物性との関係性が検索できるシステムを考案し（図３）特許化した。この特許群を実装するために企業と共同研究を行い、異なる分野の専門書十数冊を用いた物性間関係性の探索システムのプロトタイプ版を開発した。図４に示したのはプロトタイプ版の画面の一例で、surface tension と繋がっている物性として solubility parameter を見つけ、さらに繋がっている solubility 、density と関係性を見つけた例である。実際に NIMS の PoLyInfo という高分子データベースで surface tension と density の数値の相関プロットを調べると、良い相関があることが分かった。

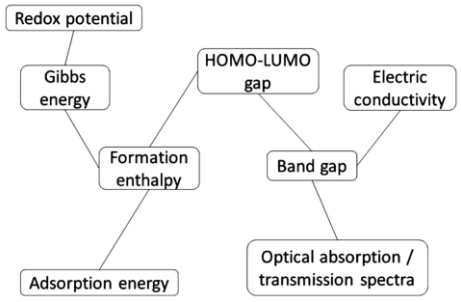


図２　物性間の関係性の一例

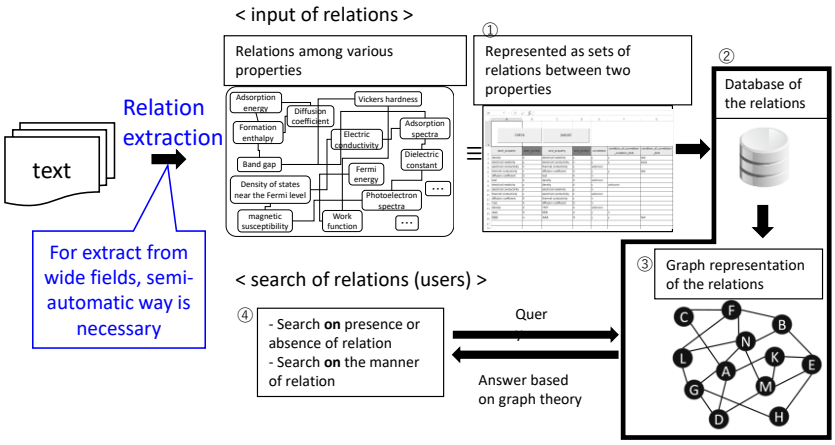


図３　物性間の関係性のデータベースとその探索システムの概念図

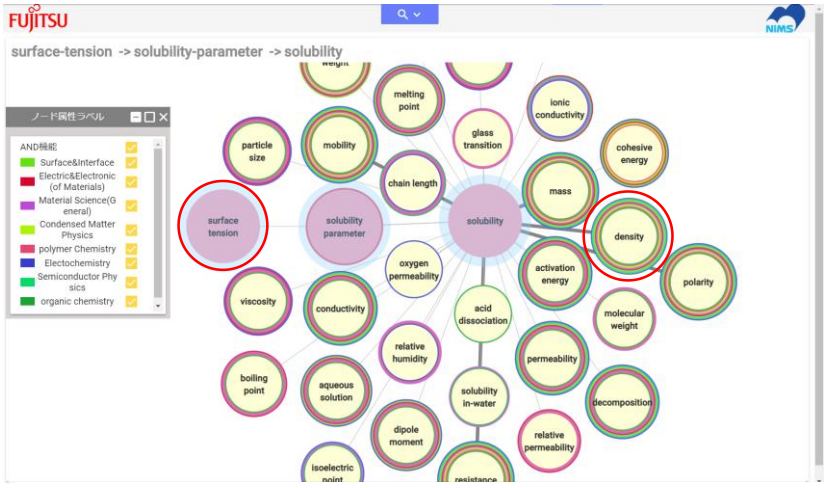


図４　物性間関係性を探索するシステムのプロトタイプ画面の一例

1) M. Yoshitake, *Materials* **2021**, *14*, 6946.

© The Chemical Society of Japan

全機械学習によるハイスループット第一原理計算の代替の可能性

（トヨタ自動車）山﨑久嗣
Possibility of replacing high-throughput first-principles calculation by machine learning
(*TOYOTA MOTOR CORPORATION)* Hisatsugu Yamasaki

In recent years, due to the development of deep learning, the environment of material search using computers is about to change. In the normal material search flow, there are parts that require a relatively high calculation load, so-called calculation time. An example of this is the part that optimizes the structure by relaxation calculation when the structure of the material is input. At that time, first-principles calculations were used, but since continuous calculations have been developed and high-throughput calculations have been made, it has become possible to calculate all existing structures. In the background, with the discovery of the crystal graph neural network in 2018, a new trend was born to learn the results accumulated by high-throughput computation. One example is machine learning potential. It has been found that the results of first-principles calculations, which used to take a long time, can be predicted instantaneously. We aim to commercialize an all-solid-state lithium-ion battery for the purpose of making it practical. The purpose was to search for promising materials with high ion transport ability from among a huge number of candidate materials. We verified whether it can be an alternative to the first-principles calculation.
KEY WORDS: **EV and HV systems, All solid-state Li ion battery, Materials exploration, Materials simulation, Crystal Graph Neural Network, Machine Learning potential**

近年,深層学習の発展により, 計算機を用いた材料探索の環境が変わろうとしている. 通常の材料探索のフローには, 比較的計算負荷の高い, いわゆる計算時間がかかる部分が存在する. その一例が, 材料の構造を入力したときの緩和計算による構造の最適化の部分である. その時, 用いるのが第一原理計算になるが, この計算も連続計算が発展し, ハイスループット化がされてきたため, 既存の構造については, すべて計算してしまうということが可能になった. そういう背景の中, 2018 年の結晶グラフニューラルネットワークの発見に伴い, ハイスループット計算で蓄積した結果を学習させるという新たな潮流が生まれた. その一例が, 機械学習ポテンシャルになる. この機械学習ポテンシャル [1,2]を用いることにより, 従来の時間がかかっていた第一原理計算の結果を瞬時に予測できることがわかってきた. 今回, 我々はハイブリッド(HEV),電気自動車(EV)の航続距離向上と安全化, 長寿命化のために, 全固体型リチウムイオン電池の実用化を目指しており. 非常に膨大な材料候補の中からイオン輸送能の高い有望な材料を探索 [3,4]しなければならない. この目的のために, 機械学習ポテンシャルが第一原理計算の代替となるのかを検証した.

1) *So Takamoto, Chikashi Shinagawa, Daisuke Motoki, Kosuke Nakago, Wenwen Li, Iori Kurata, Taku Watanabe, Yoshihiro Yayama, Hiroki Iriguchi, Yusuke Asano, Tasuku Onodera, Takafumi Ishii, Takao Kudo, Hideki Ono, Ryohto Sawada, Ryuichiro Ishitani, Marc Ong, Taiki Yamaguchi, Toshiki Kataoka, Akihide Hayashi, Nontawat Charoenphakdee, and Takeshi Ibuka, "Towards universal neural network potential for*

© The Chemical Society of Japan

material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements," Nature Communications 13, 2991 (2022). https://doi.org/10.1038/s41467-022-30687-9

2) *Matlantis (https://matlantis.com/), software as a service style material discovery tool.*
3) *R. Jalem, T. Aoyama, M. Nakayama, M. Nogami, Multivariate Method-Assisted Ab Initio Study of Olivine-Type LiMXO4 (Main Group M2+-X5+ and M3+-X4+) Compositions as Potential Solid Electrolytes Chem. Mater. 24, p.1357-1364 (2012).*
4) *R. Jalem, K. Kanamori, I. Takeuchi, M. Nakayama, H. Yamasaki, T. Saito, Bayesian Driven First Principles Caluculation for Accelerating Exploration of Fast Ion Conductors for Rechargeable Battery Application, Sci. Rep. 8, p.5845 (2018).*

© The Chemical Society of Japan

3:30 PM - 3:40 PM (Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 3:40 PM K401)

[2K40105-08-6add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

[K401-2vn] New Trends in Materials Informatics and Their Practical Applications

Chair, Symposium organizer: Kenji Hara, Nobuyuki Zettsu

Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:00 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-2vn-01] MI Software System and Applications for Finding Physicochemical Features that Improve Material Properties

○Shiori Nagai[1] （1. SHIMADZU CORPORATION）

4:10 PM - 4:40 PM

[2K40109-09-2add] Discussion

4:40 PM - 5:00 PM

©The Chemical Society of Japan

材料性能に寄与する物理化学的特徴を見出すための MI ソフトウェアシステムとその応用

○永井詩織（株式会社島津製作所）
MI Software System and Applications for Finding Physicochemical Features that Improve Material Properties (*Shimadzu Corporation*) ○Shiori Nagai

Shimadzu Corporation is developing software systems and data processing algorithms to promote materials informatics (MI) which focuses on utilization of analytical instrument data generated by gas chromatography, infrared spectroscopy and other instruments. In general, MI analysis using the composition of material and synthesis conditions is able to find the optimal combination of parameters to achieve the target performance, although it is difficult to explain why. On the other hand, if we perform a regression analysis using the feature quantities obtained from the analytical instrument data of the material as explanatory variables, the performance of the material as objective variables, we can obtain clues to find out the physical features and chemical components that contributing to the performance of the material. We believe that combining the information obtained through such analysis with expertise and experiential knowledge from researchers and developers in material field, it would be easier to form hypothesis and lead to speeding up development.

In order to utilize analytical instrument data smoothly for MI analysis, two functions are required: (1) function to collect and organize dataset used for machine learning, and (2) function of data processing for feature extraction and data standardization. In this talk, we will introduce our efforts to realize the function (1) and the software systems under development. For function (2), we will explain the data processing that corrects the retention time misalignment of a group of chromatogram data with an illustrative case.

島津製作所は、ガスクロマトグラフィーや赤外分光法などに代表される分析機器データの活用に重点を置いたマテリアルズ・インフォマティクス(MI)を推進するためのソフトウェアシステムおよびデータ処理アルゴリズムの開発を進めている。一般に、材料の組成や合成条件を用いた MI 解析では目標性能の達成のために最適なパラメータの組み合わせを見つけることが出来ても、その根拠を説明するのが難しかった。それに対して、例えば、材料の分析機器データから得られる特徴量を説明変数とし材料性能を目的変数とする回帰分析を行えば、その性能に寄与する物理的特徴や化学的成分の手掛かりを得ることができる。このような解析で得られた情報を材料開発に従事する研究開発者の専門知や経験知と結びつけることで、仮説形成が容易になり開発のスピードアップにつながると考えている。

MI 解析で分析機器データをスムーズに利用するためには、(1)機械学習に利用したいデータ群を集めて整理できる機能、(2)特徴量抽出や規格化のためのデータ処理機能の 2 つが必要になる。本講演では、(1)の機能実現に向けた取り組みと開発中のソフトウェアシステムを紹介し、(2)の機能についてはクロマトグラムデータ群の保持時間ずれを補正するデータ処理を例示的なケースで説明する。

© The Chemical Society of Japan

4:40 PM - 5:00 PM (Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:00 PM K401)

[2K40109-09-2add] Discussion

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | New trends in photovoltaics: progresses and future developments

[K405-2vn] New trends in photovoltaics: progresses and future developments

Chair, Symposium organizer: Hisanori NAGATOMI, Shigeru Ikeda, Tsutomu Miyasaka, Yutaka Matsuo
Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-2vn-01] Exploration of Organic Photovoltaic Materials based on Machine Learning and Microwave Spectroscopy

○Akinori Saeki[1] (1. Osaka University)

4:10 PM - 4:40 PM

[K405-2vn-02] Current Status and Future Prospects for Organic Photovoltaics

○Itaru Osaka[1] (1. Hiroshima University)

4:40 PM - 5:10 PM

©The Chemical Society of Japan

機械学習とマイクロ波分光による有機太陽電池材料の探索

（阪大院工[1]）○佐伯 昭紀[1]
Exploration of Organic Photovoltaic Materials based on Machine Learning and Microwave Spectroscopy ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Akinori Saeki[1]

Non-fullerene, a small molecular electron acceptor, has substantially improved the power conversion efficiency of organic photovoltaics (OPVs). However, the large structural freedom of π-conjugated polymers and molecules makes it difficult to be explored with limited resources. Machine learning, which is based on the rapidly growing artificial intelligence technology, is a high-throughput method to accelerate the speed of material design and process optimization; however, it suffers from limitations in terms of prediction accuracy, interpretability, data collection, and available data. This presentation discusses the trends in ML-OPV publications, the NFA category, and the effects of data size and explanatory variables on the prediction accuracy and explainability, which broadens the scope of ML and would be useful for the development of next-generation solar cell materials.
Keywords : Machine Learning; Organic Solar Cells; Microwave Conductivity

近年、人工知能（AI）技術に基づく機械学習（ML）が注目を集めている[1,2]。ML は大量の数値データの入力・出力の関係を学習することで、量子化学計算や分子動力学シミュレーションと比べて非常に高速なデータ処理を可能とする。しかし、有機太陽電池（OPV）素子の光電変換効率（PCE）は、電子状態と化学構造およびバルクヘテロ接合（BHJ）のドメインのサイズと純度、結晶性、および界面など多くの複雑因子が影響するため、ML の利用はまだ限定的である[3-5]。したがって、OPV 材料の開発は、主に研究者の経験や試行錯誤によって主導されてきた。しかし、この通常のアプローチでは広い化学空間での迅速な探索は不可能である。一方で、ML は複雑な OPV システムの設計を非常に高速に処理でき、確立された因果関係や理論がない場合でも何らかの出力を与える。さらに、コンビナトリアル自動合成や実験的特性スクリーニングは、ML とも互換性が高い。本講演では、ML を利用した OPV の開発の現状、ML-OPV 開発に適用する際の一般的な問題、すなわち必要なデータ数、および計測や直観との連携を議論する[6,7]。

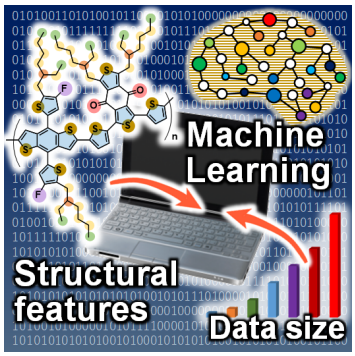


Fig. 1. Graphic abstract of ML-OPV research.

1) A. Saeki, K. Kranthiraja, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, SD0801. 2) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307. 3) S. Nagasawa, E. Al-Naamani, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2639. 4) K. Kranthiraja, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2011168. 5) K. Kranthiraja, A. Saeki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 28936. 6) Y. Miyake, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 12391. 7) Y. Miyake, K. Kranthiraja, F. Ishiwari, A. Saeki, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 6912.

© The Chemical Society of Japan

有機薄膜太陽電池の現状と今後の展望

（広大院先進理工）尾坂 格
Current Status and Future Prospects for Organic Photovoltaics (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) Itaru Osaka

In recent years, the power conversion efficiency of organic photovoltaics has been significantly improved. However, there still remains some important issues such as the reduction of voltage loss, more specifically the trade-off between voltage loss and photocurrent generation for the further improvement of the efficiency. In parallel, it is also important to discuss what are unique applications for organic photovoltaics. In this presentation, I will show and discuss the current status and future prospects for organic photovoltaics from these viewpoints. I will also show our recent results on the development of new π-conjugated polymers and molecules that are used for semiconductors for organic photovoltaics.
Keywords : Organic Photovoltaics; π-Conjugated Polymers; Organic Semiconductors; Fullerene; Nonfullerene

近年、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は飛躍的に向上している。しかし依然として、電圧損失の改善や、電圧損失と電荷生成のトレードオフ解消という課題は残っている[1)]。一方、同じ塗布型であるペロブスカイト太陽電池の開発が進む中、有機薄膜太陽電池ならではの用途開発も、性能向上とは別の観点で重要な課題である。本講演ではこれらの点を中心に、有機薄膜太陽電池の現状について、当グループでの最近の研究成果を含めて紹介し、今後の展望について議論したい。

1) M. Saito, H. Ohkita, I. Osaka, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20213–20237.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3am] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada
Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-3am-01] CO_2 reduction promoted by diverse energy-responsive designer molecular catalysts

○Susumu Saito[1] (1. Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University)

9:10 AM - 9:40 AM

[K405-3am-02] Catalytic active site and reaction mechanism of methanol synthesis from carbon dioxide

○Junji Nakamura[1] (1. Kyushu University)

9:40 AM - 10:10 AM

[3K40501-03-4add] Incubation Time

10:10 AM - 10:20 AM

[K405-3am-03] Chiyoda's efforts to commercialize a large-scale hydrogen supply chain

○Yoshimi Okada[1] (1. Chiyoda Corporation)

10:20 AM - 11:20 AM

[3K40501-03-6add] Incubation Time

11:20 AM - 11:30 AM

©The Chemical Society of Japan

多エネルギー応答型精密分子触媒が拓く CO_2 還元反応

（名大 IRCCS[1]・名大院理[2]）斎藤 進[1,2]

CO_2 reduction promoted by diverse energy-responsive designer molecular catalysts

([1]*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University*; [2]*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Susumu Saito[1,2]

Exploration to diversify carbon resources including renewables and CO_2 in the carbon recycling society is one of the most urgent missions for human beings since the increasing resources/energy demand is in drastic conflict with the limited global fossil fuels storage. In particular, an effective catalytic system for converting thermodynamically highly stable CO_2 to energy-rich carbon feedstock would be the key to realizing a carbon-neutral society; for its effective reduction, the generation of a chemically highly potential hydrogen atom and electron is required. This lecture will present the development of designer molecular catalysts (metal complex catalysts) that are responsive to different energies including light, thermal and electric energies for effective CO_2 reduction.

Keywords：molecular catalyst; CO_2 reduction; photon energy; thermal energy; electric energy

我々はこれまでに，様々な分子性の触媒を編み出すことで多彩な化学反応を実現し，現代有機合成化学の発展に貢献するとともに，未来型の物資変換科学へと移行するための布石を投じてきた．現在，新しい触媒プロセスの創出を通じて持続可能な社会の基軸となる合成化学のみならず分解化学の開拓にも挑戦している．エネルギー，資源，環境，ヘルスケアなどで人類が直面する課題の解決に資する基盤的学術とその応用技術を生み出すことが，その先の SDGs への本質的な貢献へと繋がると信ずる我々の主たる目標と使命である．炭素資源を多様化し資源循環する社会システムの必要性が顕在化しているなか，SDGs への道筋に大きな影を落としている二酸化炭素（CO_2）は炭素ニュートラルな社会の鍵を握る物質だが，熱力学的に極安定なため，CO_2 の触媒的還元によるエネルギー豊富な炭素原料への変換には高エネルギーの「水素」や「電子」を必要とする．本講演では，熱，光，そして電気のエネルギーすべてに応答する精密分子触媒（金属錯体触媒）の開拓，ならびにそれらを用いる高活性な「水素」や「電子」の発生法と CO_2 還元法の新展開について最新の成果を中心に紹介したい．多様なエネルギーに応答する金属錯体触媒として注目しているのは，PNNP 型四座配位子を有する一連の遷移金属錯体（(PNNP)M 錯体）である（**図1a**）．

熱エネルギーと水素 H_2（電子源）を用いる CO_2 還元．触媒前駆体(PNNP)Ir 錯体[1)]のビピリジン（bpy）部位は自己水素化によって環還元され大きな構造変化を伴うが，その結果生じる触媒の構造自体は高温・高 H_2 圧下にあっても頑健なため，CO_2 からの CH_3OH 形成を促進する分子触媒として従来にない高い触媒回転数 (TON)を示した．

光エネルギーと有機物（電子源）を用いる CO_2 還元．単核・単独で働く触媒前駆体(PNNP)Ir 錯体を自己光増感型 CO_2 還元触媒として用いる系を開発した．そのビピリジン部位は可視光の効果的な吸収に必須であるため，H_2 を用いる CO_2 還元系とは大

© The Chemical Society of Japan

きく異なり，如何にして M(bpy)構造を長時間の光照射下においても維持できるかが第一の成功の鍵を握る．これまで Re や Ir，Ru などの貴金属錯体を中心に自己光増感型の単核光触媒が開発されてきたが，一酸化炭素（CO）選択的な還元系がほとんどであり，ギ酸 (HCO_2H) 選択的な還元系を実現したわずか数例のみにおいては，低い TON_{HCO2H}（～20）にとどまり [2]触媒の頑健性や光量子効率・収率，スケーラビリティにも多くの改善の余地があった．その中で「光に対しても頑健な (PNNP)Ir 錯体の M(bpy)構造」を CO_2 還元の高 $TON_{HCO2H+CO}$ （> 10,000）で証明する（**図1b**）とともに，ギ酸選択性を得るための合理的な触媒設計指針を提案した [3]．その後の検討の結果，6 族から 9 族かつ 3d から 5d ブロックに属するいずれの遷移元素 M であっても同様に「(PNNP)M 錯体の構造的頑健さ」が比較的保証され，光増感剤の種類と有無をうまく選べば CO_2 の光還元に有効に活用できることも見出し，一部を報告した [4]．

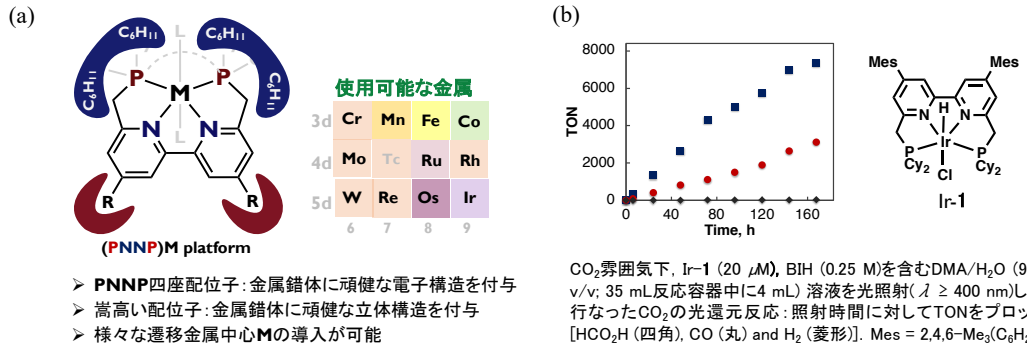


図1 (a) 多彩な(PNNP)M 錯体. (b) Ir-**1** を用いる CO_2 の光還元反応における生成物 TON の経時変化.

電気エネルギーと水（電子源）を用いる CO_2 還元. Pt 電極（アノード）と(PNNP)Ir 錯体を担持した炭素電極（カーソド）および弱塩基性水溶液で構成される電解セルを構築した．両電極を銅線で繋ぎ電圧を印加したところアノードで水が酸化され水から取り出された電子が銅線を伝わりカーソドの(PNNP)Ir 錯体に注入された．その結果 CO_2 電気還元が効果的に進行し，低過電圧と高 Faraday 効率で HCO_2H が選択的に形成された [5]．電気エネルギー供給源として太陽電池を装着した電解セルを用いたところ，高い太陽光–化学物質変換効率（~10%）で CO_2 還元が進行することも証明した．

1) B. Grømer, S. Yoshioka, S. Saito, *ACS Catal.*, **12**, 1957 (2022); S. Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito, *Sci. Adv.*, **6**, eabc0274 (2020); CO_2 hydrogenation: B. Grømer, S. Saito, *manuscript submitted*. 2) R. Cauwenbergh, S. Das, *Green Chem.*, **23**, 2553 (2021). 3) K. Kamada, J. Jung, Y. Kametani, T. Wakabayashi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S.-H. Bae, M. Muraki, M. Naruto, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saito, *Chem. Commun.* (*Invited in Pioneering Investigators Collection 2022*), **52**, 9218 (2022); K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukuzumi, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 10261 (2020). 4) T. Wakabayashi, K. Kamada, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, *Organometallics* (*Invited in a Special Issue on "Sustainable Organometallic Chemistry"*), **41**, 1865 (2022); K. Kamada, H. Okuwa, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, *Synlett* (*Invited for a Cluster to honor Prof. Shunichi Fukuzumi on the occasion of his 70th birthday*), **33**, 1137 (2022). 5) *manuscript in preparation*.

© The Chemical Society of Japan

二酸化炭素からのメタノール合成における触媒活性点と反応機構

（九大 MCI-CNRC, I²CNER[1]）中村 潤児 [1]

Catalytic Active Site and Reaction Mechanism of Methanol Synthesis from CO_2 ([1]*Mitsui Chemicals, Inc. – Carbon Neutral Energy Research Center, International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*) ○Junji Nakamura[1]

Methanol synthesis from CO_2 ($CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$) is attracting attention not only as a chemical use of CO_2 but also as a central reaction in a hydrogen society that utilizes renewable energy. Cu/ZnO catalyst is widely known to show high activity. However, despite more than 30 years of research regarding the active site and the reaction mechanism, they are still controversial. We have claimed that CuZn alloy site is the active site, but there are also claims that the interface between Cu and ZnO is the active site[1)]. In my presentation, I will first introduce the controversy. Next, as a method for activating CO_2, I will talk about a surface reaction mechanism that is driven by the excitation of bending vibrations of CO_2[2)]. When the linear molecular axis of CO_2 is bent, the LUMO energy level is lowered and it readily reacts with hydride-like adsorbed hydrogen on the Cu surface via an Eley-Rideal type mechanism. Finally, I will talk about the reaction mechanism via dioxymethylene ($HCHOO_a$) adsorbed species[3)].

Keywords : Methanol Synthesis; CO_2; Cu/ZnO Catalyst; Active Site; Reaction Mechanism

CO_2からのメタノール合成（$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$）は、$CO_2$の有効利用のみならず、再生可能エネルギーを活用する水素社会において中心となる反応として注目されている。Cu/ZnO 系触媒が高活性を示す。しかし、活性点や反応メカニズムに関する研究が 30 年以上にわたり行われてきたが、今なお論争となっている。演者は、CuZn 合金サイトが活性であると主張してきたが、Cu と ZnO の界面が活性点であるという主張もある [1)]。本講演では、まずその論争について紹介する。次に、CO_2を活性化する方法として、CO_2を「折り曲げる」、すなわち、変角振動の励起で駆動する表面反応メカニズムを紹介する [2)]。CO_2は、その直線的分子軸が折れ曲がると、LUMO のエネルギー準位が低下し、Cu 表面上のヒドリド的な吸着水素と Eley-Rideal 型機構で容易に反応する。最後に、反応機構として、ジオキシメチレン（HCHOOa）吸着種を経由するメカニズムについて述べる [3)]。

1) Comment on “Active sites for CO_2 hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts, J. Nakamura, T. Fujitani, S. Kuld, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science*, **2017**, 357, 6534.

2) Vibration-driven reaction of CO_2 on Cu surfaces via Eley–Rideal-type mechanism, J. Quan, F. Muttaqien, T. Kondo, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, J. Nakamura, *Nature Chem.***2019**, 11,722.

3) Hydrogenation of Formate Species Using Atomic Hydrogen on a Cu(111) Model Catalyst, K. Takeyasu, Y. Sawaki, T. Imabayashi, S. E. M. Putra, H. H. Halim, J. Quan, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, T. Kondo, T. Fujitani, and J. Nakamura, *J.Am.Chem.Soc.*, **2022**, 144, 12158.

© The Chemical Society of Japan

10:10 AM - 10:20 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K405)

[3K40501-03-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

千代田化工建設の大規模水素サプライチェーン実用化への取組み

（千代田化工）○岡田佳巳

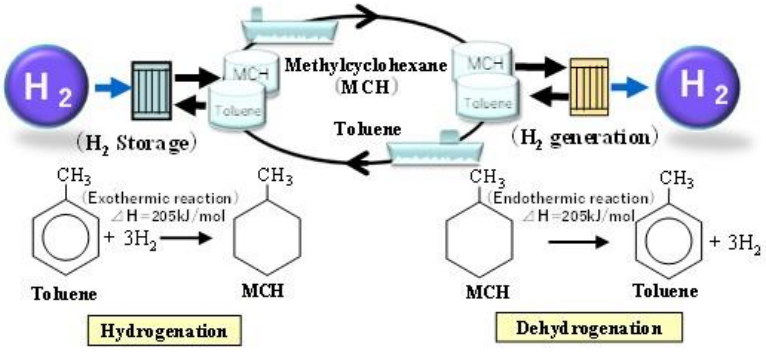
Chiyoda's efforts to commercialize a large-scale hydrogen supply chain

(Chiyoda Corporation)

Expanding the hydrogen energy utilization is essential for decarbonization, and the commercialization of hydrogen energy carrier systems that can "store" and "transport" hydrogen on a large scale is necessary. The organic chemical hydride method incorporates hydrogen atoms into the molecular structure of methylcyclohexane (MCH) a liquid organic hydrogen carrier (MCH-LOHC) to store and transport hydrogen in a liquid state under normal temperature and pressure, and is a highly safe method with low business risk. Chiyoda has been developing the technology since 2002, completed a pilot demonstration in 2014 and named it the "SPERA Hydrogen™ System," and successfully completed an international supply chain demonstration that transport hydrogen from Brunei to Japan on a large scale in 2020, moving to the commercialization stage. Currently, Chiyoda is conducting feasibility studies with a number of domestic and foreign companies with the aim of commercializing the system as soon as possible.

Keywords : Hydrogen; Storage; Transportation; Methylcyclohexane; Toluene

脱炭素化には水素エネルギーの利用拡大が不可欠であり、大規模に水素を「貯める」「運ぶ」が行える水素エネルギーキャリアシステムの実用化は必須である。有機ケミカルハイドライド法は、液体有機水素キャリアーとして利用するメチルシクロヘキサン（MCH-LOHC）の分子構造に水素原子を取り込むことで、常温常圧の液体として水素を貯蔵・輸送できる方法であり、安全性が非常に高く事業リスクが少ない方法である。千代田化工では、2002 年から技術開発を行い、2014 年にパイロット実証を完了して「SPERA Hydrogen™ システム」と命名した。2020 年にブルネイから日本に水素を大規模に輸送する国際間サプライチェーン実証を成功裡に完了して商業化段階に移行している。現在は早期の実用化を目指した実用化検討を内外の多くの企業と実施している。



1) 液体有機化合物を用いる水素サプライチェーンの安全性, 岡田佳巳, 安全工学誌 **2022**, *61*,

© The Chemical Society of Japan

396. “Safety of Hydrogen Supply Chain using LOHC, Y. Okada, Safety Engineering, **2022**, *61,* 396.

© The Chemical Society of Japan

11:20 AM - 11:30 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K405)

[3K40501-03-6add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

[K402-3am] Emerging Healthcare Technology for Diagnosis and Prevention of Infectious Diseases

Chair, Symposium organizer: Junichi Sugiyama, Kaori Sakurai, Takeaki Ozawa
Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3am-01] Chemical biology aiming at the development of anti-infectious agents
○HIROYUKI OSADA[1] (1. RIKEN)
9:05 AM - 9:55 AM

[K402-3am-02] Development of multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA) for a virus detection technology baring both rapidity and high sensitivity
○Takashi Fukuda[1], Masato Yasuura[1], Yukichi Horiguchi[1], Hiroki Ashiba[1], Zheng Lin Tan[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
9:55 AM - 10:18 AM

[3K40201-05-4add] Incubation Time
10:18 AM - 10:26 AM

[K402-3am-03] Development of automated platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis
○Rikiya Watanabe[1] (1. RIKEN)
10:26 AM - 10:49 AM

[K402-3am-04] A journey of the Japan's firstly approved SARS-CoV2 antigen tests.
○Shintaro Yagi[1] (1. FUJIREBIO Inc.)
10:49 AM - 11:12 AM

[3K40201-05-7add] Incubation Time
11:12 AM - 11:17 AM

[K402-3am-05] Development of the technology to visualize viruses by luminescnece using antibody and aptamer
○Kazunori Ikebukuro[1], Ryutaro Asano[1], Daimei Miura[1], Wakana Hayashi[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)
11:17 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

感染症治療薬探索のためのケミカルバイオロジー

（理研[1]・静岡県大[2]）○長田 裕之[1,2]

Chemical Biology for Exploring Anti-infective Agents

([1]*RIKEN CSRS,* [2]*Dept Pharm Sci, Univ Shizuoka*) ○Hiroyuki Osada,[1,2]

In this presentation, I will introduce our chemical biology research aiming at the development of antiviral and antifungal agents. 1) Search for antiviral agents by chemical array: The chemical array in which several thousand compounds were spotted in duplicate on one chip was used to search for substances that bind to the Vpr protein of the AIDS virus. Hit compounds were evaluated as anti-AIDS virus agents. 2) Search for antifungal agents by image analysis: Using the chemical library held by the RIKEN Natural Products Depository (NPDepo), we searched for compounds that induce morphological changes in filamentous fungi (Pyricularia oryzae) and yeast (Candida albicans).

Keywords : Antifungal Antifungal; Chemical Array; NPDepo; Screening

本講演では、我々が行っている抗ウイルス剤と抗真菌剤の開発を志向したケミカルバイオロジー研究を紹介する。１）化合物アレイによる抗ウイルス剤の探索：１枚のチップに約 3000 化合物を 2 連でスポットした化合物アレイを用いて、エイズウイルスの Vpr タンパク質と結合する物質を探索した。ヒット化合物は、抗エイズウイルス剤としての評価を行った。２）画像解析による抗真菌剤の探索：理研天然化合物バンク（NPDepo）が保有する化合物ライブラリーを用いて、糸状菌（イモチ病菌）および酵母（カンジダ菌）の形態変化を誘導する化合物を探索した。

1) Osada H. 2010. Introduction of new tools for chemical biology research on microbial metabolites. Biosci Biotechnol Biochem 74:1135-1140.
2) Revie NM, et al. 2022. Targeting fungal membrane homeostasis with imidazopyrazoindoles impairs azole resistance and biofilm formation. Nature Commun 13:3634.

© The Chemical Society of Japan

迅速性・高感度の両立に向けた多粒子格納型デジタルイムノアッセイ技術の開発

（産総研[1]）○福田 隆史[1]・安浦 雅人[1]・堀口 諭吉[1]・芦葉 裕樹[1]・陳 政霖[1]

Development of multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA) for a virus detection technology baring both rapidity and high sensitivity ([1] *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Takashi Fukuda[1], Masato Yasuura[1], Yukichi Horiguchi[1], Hiroki Ashiba[1], Zheng Lin Tan[1]

To exit from the COVID-19 pandemic without compromising social security, it is important to develop a reliable virus detection system with high sensitivity and fast detection time. While the PCR method has been established as the gold standard for virus detection, it takes more than 2 hours through nucleic acid extraction, reaction, and quantification, which is not enough as a rapid detection system. The case of rapid PCR detection devices, false negatives for samples of Ct > 30 has been reported[1)]. Therefore, a development of rapid and highly sensitive virus detection system is attractive theme. Here, we report a novel, highly efficient, and sensitive virus detection method based on surface-modified magnetic particles: multiparticle-concentrated digital immunoassay (MCDIA). Influenza A virus (IAV) particles in a specimen were captured by a high concentration of antibody-modified magnetic particles. Magnetic particles with IAV were enclosed in a well array for digital detection based on the signal intensity from a fluorogenic substrate, 2'-(4-methylumbelliferyl)-α-D-N-acetylneuraminic acid) (MUNANA) released by enzymatic hydrolysis by neuraminidase, an IAV surface protein. Our developed method is characterized by the volume of each well at sub-pL, thus a large number of magnetic particles could be trapped in each well. As a result, we have successfully achieved the limit of detection of 100 copies/mL of IAV within 20 minutes of a reaction time [2)]. Furthermore, we have improved the MCDIA protocol and succeeded in developing a sandwich assay that functions without virus-specific proteins-reacting fluorescent substrate. SARS-CoV-2 is trapped by antibody-modified magnetic particles and labeled with a β-galactosidase-labeled antibody, which releases resorufin, a fluorophore from resorufin β-D-galactopyranoside. We have achieved > 100 times higher sensitivity (100 $TCID_{50}$/mL) within a shorter reaction time (3 minutes) compared to existing antigen test kits.

Our developed method could facilitate rapid detection with a low false negative rate, which could be an effective tool for on-site testing and help to control viral infection.

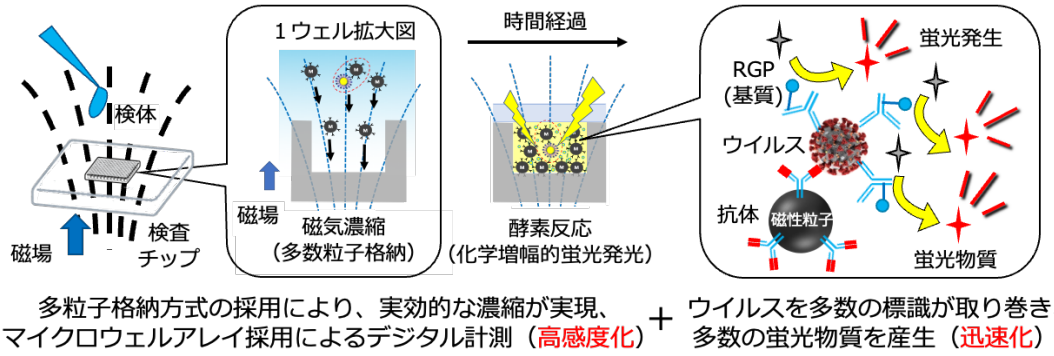
Keywords : new coronavirus (SARS-CoV-2); virus testing method; antibody modified magnetic particle; sub-pL well; multiparticle-concentrated digital immunoassay

コロナ禍からの脱却に向け、安心・安全を犠牲にすることなく活発な社会・経済活動の再始動を図るには、高感度・迅速性を兼ね備えた信頼性の高いウイルス検査法の普及が必須である。新型コロナウイルス検出に多く用いられた PCR 検査は、高感度で信頼性の高いウイルス検査法ではあるが核酸抽出～検出・定量に 2 時間程度と迅速性に欠ける。迅速化した PCR 検査装置も複数の医療機器メーカーから販売されているが、Ct＞30 の低濃度検体に対しては偽陰性による見落としが多くなる [1)]との報告も

© The Chemical Society of Japan

あり、高感度・迅速性の両立には至っていない。そこで、我々は、高性能抗体で表面修飾された磁性粒子を用いた独自の多粒子格納型デジタルイムノアッセイ(Multiparticle-concentrated digital immunoassay, MCDIA)を開発し、高感度と迅速性の両立を図った。検体中のインフルエンザ A ウイルス(IAV)を高濃度の抗体修飾磁性粒子により捕捉し、ノイラミニダーゼ（IAV の表面タンパク質）によって高効率に酵素分解される蛍光基質 MUNANA (2'-(4-Methylumbelliferyl)-alpha-D-N-acetylneuraminic acid)と共にウエルアレイに封じてデジタル検出を行うものであるが、（一般的なデジタル ELISA では数十 fL なことに比して）我々の系では各ウェル体積がサブ pL オーダーであり、各ウェルに多数の磁性粒子を格納している（実質的な濃縮を施している）点が特徴である。これにより、IAV 100 copies/mL の最小検出感度を反応時間 20 分で達成することに成功している [2]。さらに、MCDIA のプロトコル改良を進め、ウイルス固有のタンパク質に反応する蛍光基質が無くとも適用可能なサンドイッチアッセイタイプの検出系の開発にも成功した。抗体修飾磁性粒子と酵素(β-galactosidase, β-Gal)標識抗体で新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)を挟み込み、β-Gal で分解される蛍光基質 RGP (Resorufin β-D-Galactopyranoside)と共にウェルアレイに封入することで、既存の迅速検査キットよりも短い反応時間（3 分）で 100 倍以上の高感度（100 $TCID_{50}$/mL）の達成に成功した。

この方法によれば、見逃しのない迅速検査が可能となり、さまざまな施設に対するウイルスの持ち込みの防止など、その場検査の有効なツールとなるものと期待できる。



提案する多粒子格納型デジタルイムノアッセイの特徴とその概念図

1) Comparison of Cepheid Xpert Xpress and Abbott ID Now to Roche cobas for the Rapid Detection of SARS-CoV-2. M. C. Smithgall, I. Scherberkova, S. Whittier, D. A. Green, *J. Clin. Virol.* **2020**, *128*, 104428.
2) Quick and ultra-sensitive digital assay of influenza virus using sub-picoliter microwells. H. Ashiba, M. Yasuura, T. Fukuda, K. Hatano, M. Fujimaki, *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1213*, 339926.

【謝辞】本研究の成果の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP19005)、および、 JSPS 科研費 JP21H01466, TIA 連携プログラム探索推進事業かけはしの支援によるものです。また、研究遂行にあたり、筑波大学 川口敦史 先生、東京大学 中木戸誠 先生には貴重なご指導とご協力を賜りました。ここに感謝申し上げます。

© The Chemical Society of Japan

10:18 AM - 10:26 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402)

[3K40201-05-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

新型コロナウイルスの超高感度・全自動迅速検出装置の開発

（理研 CPR[1]）○ 渡邉力也 [1]

Development of automated platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis

([1]CPR, RIKEN) ○ Rikiya Watanabe[1]

In the ongoing COVID-19 pandemic, rapid and sensitive diagnosis of viral infection is a critical deterrent to the spread of SARS-CoV-2. To this end, we developed an automated amplification-free digital RNA detection platform using CRISPR-Cas13a and microchamber device (SATORI), which automatically completes a detection process from sample mixing to RNA quantification in clinical specimens within ~9 min [1,2,3]. SATORI detected SARS-CoV-2 genomic RNA with a LoD of < 6.5 aM, comparable to RT-qPCR. Additionally, SATORI discriminated between SARS-CoV-2 variants of concern with 98% accuracy. In this presentation, we would like to introduce future prospects of SATORI as a rapid and convenient diagnostic platform for viral infections, including our latest research results.

Keywords : Single molecule analysis; bioMEMS; CRISPR-Cas; SARS-CoV-2

昨今、新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の世界的な流行に伴い、迅速で感度の高い汎用的なウイルス感染診断法の確立が急務とされている。そこで、私たちは、「マイクロチップを用いた生体分子の 1 分子定量法」と「CRISPR-Cas を用いた核酸検出技術」を融合させることで、SARS-CoV-2 などの RNA ウイルスを 1 分子単位で高感度かつ世界最速の迅速性 (9 分以内) をもって全自動検出できる独自技術 (SATORI 法) の開発に成功した [1,2,3]。また、SATORI 法では、SARS-CoV-2 の RNA 遺伝子を RT-qPCR と同等の感度(LoD　< 6.5 aM)で検出できるだけでなく、1 塩基単位の変異解析から変異株を判定することも可能であり、COVID-19 の臨床検体を用いた実証実験では、陽性判定、および、罹患している変異株の判定において 98%の正解率を達成した。本演題ではそれらの技術開発の詳細を紹介するとともに、ウイルス検出技術としての近未来像を提示したい。

1. Amplification-free RNA detection with CRISPR-Cas13. Shinoda, H., Taguchi, Y., Nakagawa, R., Makino, A., Okazaki, S., Nakano, M., Muramoto, Y., Takahashi, C., Takahashi, I., Ando, J., Noda, T., Nureki, O., Nishimasu, H., & Watanabe, R. *Commun. Biol.* **2021**, 4, 476
2. Automated amplification-free digital RNA detection platform for rapid and sensitive SARS-CoV-2 diagnosis. Shinoda, H., Iida, T., Makino, A., Yoshimura, M., Ishikawa, J., Ando, J., Murai, K., Sugiyama, K., Muramoto, Y., Nakano, M., Kiga, K., Cui, L., Nureki, O., Takaeuchi, H., Noda, T., Nishimasu, H., & Watanabe, R., *Commun. Biol.* **2022**, *5*, 473.
3. Compact wide-field femtoliter-chamber imaging system for high-speed and accurate digital bioanalysis. Iida, T., Ando, J., Shinoda, H., Makino, A., Yoshimura, M., Murai, K., Mori, M., Takaeuchi, H., Noda, T., Nishimasu, H., & Watanabe, R., *Lab Chip* **2022**

© The Chemical Society of Japan

日本初の新型コロナウイルス抗原検査診断薬の開発から社会実装の道程

（富士レビオ株式会社）八木 慎太郎
A journey of the Japan's firstly approved SARS-CoV2 antigen tests (*FUJIREBIO INC.*) Shintaro Yagi

In December 2019, SARS-CoV-2 was reported to be the pathogen of severe acute respiratory syndrome (COVID-19) in China. In January 2020, the reported increasing number of COVID-19 cases in China prompted us to start research and development of a SARS-CoV-2 antigen test reagent. Owing to the materials, as native virus, provided among the AMED project members, that we participated in February 2020, we succeeded to develop the SARS-CoV-2 antigen kit that was approved as the Japan first in-vitro diagnostics (IVD) for SARS-CoV-2 antigen test in May 2020. In June of the year, a high-sensitivity quantitative antigen kit was approved as the first quantitative antigen IVD kit in the world, which has been used at airport quarantine since August 2020. The use of qualitative antigen kits has been expanding from healthcare settings to nursing homes. Now the kit is available as an over-the-counter (OTC) kit. Quantitative antigen kits have also been used not only in healthcare settings but also in large-scale events. In this presentation I will summarize the development of antigen kits, and the utilization of the antigen kits in Japan. I hope that our experience might help to practical implementation of scientific and technological developments.
Keywords：SARS-COV-2 antigen test, COVID-19

2019 年 12 月に中国で報告された重症急性呼吸器症候群（新型コロナ感染症：COVID-19）の原因病原体が新型コロナウイルス（SARS-CoV-2）であることが報告された。2020 年 1 月、日々拡大する中国での感染者の状況を鑑み、我々は SARS-CoV-2 の抗原検査薬の研究開発を開始した。同年 2 月、AMED 課題*に参加し、評価試料、実ウイルスでの検証を行う事ができ、国内での感染者がまだ限られていた同年 5 月に、本邦初の抗原定性検査薬の臨床検査薬としての製造承認を受け上市した。翌 6 月には世界初となる高感度抗原定量検査薬も承認され、8 月から空港検疫における新型コロナウイルス検査へ適用された。抗原定性検査薬は、医療機関での活用から高齢者施設等での活用、そして現在では OTC 薬として一般薬局での販売と活用の場を広げてきた。抗原定量検査も、空港検疫での活用に加え、医療機関、大規模イベントで活用されてきた。開発した抗原検査薬の社会実装の経過、活用状況を振り返ると共に、今後の科学技術開発の一助となることを期待し、その間に経験してきたことを報告する。*「新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の診断法開発に資する研究」（研究開発代表者：国立感染症研究所ウイルス病理部部長、鈴木忠樹）

© The Chemical Society of Japan

11:12 AM - 11:17 AM (Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K402)

[3K40201-05-7add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

アプタマーと抗体によるウイルスを光らせて直接見る技術の開発

（東京農工大院工）○池袋　一典・浅野 竜太郎・三浦 大明・林 和佳奈

Development of the technology to visualize viruses by luminescence using antibody and aptamer (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)
○Kazunori Ikebukuro, Ryutaro Asano, Daimei Miura, Wakana Hayashi

Visualization of the viruses in our surroundings should greatly make it easy for us to control SARS-CoV-2 infection and identify its route of infection However, such a method does not exist.

For visualization, we developed a detection method based on chemiluminescence using the antibody against SARS-CoV-2 (AbCoV) modified with Enzyme A and the aptamer against SARS-CoV- 2(ApCoV) fused with the aptamer which binds to Enzyme B and enhances its activity to generate chemiluminescence[1]. In the presence of SARS-CoV-2, both AbCoV and ApCoV bind to the surface of virus and Enzyme A and Enzyme B will be located in proximity in the range of several nanometers to several tens of nanometers when both of them are added to the sample solution. The substrate of Enzyme B is the product of the Enzyme A and therefore, by the addition of the substrate of Enzyme A, a series of reactions occurs and those result in chemiluminescence efficiently.

The detection of 10 dC (digital copies) of SARS-CoV-2 was achieved with the camera of the smartphone. This detection system enables us to perform on-site visualization of many kinds of viruses by exchanging antibody and aptamer against target virus since what we need is just adding the reagent to the viruses. We can expect its wide range of applications.
Keywords : Virus detection; Chemiluminescence; Antibody modified with Enzyme; Aptamer; Proximity

SARS-CoV-2 の感染対策において、ウイルスをその場で高感度検出できれば、感染対策は極めて容易になり、感染経路の同定も大変容易になる。特に感染対策に携わる人々の精神的ストレスは大きく軽減されるはずである。しかし、そのような手法は未だに存在しない。

そこで我々は、酵素 A で標識した抗ウイルス抗体と、酵素 B と結合した抗ウイルスアプタマー（核酸リガンド）とを、ウイルスに添加し、両方がウイルスに結合した場合だけ、化学発光が生じる試薬を開発した。酵素 A と酵素 B が数 nm から数十 nm 程度の距離で近接するので、酵素 A の触媒反応により生じた過酸化水素を、酵素 B がもう一つの基質と反応させる連続反応が効率よく起こり、化学発光が生じる。なお酵素 B は単独では弱い化学発光しか示さないが、アプタマーと結合した時だけ数百倍の発光を示すものを我々が見出して報告したもの[1]を用いた。

酵素 A 修飾抗ウイルス抗体、抗ウイルスアプタマー-酵素 B 活性増強アプタマー連結体の二つを、異なる濃度のウイルスを含んだ水溶液に添加し、室温で 15 分間インキュベートした後、両方の酵素の基質を含んだ試薬を添加すると、濃度依存的な化学発光を得ることができた。100 dC (digital copies)/mL から 500 dC/mL のウイルスを検

© The Chemical Society of Japan

出することが可能であり、同じ濃度のインフルエンザウイルスに添加してもほとんど化学発光は観察されず、特異的な検出が可能であった。

　添加するだけで検出できるので、分離等の作業なしでその場での高感度検出が可能であり、広範な応用が期待できる。

1) G-quadruplex-forming aptamer enhances the peroxidase activity of myoglobin against luminol. K. Tsukakoshi, Y. Yamagishi, M. Kanazashi, K. Nakama, D. Oshikawa, N. Savory, A. Matsugami, F. Hayashi, J. Lee, T. Saito, K. Sode, K. Khunathai, H. Kuno, K. Ikebukuro, *Nucleic Acids Res*. **2021**, 49(11), 6069-6081.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovative catalysts for the carbon negative technology

[K405-3pm] Innovative catalysts for the carbon negative technology

Chair, Symposium organizer: Hideshi SASAKURA, Kazuhiro Sayama, Koichi MATSUSHITA, Yuusuke Sunada
Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:20 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-3pm-01] Reductive transformation of carbon dioxide using powdered silicon as a reducing agent
○Ken Motokura[1] (1. Yokohama National University)
1:00 PM - 1:30 PM

[K405-3pm-02] Toward carbon neutral society - Catalytic CO2 conversion to fuel and chemicals
○Hiroyuki Kamata[1] (1. IHI Corporation)
1:30 PM - 2:00 PM

[3K40504-07-3add] Incubation Time
2:00 PM - 2:10 PM

[K405-3pm-03] Development of sustainable aviation fuels manufacturing process using FT synthesis technology
○Satoshi Terai[1] (1. Toyo Engineering Corporation)
2:10 PM - 2:40 PM

[K405-3pm-04] Catalysis for negative-emission
○Yasushi Sekine[1] (1. Waseda Univ.)
2:40 PM - 3:10 PM

©The Chemical Society of Japan

シリコン粉末を還元剤とする二酸化炭素の還元的変換反応

（横国大理工）○本倉 健
Reductive transformation of carbon dioxide using powdered silicon as a reducing agent (*Yokohama National Kyoto University*)○Ken Motokura

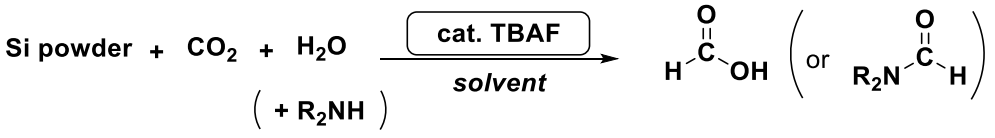
Fluoride-catalyzed reductive reactions of CO_2 using hydrosilanes[1] and disilanes[2] have been reported by our group. In the reaction of disilane ($R_3Si\text{-}SiR_3$), the in-situ formation of Si-H species from Si-Si bond, F- ion, and H_2O was demonstrated. The Si-H species reduces CO_2 to formic acid derivatives. These results suggest that metallic silicon containing Si-Si bond may act as a reducing agent of CO_2 in the presence of fluoride catalyst. Metallic silicon is possibly recoverable from waste solar panel. Herein, catalysis of fluoride for reductive transformation of CO_2 using silicon powder is investigated.[3]

The reaction of powdered silicon, CO_2, and H_2O proceeded with catalytic amount of TBAF, affording formic acid. In the presence of an amine, the corresponding formamide was formed.

Keywords : Carbon Dioxide; Fluoride Salt; Silicon; Formic Acid; Formamide

ケイ素系還元剤を用いると二酸化炭素（CO_2）の還元反応が熱力学的に有利に進行する。当研究室ではヒドロシラン（$R_3Si\text{-}H$）[1]やジシラン（$R_3Si\text{-}SiR_3$）[2]を還元剤とする CO_2 の還元反応に、フッ化物塩が有効な触媒として機能することを報告している。ジシランの反応では、F^-によって Si-Si 結合が活性されて水分子と反応し、系内で Si-H 種が生成し、これが CO_2 と反応することでギ酸の誘導体が得られる。この反応機構に基づけば、ジシランと同様に Si-Si 結合で形成されるシリコン（金属ケイ素）も還元剤として有効に機能すると予想される。一方で、多くの太陽光パネルはシリコン型であるため、廃棄される太陽光パネルから回収されるシリコンを還元剤として活用できる可能性がある。そこで本研究では、シリコン粉末を還元剤とする CO_2 の還元的変換反応における、フッ化物塩の触媒としての有効性を検討した[3]。

シリコンウエハを粉砕して得られたシリコン粉末と、tetrabutylammonium fluoride (TABF)および水を DMSO 溶媒中、1 atm の CO_2 雰囲気下で 95℃にて混合したところ、溶液中にギ酸の生成が確認された。投入した CO_2 基準のギ酸収率は最高で 68%に達した。安定同位体で置換した $^{13}CO_2$ を用いた反応では、生成したギ酸が ^{13}C で置換されており、ギ酸は CO_2 由来であることが確認された。また、この反応系にアミンを共存させることでホルムアミドが主生成物として得られた。



1) K. Motokura et al. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1217.
2) K. Motokura et al. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1464.
3) K. Motokura et al. *Energy Adv.* **2022**, *1*, 385; *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200230; *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 150.

© The Chemical Society of Japan

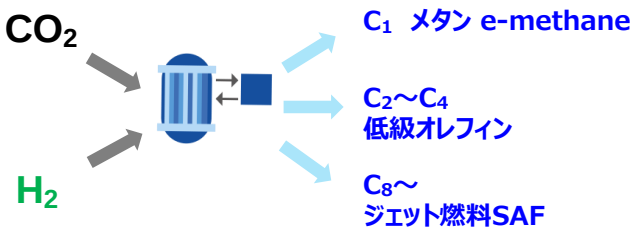
カーボンニュートラルに向けた二酸化炭素の燃料および化学原料化への取り組み

（株式会社ＩＨＩ[1]）鎌田 博之[1]
Toward carbon neutral society - Catalytic CO_2 conversion to fuel and chemicals ([1]*IHI Corporation*) Hiroyuki Kamata[1]

In order to reduce the increase in the concentration of CO_2 in the atmosphere, which is the main cause of global warming, there is an urgent need to transition to so-called carbon neutral society where the emission of CO_2 and its absorption and utilization are balanced. In addition to the suppression of CO_2 emissions from fossil fuels, the introduction of renewable energy and the use of hydrogen and ammonia fuels must be greatly expanded. On top of these efforts, the introduction of carbon recycling, which converts CO_2 as a carbon source into useful materials, is inevitably necessary as well. In this presentation, we will introduce our efforts to establish CO_2 conversion technology such as methanation to produce e-methane, lower olefins synthesis and sustainable aviation fuels (SAF) as carbon recycling solutions.
Keywords : CO_2; Carbon recycling; Methanation; Lower Olefins, SAF

地球温暖化の最大の原因である大気中 CO_2 濃度の上昇を止めるためには，排出を抑制するだけでなく，排出と固定・利用がバランスするいわゆるカーボンニュートラルな社会に速やかに移行することが望まれている。最大の CO_2 排出源は化石燃料によるエネルギー利用であるため，再生可能エネルギーや水素・燃料アンモニアの大量導入によるエネルギーの脱化石燃料化が必要である。その上で CO_2 を炭素源として捉え，CO_2 を有価物に変換して活用するカーボンリサイクルの導入が不可欠である。

IHI では触媒を用いて CO_2 を水素により還元することで，従来は化石資源を原料としている燃料や化学原料を合成することに取り組んでいる。都市ガスとしての導入が期待される CO_2 のメタネーションによる合成メタンの製造技術の他，フィッシャートロプシュ反応（FT 反応）を介して樹脂・プラスチックの原料である低級オレフィン類や持続可能な航空燃料（SAF）と呼ばれるジェット燃料の製造技術の開発を進めている [1,2]。本公演では IHI にて取り組んでいるカーボンリサイクル技術開発および実用化に向けた取り組みを紹介する。



1) 鎌田博之，二酸化炭素(CO_2)の再資源化に向けた触媒技術, IHI 技報, 2019, 59(1), 17.
2) 鎌田博之，二酸化炭素の燃料および化学原料化技術の開発，化学と教育，2022, 70(10), 468.

© The Chemical Society of Japan

2:00 PM - 2:10 PM (Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:20 PM K405)

[3K40504-07-3add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

FT 合成技術を用いた持続可能な航空燃料 SAF 製造プロセス開発の取り組み

（東洋エンジニアリング）○寺井　聡
Development of sustainable aviation fuels manufacturing process using FT synthesis technology (*Toyo Engineering Corporation*) ○Satoshi Terai

Efforts to reduce GHG emissions are being carried out in various fields as a countermeasure against global warming, and the aviation industry is no exception. International aviation is not a framework of the Paris Agreement since it is difficult to identify origins of CO_2 emissions, and International Civil Aviation Organization (ICAO) has been working on policy making for GHG emission reductions in aviation sector. Aviation sector currently emits approx. 2% of global GHG emissions, and about 1.3% are attributable to international aviation. It is predicted that aviation sector will emit GHG of 2.5 times level of 2020 by 2050 if no measures are taken. In order to address GHG emission reductions from international aviation, ICAO established objectives in 2010 to improve CO_2 efficiency by an average of 2% per annum, to achieve carbon neutral growth from 2020 (CNG2020). In addition, it was agreed to introduce a GHG reduction system using a market mechanism called CORSIA, which has been implemented in stages from 2021. Most recently, the 2022 ICAO General Assembly adopted a long-term global aspirational goal (LTAG) of achieving carbon neutrality by 2050. In such circumstances, technological R&Ds are advancing and new commercial projects are being created in various places of the world to develop and/or produce sustainable aviation fuels (SAF), “drop-in fuel” which does not require any modifications in current aircraft and aviation infrastructures, and therefore vital for fast-track achievement of ICAO’s goal.

In SAF production using Fischer Tropsch (FT) synthesis technology, synthesis gas from such as biomass gasification are converted to mainly straight-chain paraffins by FT synthesis reaction, and then the FT product is hydrocracked/isomerized to upgrade into synthetic crude oil. A jet fuel fraction obtained by distilling this synthetic crude oil becomes a synthetic jet fuel (FT-SPK). Under the current regulations, FT-SPK can be mixed with conventional jet fuel up to 50% and can be treated like conventional jet fuel if certain criteria are met.

Since 2007, TOYO has been developing small-to-medium scale Gas-to-Liquid (GTL) plant technology collaborating with Velocys Inc.[1)] For SAF production from biomass gasification, plant location adjacent to biomass resource would be desirable from LCA point of view, avoiding extra CO_2 emissions attributable to collection and transportation of bulky biomass, and therefore FT technology suitable to small-to-medium scale plant is preferred. Velocys’ FT synthesis technology, which uses a highly active catalyst and a microchannel reactor with excellent heat removal performance, reduces reaction volume to 1/10 compared with conventional technology. Therefore, FT island can be significantly downsized, easily

© The Chemical Society of Japan

modularized, and construction period can be shortened.

In this presentation, TOYO's current efforts on SAF manufacturing technology development based on FT synthesis which TOYO has been working on in NEDO project will be introduced.

Keywords : Fischer Tropsch synthesis, Sustainable Aviation Fuels, SAF, microchannel reactor

地球温暖化対策として GHG 削減の取り組みは各分野で行われているが、航空業界も例外ではない。国際航空分野の場合は、CO_2 排出地域の特定が難しい事から、いわゆるパリ協定の枠組みでは無く、国連の専門機関である国際民間航空機関 ICAO を中心に、GHG 排出削減に向けた取り組みが行われている。航空分野の CO_2 換算排出量は、世界の CO_2 排出量の約 2%に相当すると言われており、この内、約 1.3%が国際航空による排出とされ、何も対策を取らないと 2050 年には 2020 年比 2.5 倍の排出量となると予測された。そのため ICAO の 2010 年の総会で、2050 年までに年平均 2%の燃費効率改善と、2020 年以降 CO_2 排出量を増加させない目標（CNG2020）が合意された。加えて CORSIA と呼ばれる市場メカニズムを活用した温室効果ガス削減制度の導入により CNG2020 を 2035 年に達成することも合意され、2021 年以降、段階的に開始されている。更には 2022 年の ICAO 総会で、2050 年までのカーボンニュートラル達成とする長期目標（LTAG）が採択された。これらの目標を達成するためには、既存航空機にそのまま利用可能な、持続可能な航空燃料 SAF の導入が必須とされており、各所で取り組みが行われている。

FT 技術を用いた SAF 製造は、原料となるバイオマスのガス化等から得られる合成ガスを、FT 合成反応にて ASF 分布に従った主として直鎖パラフィンを経て、水素化分解・異性化反応で FT 合成原油を得る。この合成原油を蒸留分離したジェット燃料留分が合成ジェット燃料（FT-SPK）となる。現状の規格では FT-SPK を既存ジェット燃料と最大 50%まで混合し、所定基準を満たすことで、既存ジェット燃料と同等として扱う事が出来る。

東洋エンジニアリングでは、2007 年から米国 Velocys 社と協業して中小型の GTL プロセス開発を行ってきた [1]。バイオマス原料をガス化して SAF を得る場合、嵩高なバイオマス収集・輸送時の CO_2 排出量を考慮した LCA 的な観点から原料立地が望ましく、中小型プラントに適した FT 技術が望ましい。Velocys 社の高活性触媒と熱除去性能に優れたマイクロチャンネル反応器を用いた FT 合成技術は従来技術に比べて反応器を約 1/10 に小型化できるため、モジュール化も容易となり建設期間も短縮できるなどのメリットがある。

本講演では、NEDO 事業などで取り組んできた、FT 合成技術を軸とする SAF 製造技術の取り組みについて紹介する。

1) “The Microchannel Process Technology Will Pioneer GTL for Stranded and Off-shore Gas Utilization”, Kojima, Y., Gastech Conference & Exhibition, UK Excel London, 8-11 October 2012

© The Chemical Society of Japan

ネガティブエミッションの動向とその実現のための触媒技術

（早大院理工）○関根　泰
Recent trends in negative emissions and catalyst technologies (*Graduate School of Science and Engineering, Waseda University*) ○Yasushi Sekine

In the IPCC 6th report published in 2021/2022, it was shown that climate change is affecting all regions of the world and that this is attributable to anthropogenic CO_2 emissions at a very high reliability. On the Earth, which is a closed system in terms of elements, the concentration of CO_2 in the atmosphere has reached 413 ppm due to the continuous utilisation and burning of fossil resources, which are the legacy of prehistoric life. It is essential to break away from the use of fossil resources and expand the use of renewable energy sources in the future. At the same time, methods to capture and reduce the CO_2 in the atmosphere that has been emitted so far (negative emissions) will also be important. There are three major options for such methods: direct air capture and fixation, enhanced fixation by biomass, and CO_2 capture and fixation after biomass utilisation. As for CO_2 capture and fixation after biomass use, there are candidates such as carbonisation and CCS after absorption and separation by conventional physical and chemical methods. The carbonisation process is the main option when considering a catalytic process. Several methods are possible, such as catalytic dry reforming of biomethane to synthesis gas, followed by catalytic disproportionation and carbonisation of CO. The current status of such negative emissions and the role of catalytic processes for this purpose will be summarised and discussed.

Keywords：Negative emissions; Carbon dioxide capture; Catalytic processes

2021 年・2022 年に公開された IPCC 第 6 次報告において、気候変動が世界のあらゆる地域に影響を及ぼしていること、これが人為的な CO_2 排出などに非常に高い確率で起因していることが示された。物質としてみると閉鎖系である地球において、太古の生命の遺産である化石資源を掘削して利用・燃焼し続けることで、大気中の CO_2 濃度は 413ppm に到達している。今後、化石資源利用からの脱却、再生可能エネルギー利用拡大が必須であることは論を俟たない。同時に、これまで排出してしまった大気中の CO_2 を回収して削減する手法（ネガティブエミッション）も重要となる。このような方法として、大気からの直接 CO_2 回収固定(DAC)、バイオマスによる固定促進、バイオマス利用後の CO_2 回収固定の 3 つが大きな選択肢としてあり得る [1]。バイオマス利用後の CO_2 回収と固定としては、従来の物理・化学法による吸収分離を経た後に炭化・CCS などの候補がある。触媒プロセスとして考えると主に炭化プロセスが重要な選択肢となる。バイオメタンを触媒によりドライリフォーミングして合成ガスとした上で、CO のみを触媒により不均化して炭化するなど、いくつかの手法が考えられる。このようなネガティブエミッションの現状とそのための触媒プロセスの果たす役割について整理して今後を共に考えてみたい。

1)　関根　泰, 太陽エネルギー, 48(3), 6-10, 2022.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3pm] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto
Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3pm-01] Drug development to address underserved diseases: Development of bendamustine and piplines
○Masatoshi Hazama[1] （1. SymBio Pharmaceuticals Limited）
1:10 PM - 1:50 PM

[K402-3pm-02] Mechanism of Action and Advantages of "Regeneration-Inducing Medicine"
○Masatsune Okajima[1] （1. StemRIM Inc.）
1:50 PM - 2:30 PM

[3K40206-08-4add] Incubation Time
2:30 PM - 3:00 PM

[K402-3pm-03] Antibody Drug Discovery in the future
○Takuya Yokokawa[1] （1. Perseus Proteomics Inc.）
3:00 PM - 3:40 PM

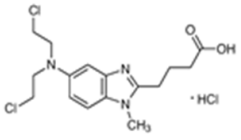
©The Chemical Society of Japan

空白の治療領域に挑む医薬品開発：ベンダムスチン塩酸塩の開発とパイプライン

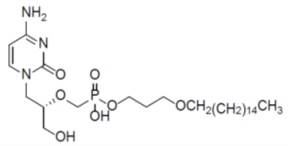
（シンバイオ製薬株式会社グローバル開発本部）波佐間正聡
Drug development to address underserved diseases: Development of bendamustine HCl and pipelines (*SymBio Pharmaceuticals Limited, Global Research & Development Division*) Masatoshi Hazama

The fundamental corporate goal of SymBio Pharmaceuticals is to deliver long-awaited new therapeutic options to patients and medical providers in the "underserved diseases". Through rapid development, bendamustine hydrochloride was approved for relapsed-refractory indolent non-Hodgkin lymphomas, mantle cell lymphoma, and then for chronic lymphocytic lymphoma, and finally it has become the standard treatment as including combination with antibodies, and furthermore it was recently approved for the first time to treat relapsed/refractory DLBCL. Liquid formulation enabling easier handling has been now broadly used. In other disease areas, we are also developing new drugs, particularly brincidofovir (BCV), a unique lipid-conjugated antiviral, is under development for post-transplant adenovirus infection which is often fatal but there is no established treatment. We are also pursuing new treatment methods with BCV through approaches including joint researches with academia.
Keywords : Bendamustine; lymphoma; brincidofovir

シンバイオ製薬の根本的な企業目標は、「空白の治療領域」で待ち望まれている新しい治療法を患者様・医療関係者に届けることです。これまでプリンアナログ様の骨格を持ちユニークな作用を示すアルキル化薬であるベンダムスチン塩酸塩は、迅速な開発により再発難治の低悪性度非ホジキンリンパ腫（NHL）、マントル細胞リンパ腫（MCL）に対する承認を得て以来、慢性リンパ性白血病、未治療 NHL・MCL に対して今では抗体医薬との併用も含め標準治療法となった他、再発難治のびまん性大細胞型 B 細胞リンパ腫に対する初めての承認薬となりました[1]。また、取り扱いがより簡便となった液剤も現在広く使われています。一方、異なる疾患領域においては、新規な薬剤開発を進めており、中でもユニークな脂肪鎖結合体であるブリンシドフォビルは、しばしば致死性となる一方で確立した治療法が無い移植後アデノウイルス感染症に対する治療薬として現在開発中で、他にもアカデミア共同研究等も含めた取り組みにより他の疾患に対する新たな治療法としての可能性を追求しています。



Bendamustine HCl



Brincidofovir

1) Murayama K., et al. Annals of Hematology 2022, 101, 979–989,

© The Chemical Society of Japan

「再生誘導医薬®」の作用機序・優位性

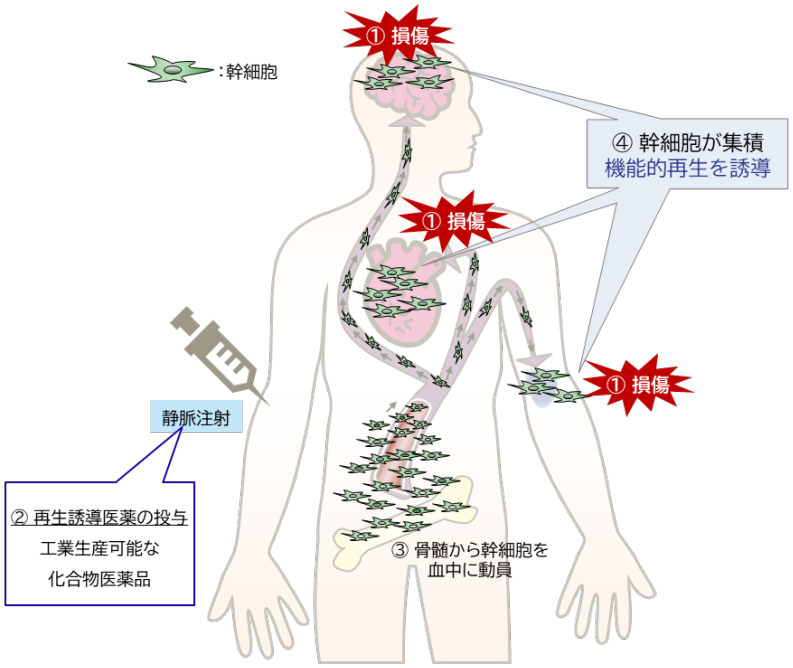
（株式会社ステムリム）岡島正恒
Mechanism of action and advantages of “Regeneration-Inducing Medicine” (*StemRIM Inc.*)
Masatsune Okajima

“Regeneration-Inducing Medicine” is a next-generation medicine that aims to overcome intractable diseases through an entirely new mechanism. In collaboration with Prof. Tamai in Osaka University, we have eliminated the innate immune activation domain, which induces inflammatory responses, from the HMGB1 protein and created a highly safe HMGB1 peptide with only mesenchymal stem cell mobilization activity. Because ectodermal mesenchymal stem cells are induced to the site of tissue damage without culturing externally, functional regeneration of damaged tissue can be promoted without the loss of cell migration ability, fibrosis regulation ability, and tissue regeneration ability that mesenchymal stem cells inherently possess. In addition, unlike cell therapy, Regeneration-Inducing Medicine can be produced in an industrially planned manner, thus reducing manufacturing costs.
Keywords : Peptide; Regeneration Medicine; Cell therapy; Orphan disease

「再生誘導医薬®」とは今までにない全く新しいメカニズムで難治性疾患の克服を目指す次世代の医薬品である。大阪大学・玉井教授との研究により HMGB1 タンパクより炎症反応を誘導する自然免疫活性化ドメインを除外し、間葉系幹細胞動員活性のみをもつ安全性の高い HMGB1 ペプチドを創製した。外胚葉性間葉系幹細胞を対外培養することなく組織損傷部位に誘導するため、間葉系幹細胞が本来保有する細胞遊走能力、繊維化調節能力、組織再生能力を喪失することなく損傷組織の機能的再生を促すことが可能である。また細胞治療と異なり再生誘導医薬®は工業的な計画生産が可能であるため製造コストを抑えることが可能である。

現在、栄養障害型表皮水疱症、急性期脳梗塞、変形性膝関節症、慢性肝疾患において臨床試験が進捗しており、そのほか肺線維症、筋萎縮性側索硬化症（ALS）など、外胚葉性間葉系幹細胞で治療効果が見込める疾患領域での適応拡大が期待される。

●再生誘導医薬®コンセプト図



© The Chemical Society of Japan

2:30 PM - 3:00 PM (Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K402)

[3K40206-08-4add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

これからの抗体創薬、ペルセウスプロテオミクスの挑戦

（株会社ペルセウスプロテオミクス[1]）○横川 拓哉[1]
([1]Perseus Proteomics Inc.) ○ Takuya Yokokawa,[1]

Perseus Proteomics was established in 2001 based on protein expression and antibody production technologies developed at the Laboratory for Systems Biomedicine, Institute for Advanced Study, University of Tokyo, with the goal of medical applications of antibodies for diagnostic and drug targets. We are constantly incorporating new and practical antibody technologies. We have licensed three anti-cancer drug pipelines to pharmaceutical companies through our technology for acquiring antibodies to target proteins that were previously difficult to create (Budded Virus). We have also discovered the antibody against transferrin receptor, that inhibit transferrin uptake through the use of our phage antibody library with highly diversed repertories and proprietary screening technologies. We are currently conducting clinical trial by this result.
We are seeking to provide solutions through collaborative research with many academic professors. In parallel with our own pipeline development, we also sell antibody reagents and conduct various antibody-related contract research in order to support academia and companies involved in the research and development of therapeutic antibodies. In this presentation, we will introduce some of our examples including transferrin receptor (PPMX-T003).
Keywords : Perseus Proteomics, Antibody, Phage display, Transferrin Receptor, PPMX-T003

ペルセウスプロテオミクスは、2001 年に東大先端研・システム生物医学ラボラトリーで開発された蛋白質発現・抗体作製技術を基盤として、診断・創薬標的に対応する抗体の医療応用を目指して設立されました。実用的で新しい抗体技術を常に取り入れています。従来は作成することが困難だった標的蛋白質に対する抗体の取得技術（Budded Virus）によって３つの抗がん剤パイプラインを製薬企業に導出しました。また、多様性に富むファージ抗体ラブラリと独自のスクリーニング技術等により、トランスフェリンの取込み阻害を実現するトランスフェリン受容体抗体を見出し、現在、臨床開発を進めています。
当社は、多くのアカデミアの先生との共同研究を通して新たな課題の解決を目指しています。自社でのパイプライン開発と並行して、抗体医薬品の研究開発に関係するアカデミアや企業様をご支援するべく、抗体試薬の販売やさまざまな抗体関連の受託研究も行っております。本講演では、当社の抗体技術の一部や現在開発中の抗 TFR 抗体(PPMX-T003)についてご紹介いたします。

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

[K401-3pm] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “ Soft Crystals”

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura
Fri. Mar 24, 2023 1:30 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3pm-01] Environmental Response and Functionalization of Luminescent Smart Soft Crystals

○Masako Kato[1] （1. Kwansei Gakuin University）
1:40 PM - 2:40 PM

[K401-3pm-02] Combination of Nanofiber Technology and Soft Crystal Sciece

○Kei Watanabe[1], Osamu Ohsawa[1] （1. NafiaS Inc.）
2:40 PM - 3:10 PM

[K401-3pm-03] Next-generation Soft Electronics Driven by High-performance and Solution Processable Organic Semiconductor Single Crystals

○Toshihiro Okamoto[1] （1. The University of Tokyo）
3:10 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

発光性スマートソフトクリスタルの環境応答制御と機能化

（関学大生命環境）加藤 昌子
Control of Stimulus Response and Functionalization of Smart Soft Crystals (*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*) Masako Kato

While polymers and liquid crystals are well known as stimulus-responsive materials, higher ordered materials called soft crystals attract much attention recently. Soft crystals respond to environmental small changes such as atmosphere and temperature, or mechanical stimuli, maintaining the structural order, resulting in visible and distinct changes in luminescence and color. Therefore, soft crystals are promising as sensing materials and also expected to construct systems that exhibit changes in properties such as magnetism and conductivity. In this talk, luminescent smart soft crystals that show sensitive and selective response will be introduced focusing on platinum(II) complex crystals that have been developed in our group.
Keywords : Soft Crystal; Luminescence; Chromism; Pt(II) Complex; Structural Transformation

刺激応答性材料といえば高分子や液晶が良く知られているが、近年、雰囲気や温度などの環境変化や機械的刺激に鋭敏に応答する結晶、ソフトクリスタルの発展が著しい[1,2]。ソフトクリスタルは、わずかな刺激に鋭敏に応答し、結晶の秩序性を維持したまま構造変化して、発光や色変化などの目に見える明瞭な変化を示す。このため、センシング材料として有望であるとともに、磁性や伝導性などの物性変化を示す系の構築も期待できる。本講演では、演者らが開発してきた発光性白金(II)錯体結晶を中心に、鋭敏かつ選択的な環境応答性を示す発光性スマートソフトクリスタルを紹介する。例えば、積層構造を精密に制御することにより、赤から青まで強発光を自在に発現させることができる集積発光性白金(II)錯体[3]、単結晶性を保持したままで水やメタノールの蒸気に選択的に応答する可逆的発光色変化（ベイポクロミズム）[4]、機械的刺激で非発光性の過冷却液体から強発光性結晶への相転移が誘起される刺激応答性白金(II)錯体[5]などが見いだされた。

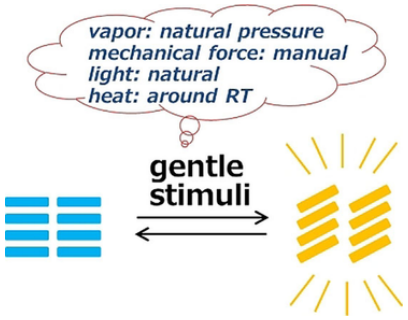


Figure 1. Soft crystals: Flexible response systems with high structural order.[1]

1) Concept of Soft Crystals. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5105.
2) Special Issue on Soft Crystals. M. Kato *et.al*., *J. Photochem. Photobiol. C.* **2022**, *51*, 100476–100486.
3) D. Saito, T. Ogawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18723.
4) D. Saito, T. Galica *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, e202200703.
5) M. Yoshida, V. Sääsk *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 10, 2102614.

© The Chemical Society of Japan

ナノファイバー技術とソフトクリスタル科学の複合化

(ナフィアス [1]) ○渡邊圭 [1]・大澤道 [1]
Combination of Nanofiber Technology and Soft Crystal Science ([1]*NafiaS Inc.*) ○ Kei Watanabe,[1] Osamu Ohsawa[1]

Nanofiber-based thin films (pore size of 10^{-6}~10^{-7} m) have been practically used as highly efficient filter materials. On the other hand, porphyrin-based thin films with molecular nanopores are also expected to play a crucial role in the field of filters, however, low strength of the films highly limits their easy-handling. Therefore, we have attempted to develop a filter material with high filtration efficiency and low-pressure loss by hybridizing the nanofiber thin film with the porphyrin thin film. The cm-ordered porphyrin thin films were successfully prepared by controlling the interfacial complexation reactions. To investigate filtering abilities, the large area (4cm×4cm) of nanoporous porphyrin-based 2D frameworks was hybridized with the nanofiber-based mesoporous thin film. In addition, fine particles were collected by the resultant porphyrin thin film, suggesting the development of filters based on molecular thin films can be expected.
Keywords : Nanofiber; Soft crystals; Porphyrin; Electrospinning;

ナノファイバー製薄膜(細孔径 10^{-6}~10^{-7} m)は、高機能性フィルタの材料として既に実用されている。一方で、ポルフィリン薄膜は分子性ナノ細孔を有しており、超高性能フィルタ分野での応用が期待できるが、膜強度が低く単体で扱うことが困難であった。そこで、ナノファイバー製薄膜とポルフィリン薄膜とを複合化させることによって、分子性ナノ細孔を生かした高い捕集能力と低圧力損失を有するフィルタ素材の開発を試みた。

液-液界面における錯形成反応を制御することで cm オーダーのポルフィリン薄膜の形成に成功した。フィルタ性能を調査するため、メソ細孔を有するナノファイバー製薄膜にナノ細孔を有するポルフィリン二次元構造体を複合化することで、大面積(4cm×4cm)の複合体を作製した。さらにフィルタ捕集効率試験の結果、ポルフィリン薄膜部分による微粒子捕集が観測された。これより、分子性薄膜に基づくフィルタとしての発展が期待できる。

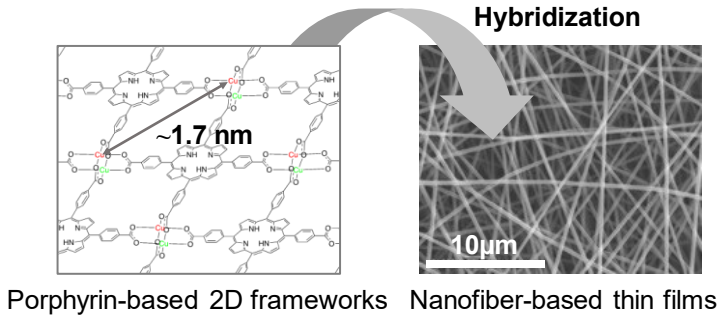


Fig. 1 Hybridization of porphyrin-based 2D frameworks with nanofiber-based thin films.

1) R. Makiura, et al., *Nature Mater*, **2010**, 9, 565. 2) R. Makiura, et al., *Sci. Rep*., **2013**, 3, 2506. 3) 青木佑奈, 修士論文, 2022, 東京大学.

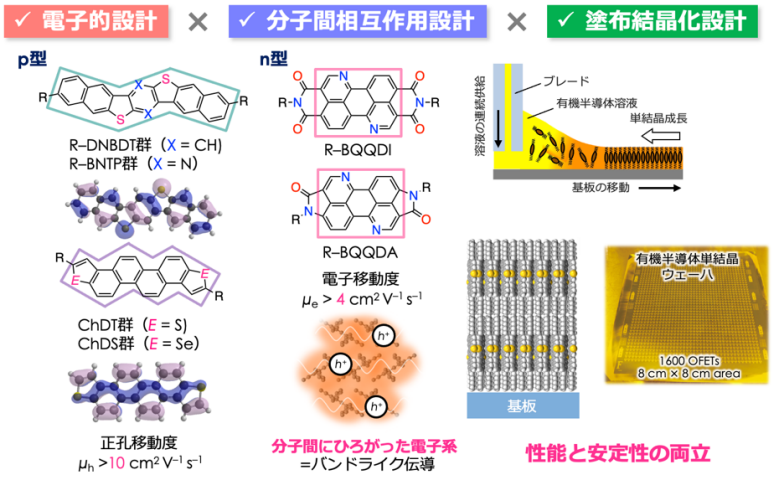
© The Chemical Society of Japan

高性能な塗布型有機半導体単結晶が切り拓く次世代ソフトエレクトロニクス

（東大院新領域[1]・JST CREST[2]）○岡本敏宏[1,2]
Next-generation Soft Electronics Driven by High-performance and Solution Processable Organic Semiconductor Single Crystals ([1]*Material Innovation Research Center (MIRC) and Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The Univ. of Tokyo,* [2]*CREST, JST*) ○Toshihiro Okamoto[1,2]

The development of practical organic semiconductors (OSCs) paves the way to next-generation organic-based soft electronics. Our group has demonstrated a unique and innovative molecular design strategy for p-type and n-type OSCs. For example, conceptually new bent-shaped π-cores introduce effective intermolecular orbital overlaps and suppression of molecular vibrations by their shape, leading high carrier mobility. Furthermore, suppressing intermolecular vibrations should also contribute to the thermal stability of the aggregated form and high thermal durability of the device. Thus, high performance p-type and n-type OSCs could realize high-end organic electronics such as CMOS logic circuits.
Keywords : Organic Semiconductors; High Carrier Mobility; Single Crystalline Thin-Film; Solution-Process; Band-like Transporting Materials

π 電子系分子の集合体である有機半導体を用いたソフトエレクトロニクスは，従来のシリコンベースの半導体技術では実現困難な新しい価値の創造が大いに期待される．講演者は，有機半導体の開発において，半導体性能のみならず，熱や大気などの環境ストレスに対する安定性などの付加価値を創出している．本講演では，高性能な塗布型有機半導体単結晶が切り拓く次世代ソフトエレクトロニクスについて発表する．



1)a) *Adv. Mater.* **25**, 6392 (2013). b) *Adv. Mater.* **26**, 4546 (2014). c) *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 14974 (2020). d) *Adv. Sci.* **5**, 1700317 (2018). e) *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 11159 (2022). 3) a) *Sci. Adv.* **6**, eaaz0632 (2020). b) *Chem. Mater.* **32**, 9115 (2020). c) *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 2095 (2021). d) *Commun. Chem.* **4**, 155 (2021). e) *Acc. Chem. Res.* **55**, 660 (2022). f) *Angew. Chem. Int. Ed.* e202206417 (2023).

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

[K402-3vn] Drug discovery bio-ventures that will support the health of human in the future

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Suga, Osamu Ohno, Shuichi YUNOMURA, Yuki Goto
Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 5:40 PM K402 (K402, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K402-3vn-01] Development of boron containing drug for boron neutron capture therapy

○Koki Uehara[1] （1. STELLA PHARMA CORPORATION）

4:10 PM - 4:50 PM

[K402-3vn-02] Modele Drug Development

○Kiyoshi Eshima[1] （1. Delta-Fly Pharma, Inc.）

4:50 PM - 5:30 PM

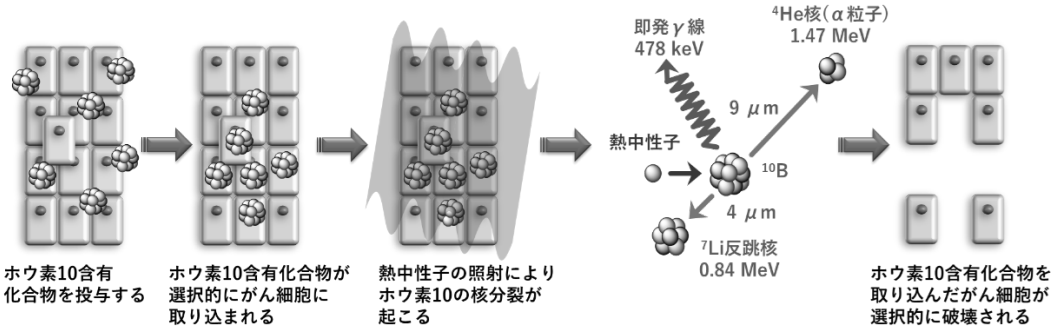
©The Chemical Society of Japan

ホウ素中性子捕捉療法（BNCT）に用いるホウ素医薬品の開発

（ステラファーマ株式会社）○上原 幸樹
Development of boron containing drug for boron neutron capture therapy (*STELLA PHARMA CORPORATION*) ○Koki Uehara

Boron neutron capture therapy (BNCT) is a new radiotherapy that utilizes the strong energy generated locally by the nuclear fission reaction between boron-10, a stable isotope of boron, and weak-energy thermal neutrons. BNCT can provide cell-selective therapy by using boron-10 drugs that accumulate in cancer cells. In this presentation, we will introduce the development of our world's first BNCT drug, which was approved in Japan in 2020.
Keywords : BNCT

ホウ素中性子捕捉療法（BNCT）は、ホウ素の安定同位体であるホウ素 10 と、エネルギーの弱い熱中性子との核分裂反応によって局所的に発生する強いエネルギーを利用した、新しいがんの放射線治療であり、2020 年に日本で承認された。BNCT は、ホウ素 10 をがん細胞に選択的に輸送する薬剤を用いることで、細胞選択的な治療を行うことができる。本講演では、当社が行ってきた BNCT 用ホウ素薬剤の開発について紹介する。



© The Chemical Society of Japan

モジュール創薬

（Delta-Fly Pharma 株式会社　代表取締役社長）○江島 清
Module Drug Development (*Delta-Fly Pharma, Inc. President & Founder*) ○Kiyoshi Eshima

With our Module Drug Development concept, we develop new anticancer drugs that have improved balance of safety and efficacy by using existing drugs, compounds and molecules with anticancer properties as components in our products. Our mission is to develop “gentle” anticancer drugs with reduced side effects that can be provided at a reasonable price and benefit cancer patients and society worldwide.

Module Drug Development enables us to shorten an initial research period of time only for 1-2 years by using already known active substances. We use our innovative approach to create anticancer drugs with reduced side effects that improve quality of life.

We have held 6 pipelines and 4 of 6 are on-going clinical stage in the US and Japan and we are expecting a new drug approval in the near future.

当社はモジュール創薬というコンセプトで、既に承認されている医薬品、既知の化合物や分子を用いて、有効性と安全性に優れた抗がん剤の新薬開発を進めています。私たちは、モジュール創薬によって抗がん剤に特有な副作用を軽減し、経済的にも優れた抗がん剤を世界のがん患者に提供することを使命としています。

モジュール創薬は、既に知られている活性物質の組み合わせであることから、抗がん剤の新薬開発における基礎研究期間を、１～２年程度と大幅に短縮することを可能にしました。私たちはこの革新的な手法を用いて、抗がん剤の副作用を抑えることにより、がん患者の QOL を改善する新薬の開発を目指しています。

当社は既に６つの開発品目を保有し、その内４品目は米国と日本で臨床試験を実施しています。近い将来、患者に優しいがん治療薬を届けること目指して、日々努力を重ねています。

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

[K401-3vn] Development of innovative technologies based on molecular crystal materials: the effective use of novel materials, “Soft Crystals”

Chair, Symposium organizer: Kazuyuki Ishii, Miki Hasegawa, Nagatoshi Koumura
Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 6:15 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-3vn-01] Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices

○Norihisa KOBAYASHI[1] (1. Chiba University)

4:10 PM - 5:10 PM

[K401-3vn-02] Research and Development of Laser Rewritable Marking utilizing Soft Crystals

○Yoshihiko Hotta[1] (1. Hotta Technical Consulting firm)

5:10 PM - 5:40 PM

[K401-3vn-03] Gold Complex Soft Crystals and Beyond

○Hajime Ito[1] (1. Hokkaido University)

5:40 PM - 6:10 PM

©The Chemical Society of Japan

らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの電子・光機能デバイス展開

（千葉大院工 [1]）○小林 範久 [1]

Creation of Helical Biopolymer-Integrated Softcrystal and its Application to Photo-Electronic Devices ([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University*)○Norihisa KOBAYASHI[1]

Biopolymers have been investigated extensively from the standpoint of the application as the environmental-friendly materials and/or novel functional optical and electronic materials. Biopolymer is a soft matter but exhibits soft crystal structure by hybridizing with functional molecules. For a functional application of these soft crystals, we extended the concept of softcrystal to highly ordered biopolymer such as DNA and polypeptide hybrid.

In this paper, we focused on the application of biopolymer soft crystal to electrochemi-luminescent cell and organic TFT memory.

Keywords : Softcrystal, Helical Biopolymer, Electrochemiluminescent Cell, OTFT memory

DNA やポリペプチド等のらせん高分子は特徴的な構造を持ち，様々な機能性分子を分子内に規則配列できると共に，ソフトマターでありながら棒状分子の特性を生かし高分子間の相互作用に立脚した”ソフト”なクリスタル状態を形成できる。我々はソフトクリスタル [1]のデバイス応用を展開する上で，ソフトクリスタルを【１】刺激による極性基等の反転を可能とするソフトな結晶相，および【２】構造中でのイオン等物質移動を可能とするソフトな結晶相と位置付け,【１】では OTFT メモリー,【２】では電気化学発光(ECL)素子について検討を行った。本発表では【１，２】両者に関し近年得られた成果をまとめて報告する。

【１】ポリペプチド Poly(γ -methyl-L-glutamate) (Fig. 1 上 : PMLG)はらせん状の α -ヘリックス構造をとることができ，主鎖方向に大きな双極子が誘起されるため，一軸配列した固体膜は強誘電材料として知られている。しかしながら，適当な溶液法より製膜した薄膜もコレステリック液晶状の配列を固体薄膜状態で取らせることができ，配向処理等を行わなくとも強誘電性を発現できる。この特性に着目し Fig. 1 下に示すような，ITO 電極上に PMLG 誘電層，Pentacene 活性層，一対の Source-Drain 金電極を持つ Top Contact 型素子を作製，素子特性を評価した。素子の伝達特性(Fig. 1 下)に明瞭なヒステリシス挙動が観測され，OTFT メモリーとして機能することが明らかとなった。PMLG 膜の結晶性を上げることでこの機能は失われることから，as-cast 膜におけるソフトクリスタルとも言える特異的な PMLG 集合状態が OTFT メモリー特性発現に有効であることを示唆している [2]。

【２】DNA は種々発光性金属錯体を構造中に規則的に取り込むことができ，発光強度増強と高円偏光発光性の実現，さらには電気化学発光(ECL)素子が構築できる。橙色発光 $Ru(bpy)_3^{2+}$錯体を電気泳動的に ITO 上の DNA 膜に導入した DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$複合膜電極で電解質溶液を挟んだ ECL 素子に交流電圧(±4.0 V)を印加することで簡単に橙色発光が得られる。この発光は 40 kHz(半周期:13 μs)でも観測され(Fig. 2)，電気

© The Chemical Society of Japan

二重層の充電を伴う電気化学系では驚くべき高速駆動を達成した[3]。さらに電解液に青色発光分子ジフェニルアントラセン(DPA)を導入することで，DPA 単独駆動よりも低い Ru 錯体の発光駆動電圧で青色発光が可能となる ECL アップコンバージョンを ECL 素子として初めて実現した(Fig. 2)[4, 5]。当日は両デバイスの材料的な特徴と機能について報告する。

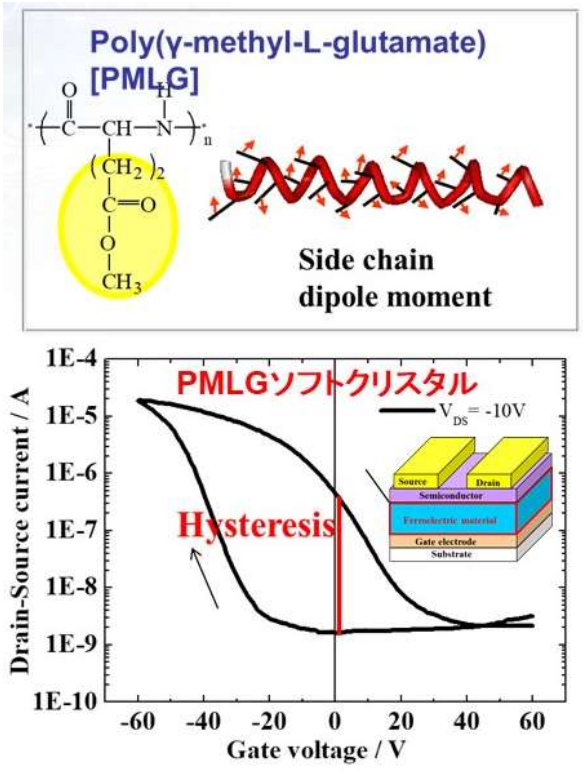


Fig. 1. PMLG OTFT memory.

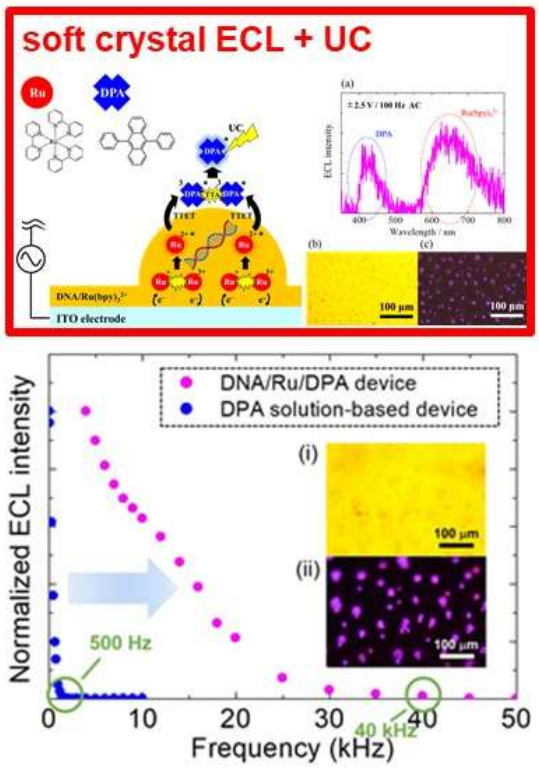


Fig.2 DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$ hybrid ECL device for photon-upconversion.

1) Soft Crystals – Flexible Response Systems with High Structural Order. M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa, K. Ishii, *Chem. Eur. J*. **2019**, *25*, 5105.
2) Non-Volatile Transistor Memory with a Polypeptide Dielectric. L. Liang, W. He, R. Cao, X. Wei, S. Uemura, T. Kamata, K. Nakamura, C. Ding, X. Liu, N. Kobayashi, *Molecules*, **2020**, *25*, 499.
3) Ultrafast Response in AC-Driven Electrochemiluminescent Cell Using Electrochemically Active DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$ Hybrid Film with Mesoscopic Structures. S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Sci. Report*, **2017**, *7*, 8525.
4) Electrochemically Triggered Upconverted Luminescence for Light-Emitting Devices. H. Minami, T. Ichikawa, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 12611.
5) Upconverted blue ECL of 9,10-DPA with ultrafast response on DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$ hybrid electrode. R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, *9*, 2252.

© The Chemical Society of Japan

ソフトクリスタルを活用したレーザーリライタブルマーキングの研究開発

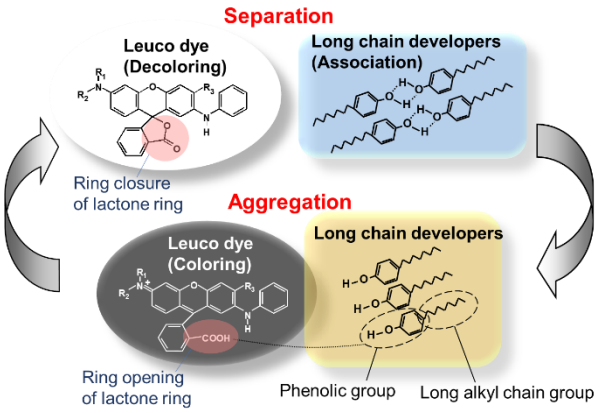
（堀田技術コンサルティング）○堀田 吉彦
Research and Development of Laser Rewritable Marking utilizing Soft Crystals (*Hotta Technical Consulting Firm*) ○Yoshihiko Hotta

Various rewritable recording technologies have been proposed as a technical field that has attracted much attention for its convenience and reduction of environmental impact. In particular, thermal rewritable recording was first put to practical use.

Rewritable marking utilizing a leuco dye and a developer having a long-chain alkyl group can be colored black, blue, red, etc., depending on the choice of dye, and has the feature that the coloring state and the decoloring state can be controlled by aggregating/separating the leuco dye and the developer using the crystallizing power of the developer itself. These have been conventionally used for card displays, but the authors have made it possible to apply them to logistics applications by means of non-contact heating control using a laser.
Keywords : Rewritable Marking; Leuco Dye; Developer; Long-chain Alkyl Group; Laser

リライタブル記録技術は、その利便性や環境負荷低減の点から注目度の高い技術分野として、各種方式が提案されてきた。特に、熱を利用したサーマルリライタブル記録はいち早く実用化され、ポイントカード、IC カードなどに数字や期限を表示するカード表示用途に使われてきた。その中でも、ロイコ染料と長鎖アルキル基を持つ顕色剤を組み合わせたリライタブル記録は、染料の選択により黒、青、赤などの色に発色可能という特徴を持つため広く使われてきた[1)]。

この方式は、顕色剤自身の結晶化する力を利用して、ロイコ染料と顕色剤を結合／分離させることにより、発色状態と消色状態を制御するものである。すなわち、顕色剤の融点以上に加熱することで染料と顕色剤が結合し発色状態となり常温に冷却しても発色状態が維持され、顕色剤の融点直下に加熱すると顕色剤同士が会合し染料と分離して消色状態となり冷却しても消色状態が維持される。筆者等はレーザーを用いた非接触での加熱制御によって、リライタブル記録の物流用途への応用を可能とした[2)]。



1) 堀田吉彦、リライタブル作像技術、日本画像学会誌 **2012**, *51*, 2, 213.
2) Y. Hotta, T. Ishimi, K. Yamamoto, T. Furukawa: Development of Rewritable Laser System, *Proceeding of 30th International Conference on Digital Printing Technologies (NIP30)*, **2014**, 292.

© The Chemical Society of Japan

金錯体のソフトクリスタルとその先へ

（北大院工[1]・WPI-ICReDD[2]）○伊藤 肇[1,2]
Synthesis of Boron-Containing Cyclic Compounds via Oxyboration of Arynes ([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)
○Hajime Ito[1,2]

The mechanical behavior of organic and organometallic compounds have attracted the attention of many researchers. Since 2008, our laboratory has focused on the mechanical behavior of gold(I) isocyanide complexes and the structure changes with luminescence properties. Furthermore, we have developed a number of mechanochemical organic synthetic reactions utilizing our knowledge of these "structural changes in solids". In this talk, I will review our research in recent years and discuss the aromaticity of these solids.
Keywords : Au(I)-Isocyanide Complex, Soft Crystals, Mechanochemical Organic Synthesis

有機・有機金属化合物の力学的挙動とそれに伴う光学特性の変化や形状変化が多くの研究者の注目を集めています。当研究室では、2008 年より金(I)イソシアニド錯体の力学的挙動とそれに伴う発光特性の変化に着目して研究を行ってきました[1-5]。その結果、金(I)イソシアニド錯体の結晶が発光メカノクロミズム、微少な力や固体状へのシーディングによって誘起される単結晶－単結晶相転移、赤外発光メカノクロミズム、キラル結晶のメカノ相転移、微少な力と溶媒による可逆的単結晶－単結晶相転移、発光性強弾性結晶とその熱相転移など多くの機能結晶を見いだしました。さらにこれらの「固体の構造変化」に関する知見を活用して、メカノケミカル有機合成反応を多数開発しました[6,7]。本講演では、最近数年間の我々の研究を振り返って、これからの研究の方向性についても議論します。

References

1. Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Ishizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tsuge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044–10045.
2. Ito, H.; Muromoto, M.; Kurenuma, S.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Sato, H.; Seki, T. *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2009.
3. Seki, T.; Takamatsu, Y; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6252–6260.
4. Seki, T.; Tokodai, N.; Omagari, S.; Nakanishi, T. ; Hasegawa, Y.; Iwasa, T.; Taketsugu, T.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6514–6517.
5. Jin, M.; Sumitani, T.; Sato, H.; Seki, T.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2875–2879.
6. Kubota, K.; Pang, Y.; Miura, A.; Ito, H.* *Science* **2019**, *366*, 1500–1504.
7. 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.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Data acquisition and utilization on chemistry and materials science

[K401-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Yasunobu Ando

Sat. Mar 25, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-4am-01] MI and DX
" WAVEBASE" DX platform for Material R&D

○Tetsuya Shoji[1] (1. Toyota Motor Corporation)

9:10 AM - 10:00 AM

[K401-4am-02] Digital Transformation of Advanced Experiments with Synchrotron Radiation to Promote Materials Development

○Iwao Matsuda[1] (1. the University of Tokyo)

10:10 AM - 10:40 AM

[K401-4am-03] Research cases and prospects of energy-materials DX

○Junichiro Shiomi[1], Shoichi Matsuda[2], Koji Tsuda[1] (1. The Univ of Tokyo, 2. NIMS)

10:40 AM - 11:10 AM

[4K40101-03-6add] Incubation Time

11:10 AM - 11:30 AM

©The Chemical Society of Japan

MI と DX
マテリアル研究 DX プラットフォーム WAVEBASE

（トヨタ自動車株式会社）庄司　哲也

Material Informatics and Digital Transformation, WAVEBASE: Material R&D DX Platform
(Toyota Motor Corporation) Tetsuya Shoji

Recent rapid evolution of computational power and generalization of AI technology enables information extraction from variety types of data. Commonly, material researchers and engineers tend to recognize AI technology as tools for machine learning in their material R&D scene. But most important point of material informatics is how we become able to access meaningful descriptor buried in high dimensional data which is difficult to quantify. Moreover, material data have multi-scale and multi-modal problem. This fact makes data utilization more difficult. In order to get over this situation, we focused on wave number “q-space” expression for handling multi scale structural data, as shown in **Figure 1**. Using q-space expression, we can connect from atomistic diffraction information to structural scattering information based on principle of diffraction and scattering. Moreover, small angle scattering information is almost equivalent to power spectrum of microscope image. Based on this fact, we can recognize that we can express multi-scale structural information in one curved line which is consist of scattering, or power spectrum, and diffraction[1]. Using superposition principle of wave, we can aware that all structural information is overlapped in this curved line. To extract information from multiscale dataset, we utilize dimensionality reduction technique for high dimensional multiscale data. For example, we start with 35 different composition and nanostructure Light Rare Earth alloyed nano structured $Nd_2Fe_{14}B$ rare-earth magnet samples and measure X-ray diffraction (XRD)[2]. One XRD data consists of 3500 dimensions. Commonly known that XRD spectrum consist of diffraction information from atomistic configuration and small angle scattering information from nano

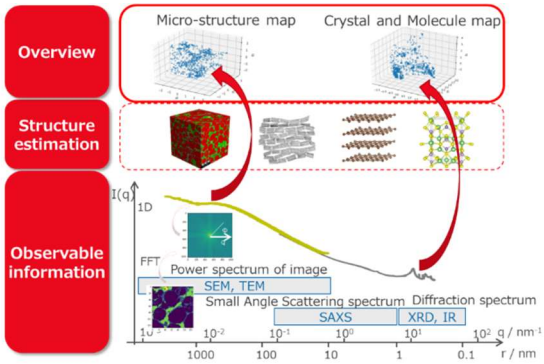


Figure 1　q-space expression of multiscale expression and corresponding measurement.

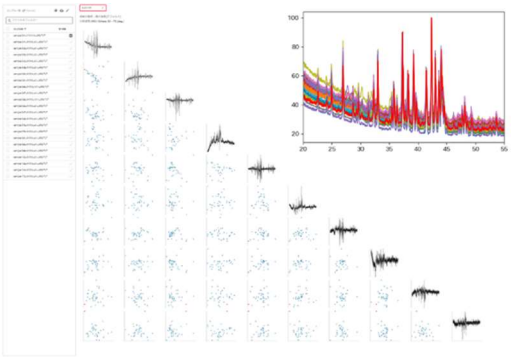


Figure 2　35 XRD data of Nd reduced rare earth magnet and 10 decomposed vectors by PCA analysis

© The Chemical Society of Japan

and microstructure. To extract feature from these 35 XRD data, we use PCA, principal component analysis, to decompose 10 independent vectors as shown in **Figure 2**. In this case cumulative contribution ratio is more than 0.95 with these 10 vectors. Looking at decomposed vector with knowledge of diffraction and small angle scattering, one can understand meaning of each vector. In this case, 1st principal component (PC) corresponds to difference of scattering by nanostructure and part of peak shape change and 2nd PC corresponds to peak shift of $RE_2Fe_{14}B$ phase, this means that change of lattice parameter by alloying Light Rare Earth element in $Nd_2Fe_{14}B$ phase. 3rd PC represent change of peak width. Then we use coefficient of each PC as descriptor for magnetic performance machine learning model. Coefficient of PC seems to work well as good descriptor as shown in **Figure 3**. This is only one example, but we already confirmed this like analysis may hold in other materials, such as catalyst, battery materials, lubricant oil etc., and other spectrum data, such as FT-IR or GC-MS etc.

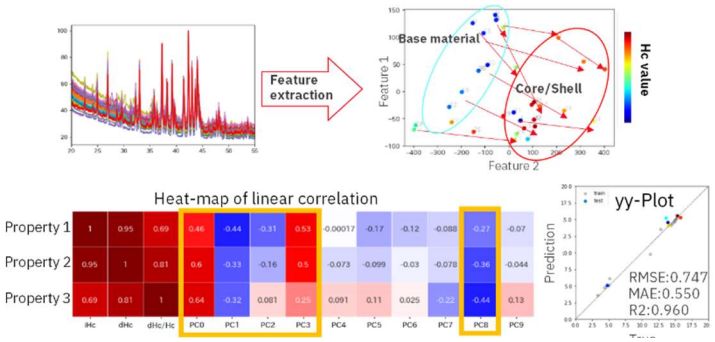


Figure 3 Correlation of properties and PC coefficient.

Based on our achievement of material informatics research include feature extraction by dimensionality reduction, we deployed Data storage and Data analysis platform “WAVEBASE” on AWS and started Material R&D DX support service business [3]. Using this system, users can store their data on same place in their limited community, or company and can extract feature information from proper dataset and analyze correlation against objective parameters, or target properties, by machine learning algorithms without coding. Furthermore, SINET6, high speed data transfer network, will become in service, massive data from quantum beam facilities, such as SPring-8, become able to transfer to AWS immediately for analyze measured data on site. IT environment evolution may lead transformation of analytics of massive data and efficient usage of beam time.

Our attempt is just one of option for users. This like SaaS business will become mainstream for data analytics in material R&D, I think. Most important thing for engineers and researchers is understand underlying theory, not only material itself but measurement principles and data analytics.

Keywords : Material informatics; Digital transformation; feature extraction; Dimensionality reduction;

1) S. Koizumi et al; J. Appl. Cryst. (2019). 52, 783-790
2) A. Kato et al; Matere. (2021) 60, 1, 57-59
3) URL: https://www.toyota.co.jp/wavebase/

© The Chemical Society of Japan

材料開発を促進する先端放射光実験の DX 化

（東大物性研）松田巌

Digital Transformation of Advanced Experiments with Synchrotron Radiation to Promote Materials Development (*The Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo)*

Iwao Matsuda

An X-ray has been significant probe in materials science to characterize atomic structure, chemical character, and electronic states of samples. A synchrotron radiation (SR) facility provides such an X-ray beam with high-brilliance and makes users to conduct experiments with high-resolution and multi-dimensional information. Furthermore, recent advanced in the measurement techniques have allowed us to probe functional materials with spatiotemporal resolutions under the *operando* conditions. Frontiers of the SR research have now required to pioneer a combination of such advanced experiments with the DX technologies including informatics and robots. We have been developing a system of *in situ* sample reparations and the characterization with X-ray nanospectroscopy that operates in process informatics. In this presentation, I will introduce our design and status of the development.

Keywords：synchrotron radiation, X-ray spectroscopy, materials science, synthesis

材料科学において、X 線は試料の原子構造、化学的性質、電子状態を直接調べることができる重要なプローブです。このような X 線ビームを用いた実験は現在、放射光施設で誰でも使用が可能であり、さらに近年のビーム高輝度化によって測定データはより高分解能かつ多次元的になってきました。最近では測定技術の急激な進歩に伴い、材料が実際に動作している様子を時空間分解で「その場」観察するオペランド測定も可能です。このような放射光の先端計測手法に対して現在、インフォマティクスやロボットなどの DX 技術との組み合わせたシステム開発に注目が集まっています。我々はこれまでプロセスインフォマティクスで動作する X 線ナノ分光の実験システムを開発してきました。本講演では先端放射光実験を解説すると共に、インフォマティクスやロボットなどの技術を組み合わせた我々の DX 化の取り組みについて紹介します。

© The Chemical Society of Japan

エネルギー材料 DX の研究事例と展望

（東大院工[1]・NIMS[2]・東大新領域[3]）○塩見 淳一郎[1]・○松田 翔一[2]・津田 宏治[3]
Research cases and prospects of energy-materials DX ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*National Institute for Materials*, [3]*Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo*) ○Junichiro Shiomi,[1] Shoichi Matsuda,[2] Koji Tsuda.[3]

マテリアルズ・インフォマティクス（MI）は材料開発のリードタイムを低減する手法として期待されている。塩見と津田らは 2015 年から 2020 年まで実施された情報統合型物質・材料開発イニシアティブ（*Mi*^{2}*i*）で伝熱材料の MI 研究に取り組み、計算科学（熱輸送計算など）と機械学習（ベイズ最適化など）を組み合わせた手法を開発することを通じて、ナノ構造化結晶材料の効率的な構造最適化を実現し、実験で実証した[1-4]。また、ファクタライゼーションマシンと量子アニーラを用いた最適化を実現し、より巨大な探索空間での構造最適化を可能にした[5]。その後に JST-CREST プロジェクトとして取り組んでいる準安定で不秩序な材料の開発では、計算科学による直接的な物性予測が困難である上にプロセスパラメータが材料の物性に大きく影響するため、実験プロセスを最適化ループに入れた MI を実践している。

このような MI の方法論は他の物性にも適用でき、文部科学省の「データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト」の「再生可能エネルギー最大導入に向けた電気化学材料研究拠点」（略称 DX-GEM）では、松田らとともに、データサイエンス的手法を取り入れたデータ駆動型の先進的な研究手法を開発し、大容量、低コストの蓄電池と水電解システムを実現する材料の革新に取り組んでいる。なお、当該活動においては、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）と連携している。

DX-GEM で松田らは、蓄電池用電解液の調整・評価を、人手よりはるかに高速に実験を行うことができる実験ロボットを開発している[6,7]。これを使えば、50 種類以上の化合物を組み合わせて様々な組成の電解液の作製から、その電池特性を評価する作業に至るまで、全てを自動で行うことができる。人が行っていたときには 1 日 10 サンプル程度の評価しかできなかったものを、本実験ロボットを用いることで 1 日 1000 サンプル以上の評価が可能になる。さらに、取得した大量の実験データに対して、ベイズ最適化に代表されるデータ科学的手法を適用することで、より効率的に高機能電解液を探索することが可能となる。

本公演では、以上の MI プロジェクトの流れに沿って、いくつかの研究事例やデータベース構築の試みなどを紹介する。

1) Designing nanostructures for phonon transport via Bayesian optimization. S. Ju, T. Shiga, L. Feng, Z. Hou, K. Tsuda, J. Shiomi, *Physical Review X*. **2017**, *7*, 021024.
2) Multifunctional structural design of graphene thermoelectrics by Bayesian optimization. M. Yamawaki, M. Ohnishi, S. Ju, J. Shiomi, *Science Advances*. **2018**, *4*, eaar4192.
3) Machine-learning-optimized aperiodic superlattice minimizes coherent phonon heat conduction. R. Hu, S. Iwamoto, L. Feng, S. Ju, S. Hu, M. Ohnishi, N. Nagai, K. Hirakawa, J. Shiomi. *Physical Review X.* **2020**, *10*, 021050.
4) Ultranarrow-band wavelength-selective thermal emission with aperiodic multilayered metamaterials designed by Bayesian optimization. A. Sakurai, K. Yada, T. Simomura, S. Ju, M. Kashiwagi, H. Okada, T. Nagao, K. Tsuda, J. Shiomi. *ACS Central Science*. **2019**, *5*, 319.
5) Designing metamaterials with quantum annealing and factorization machines. K. Kitai, J. Guo, S. Ju,

© The Chemical Society of Japan

S. Tanaka, K. Tsuda, J. Shiomi, R. Tamura, *Physical Review Research*. **2020**, *2*, 013319.
6) High-throughput combinatorial screening of multi-component electrolyte additives to improve the performance of Li metal secondary batteries. S. Matsuda, K. Nishioka, S. Nakanishi, *Scientific Reports.* **2019**, *9*, 6211.
7) Data-driven automated robotic experiments accelerate discovery of multi-component electrolyte for rechargeable Li–O2 batteries. S. Matsuda, G. Lambard, K. Sodeyama, *Cell Reports Physical Science.* **2022**, *3*, 100832.

© The Chemical Society of Japan

11:10 AM - 11:30 AM (Sat. Mar 25, 2023 9:00 AM - 11:30 AM K401)

[4K40101-03-6add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

[K405-4am] The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Koichi Tokudome, Michihiro Ohta, Nagatoshi Koumura
Sat. Mar 25, 2023 9:00 AM - 11:20 AM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-4am-01] Development of order-made materials for thermo-chemical energy storage and future issues
○Junichi Ryu[1] (1. Chiba University)
9:15 AM - 9:45 AM

[K405-4am-02] High-temperature thermochemical energy storage / chemical heat pump system toward low-carbon society
○Itoko Saita[1] (1. AIST)
9:45 AM - 10:15 AM

[K405-4am-03] Importance of the Second Law of Thermodynamics and Heat Transfer in Effective Utilization of Thermal Energy
○Yoichi Murakami[1] (1. Tokyo Institute of Technology)
10:15 AM - 11:05 AM

[4K40501-03-5add] Incubation Time
11:05 AM - 11:20 AM

©The Chemical Society of Japan

オーダーメイド型化学蓄熱材の開発と今後の課題

（千葉大院工[1]）○劉　醇一[1]
Development of order-made materials for thermo-chemical energy storage and future issues
([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Junichi Ryu[1]

In recent years, there is a strong demand for the construction of energy systems that do not depend on fossil resources, and the need for heat storage technology to effectively utilize unused thermal energy such as industrial waste heat and solar heat is increasing.

Chemical heat storage technology is a technology that stores and releases thermal energy using endothermic/exothermic phenomena in reversible chemical reactions. Chemical heat storage technology has a higher thermal energy storage density than latent heat storage technology, which has been put to practical use. However, the reaction rate for heat storage operation and heat output operation is slow, which is a problem for practical use.

The authors have discovered that chemically modifying magnesium hydroxide can lower the temperature of heat storage in chemical heat storage. In this presentation, I will introduce order-made chemical heat storage materials that we are working on and future issues.
Keywords : Thermo-chemical energy storage, Gas-solid reaction, Alkaline earth hydroxide

近年，化石資源に依存しないエネルギーシステムの構築が強く求められており，産業排熱や太陽熱などの未利用熱エネルギーを有効利用するための蓄熱技術のニーズが高まっている．化学蓄熱技術は，可逆的な化学反応における吸熱／発熱現象を用いて熱エネルギーの貯蔵や放出を行う技術である．化学蓄熱技術は，実用化が進んでいる潜熱蓄熱技術と比べて高い熱エネルギー貯蔵密度がある．しかし，蓄熱操作や熱出力操作のための反応速度が遅く，実用化に向けた課題となっている．

筆者らは，水酸化マグネシウムを化学的に修飾することによって，化学蓄熱における蓄熱操作温度の低温化が可能であることを見出してきた．本講演では，筆者らが進めているオーダーメイド型化学蓄熱材[1-10]と，今後の課題について紹介する．

1) R. Kurosawa and J. Ryu, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 152-158 (2019).
2) R. Kurosawa, M. Takeuchi and J. Ryu, *ACS Omega*, **4**, 17752-17761 (2019).
3) A. Maruyama, R. Kurosawa and J. Ryu, *ACS Omega*, **5**, 9820-9829 (2020).
4) R. Kurosawa, M. Takeuchi and J. Ryu, *RSC Adv.*, **11**, 24292-24311 (2021).
5) R. Kurosawa, M. Takeuchi and J. Ryu, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 5559-5571 (2021).
6) A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka and M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 10937-10947 (2021).
7) M. Takeuchi, R. Kurosawa, J. Ryu and M. Matsuoka, *ACS Omega*, **6**, 33075-33084 (2021).
8) S. Kono, R. Kurosawa and J. Ryu, *Chem. Lett.*, **51**, 614-617 (2022).
9) M. Takeuchi, R. Kurosawa and J. Ryu, *J. Raman Spectrosc.*, **53**, 1793-1804 (2022).
10) N. Kobayashi, R. Kurosawa and J. Ryu, *ISIJ Int.*, **62**, 2551-2558 (2022).

【謝辞】本研究の一部は，NEDO GI 事業（JPNP21014），鉄鋼環境基金，谷川熱技術振興基金の助成を受けて行われました．

© The Chemical Society of Japan

低炭素社会に向けた高温蓄熱技術・ケミカルヒートポンプの研究開発

（産総研）○斉田 愛子
High-temperature thermochemical energy storage / chemical heat pump system toward low-carbon society
(*AIST*) ○Itoko Saita

Thermochemical energy storage (TCES) enables large capacity of heat storage comparing to sensible heat storage. This study focused on utilization of reversible reaction between metals and hydrogen for TCES at a temperature higher than 600℃. Titanium hydride formation (Ti + H_2 ⇔ TiH_2) was employed for a TCES test module and demonstrated.
Keywords : Hydrogen storage alloy, Metal hydride, High-temperature thermochemical energy storage, Chemical heat pump

再生可能エネルギーの普及拡大のためには、出力が変動する再生可能エネルギーを貯蔵し、需要に応じて供給する蓄エネルギー技術が重要である。そのため電池や水素エネルギーなどの蓄エネルギー技術の研究開発が進められているが、低コストかつ大規模な蓄エネルギーを実現する技術として蓄熱が注目されている。蓄えた熱は、熱として利用されるだけではなく、電力に変換して利用する、カルノーバッテリーと呼ばれる技術の研究開発も活発化している。また、これまで活用が困難であった高温の産業排熱を回収し有効利用するためにも、高温での熱回収と蓄熱が重要視されている。

蓄熱技術の一種である化学蓄熱は、可逆反応に伴う反応熱を利用して蓄熱・放熱し、反応を制御することによって長期蓄熱が可能である。また、反応系を制御することにより吸熱反応（蓄熱）よりも高温で発熱反応（放熱）を行い、ヒートポンプ（ケミカルヒートポンプ）として利用することも可能である。化学蓄熱およびケミカルヒートポンプに利用される反応において、水素吸蔵合金と水素との間に生じる反応は反応速度が大きいことが知られており[1)]、熱需要に対する高い応答性が期待できる。

本研究では水素吸蔵合金の一種であるチタンを利用して600℃以上の高温で作動する蓄熱・ケミカルヒートポンプシステムを考案し、小型試作機にて性能を評価した。このシステムを利用して、蓄熱操作に必要な加熱や気体用ポンプの動力を再生可能エネルギーから供給すれば、再生可能エネルギーを貯蔵することが可能となる。放熱操作によって得られる熱を高温の産業プロセスやカルノーバッテリーに利用すれば、再生可能エネルギー由来の熱および電力を需要に応じて供給することが可能となり、低炭素社会の実現に貢献できる。

1) 秋谷・川崎，日本海水学会誌，40-3 (1986), 159.
謝辞　本研究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）の助成事業「クリーンエネルギー分野における革新的技術の国際共同研究開発事業／革新的蓄電・蓄熱等エネルギー貯蔵技術の開発／革新的高温蓄熱技術の国際共同研究開発」（JPNP20005）として実施した。

© The Chemical Society of Japan

熱エネルギー有効活用における熱力学第 2 法則と伝熱学の重要性

（東工大 ゼロカーボンエネルギー研）村上 陽一

Importance of the Second Law of Thermodynamics and Heat Transfer in Effective Utilization of Thermal Energy (*Laboratory for Zero-Carbon Energy, Tokyo Institute of Technology*)

○Yoichi Murakami

Although thermal energy is ubiquitous, its understanding is elusive. To make proper advances in R&D of thermal energy utilizations, it is important to understand (i) thermodynamics regarding the quality of thermal energy, especially the relation between exergy, entropy, and dissipation, and (ii) heat transfer discipline that is indispensable for descriptions of the rate of heat flow and the temperature field. In this lecture, these issues are explained exemplifying, e.g., the forced-flow thermoelectrochemical conversion[1-3] and a thermo-electrochemical cell[4] that have been studied by the lecturer, and a direct air capture (DAC) of CO_2 that has recently drawn attention.

Keywords : Thermodynamics; Heat Transfer; Thermoelectrics

熱エネルギーは普遍的だが分かりにくい側面をもつ。熱エネルギー有効活用の研究開発を適切に推進するには、熱エネルギーの質を表現するエクセルギー、エントロピー、散逸の相互関係などに関する熱力学、および、熱輸送レートと温度場の描写に不可欠な伝熱学への理解が重要となる。これらの事項を、講演者が研究してきたフロー熱電発電[1-3]、熱化学電池[4]や、最近注目を集める CO_2 の直接空気回収（Direct Air Capture, DAC）などを題材にしつつ説明する。

1) Integration of thermo-electrochemical conversion into forced convection cooling. Y. Ikeda, K. Fukui, Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 25838. DOI: 10.1039/c9cp05028k
2) Thermogalvanic energy harvesting from forced convection cooling of 100–200 °C surfaces generating high power density. Y. Ikeda, Y. Cho, Y. Murakami, *Sustain. Energ. Fuels* **2021**, *5*, 5967. DOI: 10.1039/D1SE01264A
3) 冷やしながら発電する「フロー熱電発電」の開発. 村上陽一, 池田寛, *応用物理* **2022**, *91*, 755. DOI: 10.11470/oubutsu.91.12_755
4) Thermoelectrochemical Seebeck coefficient and viscosity of Co-complex electrolytes rationalized by the Einstein relation, Jones–Dole *B* coefficient, and quantum-chemical calculations. Y. Cho, S. Nagatsuka, Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 21396. DOI: 10.1039/D2CP02985E

© The Chemical Society of Japan

11:05 AM - 11:20 AM (Sat. Mar 25, 2023 9:00 AM - 11:20 AM K405)

[4K40501-03-5add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Data acquisition and utilization on chemistry and materials science

[K401-4pm] Data acquisition and utilization on chemistry and materials science

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Iino, Ryo Koga, Tsuneo Kashiwagi, Yasunobu Ando
Sat. Mar 25, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K401 (K401, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K401-4pm-01] Digital transformation of inorganic thin-film materials research using autonomous synthesis system
○Ryota Shimizu[1] (1. Tokyo Intitute of Technology)
1:00 PM - 1:30 PM

[K401-4pm-02] Materials database creation and integrated data application
○Masashi Ishii[1] (1. National Instituet for Materials Science)
1:30 PM - 2:00 PM

[4K40104-07-3add] Incubation Time
2:00 PM - 2:20 PM

[K401-4pm-03] Ideals and Challenges in Utilizing Research Data in the Materials Science Field
○Yoko Shinoda[1] (1. National Institute for Materials Science)
2:20 PM - 2:50 PM

[K401-4pm-04] Toward construction of Measurement and Characterization Platform -Concept and standardization of common data format-
○Shingo Ichimura[1] (1. Waseda University)
2:50 PM - 3:20 PM

[4K40104-07-7add] Incubation Time
3:30 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

自律成膜システムを活用した無機薄膜材料研究の DX 化

（東工大物質理工）○清水 亮太
Digital transformation of inorganic thin-film materials research using autonomous synthesis system (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) Ryota Shimizu

To accelerate and deepen materials science research, introduction of artificial intelligence (AI) and robot technology into materials research attracts much attention. Since the properties of inorganic materials strongly rely on the fabrication processes, elaborate techniques are required to introduce AI and robotics into practical synthesis processes. Accordingly, the synthesis method of inorganic materials has suffered from high-throughput synthesis and automation. Here, I introduce an autonomous system with AI and robots utilizing Bayesian optimization to expand the search space for inorganic compounds. This approach will usher in the next paradigm shift in materials research and beyond. I will talk about the utilization of real experimental data from the autonomous system in terms of process informatics.
Keywords : Autonomous synthesis; Robot; Artificial intelligence; inorganic materials

現在の物質開発の場では探索範囲が急拡大しており、より一層の効率化が望まれている。合成条件の最適化には研究者・技術者の判断(勘や経験)が必要であり、拡大する探索空間において各パラメータの微細な制御にもはや対応できない。近年、このプロセスを人工知能(AI)とロボットに任せ、広い空間においても「自律的」に物質探索することが可能になってきた。しかしながら、このような自律的な研究スタイルは、固体物質ではいまだ例が少ない。

そこで本講演では、我々が薄膜を対象に開発した無機固体物質の自律的な開発スタイルを紹介する(図)[1]。この自律合成システムの運用例を紹介しながら、研究者こそが注力すべきことについて議論する。また、システム利用を通じて得られる大量のリアルな実験データをどのように活用すべきか、実例をもとに紹介する。

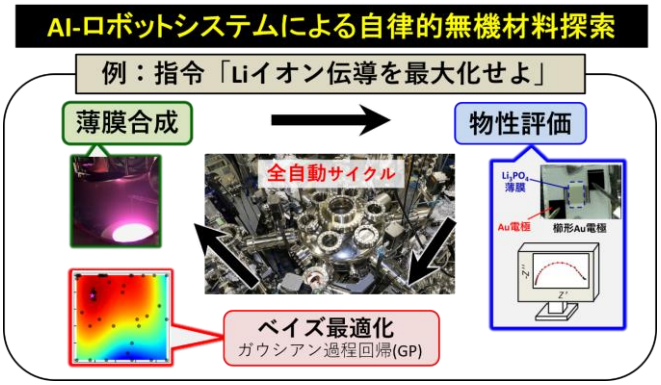


図: Li 伝導体探索を例とした AI-ロボット合成システムを活用した自律的材料探索の模式図。

1) Autonomous materials synthesis by machine learning and robotics. R. Shimizu, S. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Ando, and T. Hitosugi *et al.*, APL Mater. **8**, 111110 (2020).

© The Chemical Society of Japan

材料データベース構築とデータの統合活用

（物材機構）石井 真史
Material database construction and integrated utilization of data (*MaDIS, National Institute for Materials Science* ○Masashi Ishii

NIMS has been constructing various databases on the background of data-driven R&D. In addition to the strengthening of the historical database called MatNavi, we are planning to promote data integration and knowledge creation to go beyond the limit of activities of a single institute, aiming to provide an overview of materials science and induce topical innovations everywhere. The goal is to induce localized innovations everywhere. We present our efforts to realize data structure and data linkage including huge background knowledge, which is the base of machine learning and artificial intelligence.
Keywords : Database; Data-driven; Data Structuring; Data Integration; Knowledge Base

NIMS で公開しているデータベース MatNavi（https://mits.nims.go.jp/）は、遠く過去を振り返ると、NIMS の前身である金属材料技術研究所（National Institute for Materials, NRIM）の原子力材料、超伝導材料、構造材料 (クリープ、疲労、宇宙材料関連強度および腐食)に関するプロジェクト、新技術開発事業団（現　科学技術振興事業団(JST)）の高機能物質、研究情報のデータベース化事業を受け継ぎ、2003 年に一つの材料データ基盤として web 公開され、現在まで構築を続けてきた。この間のコンピュータ、データベース、通信技術の発展は、データベースの提供方法はもちろん、データ構造自体にも大きな影響を与え、巨大データになればなるほど、過去と現在の技術的な整合に苦労し、一方では新しい技術の導入方法を模索してきたといえる。特に最近のデータ駆動型研究への対応は、データベースの在り方に、大きな変化をもたらした。ここでは、いくつかのトピックスを挙げて、最近の NIMS の取り組みを紹介する。

(1) MDR XAFS データベース（https://doi.org/10.48505/nims.1447）

どのインフォマティクスにおいても良質なデータの確保は、その後の数理学的なデータ処理の大前提であるが、容易ではないと考えられている。化学分析分野でもデータの流通・再利用を検討する動きは少なくないが、X 線吸収分光（X-ray Absorption Fine Structure, XAFS）については、手法の性質上データの比較が必須であり、データ共有の声が高いため、NIMS の材料データリポジトリ（Materials Data Repository, MDR）を高度に利用したデータベース MDR XAFS DB の構築が進んでいる。ここでは、放射光施設や関連の大学から XAFS スペクトルデータを提供いただき、横断検索・一括ダウンロードなどができるような仕組みを構築した。データをそのまま登録するだけでは単なるオンラインストレージに過ぎず、解読不能なスペクトルが使うあてがないまま放置されてゆく傾向があるが、本取り組みでは機械可読なメタデータの付与、材料名の辞書による名寄せを実現し、機関の違いを感じることがない検索性が極めて高いデータベースを実現した [1]。一旦こうした仕組みが出来上がると、同様な取り組みをしている外部のデータベースとの連携が可能になる。実際、HAXPES データベー

© The Chemical Society of Japan

ス、XANES Bibliography などと連携し、内殻を俯瞰する知識基盤構築に向けて動き始めている。こうした統合データベースの考え方は、今後の化学分析におけるデータ駆動の基礎技術になると考えている。

(2) 高分子データベース PoLyInfo の知識ベース化

PoLyInfo（https://polymer.nims.go.jp/）は、2023 年 1 月現在データ数では、ホモポリマー数 18,697、コポリマー数 7,736、物性ポイント数 494,837、文献データ数 21,055 の世界でもあまり例がない、まとまった高分子データを収録したデータベースである。平易な PoLyInfo と機械学習の解説は、ちょうど発刊される参照文献 [2]をご覧いただくのが良いと思うが、その中で述べた通り PoLyInfo をデータ駆動研究に活用するには、いくつか課題があると考えている。PoLyInfo は主に一次構造を重視したデータベースであり、化学的に新しいポリマーの探査などには向いている反面、高次構造の機械可読化は十分ではない。また、複合材料といった産業上重要な領域になると、おそらく外部のデータベースのほうが優れていると考えている。こうした状況にあって本データベースは、これまでのデータ収集方針は維持しつつ、将来的な展開を試みている。言い換えるならば PoLyInfo の独自性は保ちつつ、連携できる部分では連携し拡張的にデータ駆動研究の基盤を作ることを考えている。具体的には

- 生分解など、環境への負荷を低減するためのデータ提供
  生分解性を持つ細菌と分解対象のポリマーの組み合わせの定式化。細菌を含む生物科学系の外部の大きなデータベース（例えば NBCI, The National Center for Biotechnology Information）および関連データベースと PoLyInfo との統合検索環境の構築と検証
- バイオポリマーとの共創的研究基盤の構築
  Spider silk などバイオポリマーと PoLyInfo の合成ポリマーとの比較からの課題抽出など広い観点での材料科学の俯瞰。複合材料を含めた生体材料との親和性の向上。
- データベースの知識基盤化
  PoLyInfo が持つ高分子物性や構造情報の網羅性を機械可読化することで高分子オントロジーを構築し、データを知識として扱えるようにすること

を進めている。

最初に述べた通り、データベースは技術の進歩とともに形を変えてきた。情報爆発ともいわれた、大量のデータや情報の全世界的な発信は、明らかに現在のデータベースに新しい役割や再生を求めている。殊に日本はデータ活用において、一歩遅れを取っているという意見も多い。データを創出する側も、公開する側も、統合や連携を意識した新しい視点が求められているであろう。

参考文献

1) M. Ishii, et. al., “Integration of X-ray absorption fine structure databases for data-driven materials science”, to be published.
2) 高分子科学最近の進歩「PoLyInfo と機械学習」石井真史、高分子 Vol. 72、2 月号 (2023).

© The Chemical Society of Japan

2:00 PM - 2:20 PM (Sat. Mar 25, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K401)

[4K40104-07-3add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

材料分野の研究データ利活用における理想と課題

（物質・材料研究機構）○篠田陽子

Ideals and Challenges in Utilizing Research Data in the Materials Science Field

(*National Institute for Materials Science*) ○Yoko Shinoda[1]

The National Institute for Materials Science (NIMS) has been developing amaterials data platform, DICE (https://dice.nims.go.jp/), which contributes to the promotion ofdata-driven research in materials science. The DICE is a system thathandles materials data from their points of entry (data collection) to theirpoints of exit (data service). In this presentation, I would like to introducesome examples of DICE and provide some topics on the utilization ofresearch data based on the open-close strategy of data.

Keywords : research data, data utilization, open data, share closed data, data platform

物質・材料研究機構（NIMS）では材料分野におけるデータ駆動型研究の促進に貢献する材料データプラットフォーム DICE（https://dice.nims.go.jp/）の構築に取り組んでいる。DICE は材料データの入り口（収集）から出口（利活用）までを一貫して扱うシステムであり、取り扱う研究データの来歴や性質は多岐にわたる。

本発表では DICE での事例を紹介しつつ、データのオープン・クローズ戦略をふまえた研究データの利活用についての話題を提供したい。

© The Chemical Society of Japan

計測分析プラットフォームの構築に向けて-共通データフォーマット構想と標準化-

（早稲田大学研究戦略センター）○一村信吾
Toward construction of Measurement and Characterization Platform -Concept and standardization of common data format- (*Research Strategy Center, Waseda University*)
○Shingo Ichimura

What should we consider toward the construction of measurement/characterization platform? As the chair of the two committees relating measurement and characterization in JSPS (Japan Society for the Promotion of Science), I have discussed the subject with committee members from industry and academia. One of the outputs through the discussion is the concept of CPS-type combined/synthetic analysis. Realizing CPS-type analysis and building big data for MI/DX requires a data format common for various measurement instrument. We concluded that such a format must have sufficient information to reproduce the experiments from multiple aspects. We have developed an XML-based data structure called MaiML to realize this "independent availability" also implementing modern mechanisms such as falsification-proofing and partial encryption. MaiML format is now in the process of JIS standardization.

Keywords : common data format, instruments for measurement/characterization, standardization

計測分析技術は科学技術・産業技術の基盤的位置づけを持ち、関連分野の技術創造・革新に貢献している。計測技術、分析技術の開発がノーベル賞の受賞業績に繋がった例が多いことも、基盤的技術としての重要性を裏付けている。このように基盤性の高い計測分析技術において、今後はどのような特性を考慮すべきか、またその際に構築すべきプラットフォームとはどのようなものか。講演者は、日本学術振興会（学振）の「イノベーション創出に向けた計測分析プラットフォーム戦略の構築に関する研究開発専門委員会」（設置期間：2014 年 10 月から 2017 年 9 月）、「計測分析プラットフォーム第 193 委員会」（設置期間：2018 年 4 月～2023 年 3 月）活動を展開して、計測分析機器のメーカとユーザを含む産業界、アカデミアの委員の方々と議論を重ねてきた。

今後の計測分析を特徴付けるキーワードとして提示したのは、CPS（Cyber-Physical System）型複合計測分析である。これは、高度な材料機能の発現・制御に向けて適用が進むマルチスケール/マルチモーダルな計測分析結果を、サイバー空間に集約し統合解析する計測分析手法を意味する。我々は、それを実現するための基盤（プラットフォーム）として、計測分析装置のデータフォーマットの共通化を構想した。計測分析装置のデータ構造は各メーカ（システム担当者）固有の考え方に基づいて設計されているのが常であり、各社の秘密情報（ノウハウの対象）と言える。その制約を考慮し、各計測分析装置内部のデータ構造は秘密情報のままで、出力に際して共通データフォーマット形式にコンバートすることを目指した。

© The Chemical Society of Japan

右の枠内に示したのは、委員会活動に並行して集めた産業界（計測分析装置ユーザ）の声をまとめたものである。化学材料などの MI（Materials Informatics）/DX（Digital Transformation）の推進では、様々な性能を持つ計測分析装置を駆使して得られたデータの活用が主要な位置を占める。機器種によらない共通データフォーマットの実現・採用は、計測分析におけるビッグデータ解析、AI 解析の推進に寄与するものとして産業界の期待が高いことが伺えよう。

計測分析装置ユーザ企業の声（現場ヒアリングから）

- 社内にデータは多くあるがフォーマットが異なるためAIを活用できない状態。実測データの解析に価値がある（シミュレーション結果とは別物）
- 現在データは個人の頭の中や手元に留まっており、活用の限界を感じている。既に自社でも動いているが、一部に限られている。
- 複数の計測分析機器のデータ共有に向けすでに議論を進めている。
- 計測分析機器のデータ連携については、独自の考えで先行中。
- 最終製品の測定だけでなく、材料、中間体などの物性データ、測定環境データ、製造装置データなどデータが多岐、多数。これらがつながる事が重要。
- データの共通化については、研究部門に比べて事業部門の方が保守的でガードが固く、オープン化が難しい
- データ共通化（外部との接続）はハードルは高いが、より広がる価値がある。データ共通化は協調領域、データ活用については競争領域として区別できる考えもある。

MI/DX の推進に寄与する共通フォーマットには“多様な観点からみて実験を再現できるすべての情報が、アクセス可能な形でデータファイルに記載される”ことが必要である。我々は、独立可用性 [1] と概念定義したこの特性を備え、共通化に向けた五原則（信頼性、可視化、デジタル化、再現性、追跡可能性）を満たす共通データフォーマットを２つのプロジェクト展開 [2, 3] を通して XML ベースで開発した。さらに経済産業省の国際標準化事業 [4] において、改竄防止や部分的暗号化などの現代的機能を加え、MaiML（Measurement, Analysis, Instrument Markup Language）と名付けた計測分析データ共通フォーマットの標準化を推進中である。2023 年度中の JIS 標準化を目指し、その後の国際標準化（ISO 化）も視野に入れている。

1)「イノベーション創出に向けた計測分析プラットフォーム戦略の構築」に関する研究開発専門委員会報告書（日本学術振興会、平成 29 年 9 月）
2)「ビッグデータ適応型の革新的検査評価技術の研究開発」最終報告書、NEDO No. 20190000000536 (2018)
3)「省エネ製品開発の加速化に向けた複合計測分析システム研究開発事業」最終報告書、NEDO No. 20200000000670 (2020)
4)戦略的国際標準化加速事業「計測分析装置の計測分析データ共通フォーマット及び共通位置合わせ技術に関する JIS 開発」（令和２年度～４年度）。

© The Chemical Society of Japan

3:30 PM - 3:40 PM (Sat. Mar 25, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K401)

[4K40104-07-7add] Incubation Time

©The Chemical Society of Japan

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

[K405-4pm] The role of thermal energy engineering in realization of low-carbon society

Chair, Symposium organizer: Eiji Hosono, Koichi Tokudome, Michihiro Ohta, Nagatoshi Koumura
Sat. Mar 25, 2023 1:30 PM - 3:30 PM K405 (K405, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K405-4pm-01] Thermoelectric Materials with Low-environmental Impact for Waste Heat Power Generation Applications

○Michitaka Ohtaki[1] （1. Kyushu University）

1:30 PM - 2:20 PM

[K405-4pm-02] Current Situations and Issues of Thermophysical Property Measurement of Solid Materials

○Megumi Akoshima[1] （1. AIST）

2:20 PM - 2:50 PM

[K405-4pm-03] Overviewing the world of thermoelectric materials by materials informatics

○Yukari Katsura[1,2] （1. National Institute for Materials Science, 2. RIKEN）

2:50 PM - 3:20 PM

©The Chemical Society of Japan

未利用廃熱エネルギー発電のための低環境負荷熱電変換材料の開発

（九州大院総理工[1]）○大瀧 倫卓[1]

Thermoelectric Materials with Low-environmental Impact for Waste Heat Power Generation Applications ([1]*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Michitaka Ohtaki[1]

More than half of the primary energy supply in our society is rejected as unused waste heat. Thermoelectric power generation has been expected to be promising to utilize this huge potential energy resource we already have. However, a large-scale implementation of the thermoelectric conversion in our society apparently requires cost-effective and environment-friendly novel materials. This keynote talk reviews guiding principles and criteria for R&D of oxide- and sulfide-based thermoelectric materials aiming at power generation applications.
Keywords : Thermoelectric material; Oxide thermoelectric ceramics; Thermoelectric power generation; Waste heat energy harvesting; Bulk nanostructure

現代社会が消費している一次エネルギー供給の半分以上は、有効利用されることなく廃熱として環境に捨てられている。この廃熱エネルギー量を単純に電力に換算すると、100 万 kW 級原発 180 基以上の年間発電量に相当し、昨今のエネルギー価格の高騰や我が国のエネルギー政策の将来像を鑑みれば、この膨大な潜在的エネルギー資源を座視することは到底できない。

廃熱エネルギーを利用する上での課題は、エネルギー源が広く分散し（平均的エネルギー密度が低い）、環境との温度差が一般に小さく（エクセルギーが小さい）、一言で言えばエネルギーとしての質が低いことである。熱電変換は、わずか 1 ℃の温度差でも固体素子を用いて発電可能であり、低質の廃熱エネルギーを使い勝手のよい電気エネルギーに直接変換できるアップグレード技術として期待されている。しかし、未利用廃熱エネルギーを社会全体で有効利用するためには、熱電変換のエネルギー変換効率の向上に加えて、広範な社会実装を可能とする低環境負荷・資源戦略適合型の低コストな熱電変換材料が必要である。

地殻中の存在量が潤沢な酸素や硫黄を主要な構成元素とする酸化物・硫化物系熱電変換材料は、いずれも第 13 族元素が主要構成アニオンであるという共通点があり、社会実装の観点から有望性が高いが、その開発においては、かなり異なるアプローチが必要となる。例えば、両者はともに高温で固-気相平衡に基づくアニオン欠損を生じ、これによるキャリア濃度の変化や原子空孔によるフォノン散乱は熱電物性に大きく影響するが、実利用条件における対処方法は、様々な理由によって両者で大きく異なる。酸化物系と硫化物系の熱電変換材料としての開発指針を従来材料を含む他の材料系と比較しつつ、最近の材料開発動向や、発電応用を指向するうえでのいくつかの重要な観点について議論する。

© The Chemical Society of Japan

固体材料の熱物性値計測の現状と課題

（産総研[1]）○阿子島 めぐみ[1]
Current Situations and Issues of Thermophysical Property Measurement of Solid Materials
([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)
○Megumi Akoshima

Toward the realization of a low-carbon society, there is a need to solve social issues related to heat and energy and the reliability of the thermophysical properties used for this purpose. Typical thermophysical properties include coefficient of thermal expansion, thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity. There are various measurement methods and techniques, and it is important to select the measurement method/technique that is appropriate for the object to be measured and to master the use of the measurement device. The thermal diffusivity measurement by the flash method provides reliable results with two significant digits by simple operation, but National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) has achieved reliability with three significant digits by examining methods to obtain material-specific thermal diffusivity through uniform pulse light intensity distribution, analysis considering heat loss, and pulse heating intensity dependence. The National Metrology Institute of Japan (NMIJ), AIST, has developed and provided various reference materials with this refined measurement technology.
Keywords : Thermal Diffusivity, Thermal Conductivity, Laser Flash Method, Certified Reference Materials

低炭素社会の実現に向けて、電子機器の高集積化、各種機器の省エネ設計、モビリティの電動化、住宅の快適性・エネルギー高効率化、発電所や工場、航空・宇宙産業における安全性やエネルギー効率を考慮した熱設計、地球環境問題などへの取り組みでは、熱物性値を使用したシミュレーションが行われ、温度と熱物性値から熱の流れを推測して新しい機種やシステムが設計・開発されている。また、熱的な機能を向上させた新しい材料の開発も盛んであり、その材料評価の一環で多様な熱物性値の測定が行われている。すなわち、低炭素化社会実現には、熱・エネルギーに関する社会課題解決とそれに利用される熱物性値の信頼性が必要とされている。

ここでは、主にバルクの固体材料の熱拡散率・熱伝導率の計測について紹介する。固体材料の熱伝導率は、フラッシュ法[2]で熱物性値は“熱に関わる物質の性質”であり、材料の基本特性である。代表的な熱物性値には、温度変化による伸び縮み易さを示す熱膨張率、熱の伝わり易さを示す熱伝導率や熱拡散率、温まり易さを示す比熱容量がある。これらの熱物性値の測定方法・測定技術は様々なものがあるが、信頼できる熱物性値を得るためには、測定対象に合った測定方法・測定技術の選択と測定装置の使いこなしが重要である。測定結果の信頼性は、測定方法や測定装置の健全性評価や標準物質を用いた妥当性評価で確認することができる。現在、産業技術総合研究所計量標準総合センターから各種熱物性値計測装置の妥当性評価や校正に使用できる標準物質を提供している[1]。

© The Chemical Society of Japan

計測された熱拡散率に、比熱容量と密度を掛けて算出されることが多い。フラッシュ法では、レーザーまたはキセノンランプからのパルス光を厚さ d [mm]の平板試料の表面に照射して加熱し、照射面の反対面（裏面）の温度の時間変化を非接触の温度センサーで観測する。裏面の温度がどのくらい速く上昇したか（熱拡散時間τ_0 [s]）を測定することで熱拡散率α [m^2/s]=d^2/τ_0が得られる（図 1）。フラッシュ法は非接触・短時間測定という利点から広く普及している。測定原理が簡潔なので、測定装置に平板試料（例えば、直径 10 mm 厚さ 1 mm）をセットしてスイッチを押せば結果が得られるような実用測定装置を用いて簡単な測定を実施しても有効数字 2 桁の信頼性は容易に確保できる。一方で、社会課題解決に向けてはより高精度な測定結果が求められており、産総研では国家標準の開発の一貫として取り組んできた。熱拡散率は長さと時間の関数であるので、試料形状は整っていて厚さが十分な精度で（マイクロメーターの桁まで）測定する必要がある。また、熱拡散時間を求める際には、裏面温度の時間変化が理想に近い状態で得られるように、パルス光の強度分布の均一化や熱損失を考慮した理論式の適用等の最適化を検討してきた[3]。更に、熱拡散率は温度に依存する物性値であることから、測定が行われた温度も精確に定義することが重要である。パルス加熱によって測定中は試料の温度が変化するが、産総研では、パルス加熱強度を変えて得た熱拡散率をプロットしてパルス加熱強度ゼロに外挿することで温度上昇をさせない時の熱拡散率、すなわち測定条件の一つであるパルス加熱に依存しない材料固有の熱拡散率を求める方法を提案して実証した[4]（図 2）。このような精密な技術の積み上げにより、フラッシュ法による熱拡散率測定は拡張不確かさが約 3 %、すなわち有効数字 3 桁目までの信頼性確保を実現し[5]、標準物質も開発している。

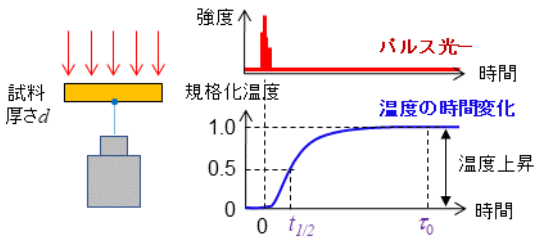


図 1 フラッシュ法の原理図

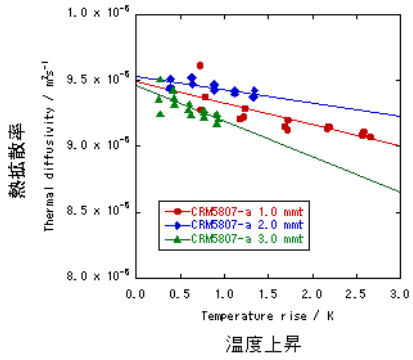


図 2 材料固有の熱拡散率を得る方法

1) https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/
2) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott: J. Appl. Phys., 32 (1961) 1679-1684.
3) T. Baba, A. Ono, Measurement Science and Technol., 12 (2001) 2046-2063.
4) M. Akoshima, B. Hay, M. Neda, M. Grelard, Int. J. Thermophys., 34 (2013) 778-791.
5) M. Akoshima, T. Baba, Int. J. Thermophys., 27 (2006) 1189 - 1203.

© The Chemical Society of Japan

Materials Informatics による熱電変換材料の世界の俯瞰

（物材機構[1]・理研[2]）○桂ゆかり[1,2]
Overviewing the world of thermoelectric materials by materials informatics ([1]*National Institute for Materials Science, Japan*, [2]*RIKEN*) ○Yukari Katsura[1,2]

The real value of materials informatics lies in the development of technologies by using large data sets. This reproduces long-held intuitions of researchers, and draws inspirations from them. The Starrydata project we launched in 2015 used our proprietary Starrydata2 web system[1)] to manually extract experimental data from the graphs in the paper. The costs for these data collectors were obtained from the project research funds and from joint research funds with companies that want to use open data. By releasing this data set as open data, it is being used to discover new concepts and develop data-driven property prediction techniques in the form of citations in papers by researchers around the world.
Thermoelectric conversion materials are capable of interconverting heat and electricity. High dimensionless figure of merit $ZT=S^2\sigma T$ (S: Seebeck coefficient [V/K], σ: electrical resistivity [S/m], T: temperature [K]) results in high power generation/cooling efficienciesS. Since the thermoelectric properties comprising ZT vary greatly depending on the carrier concentration and microstructure, it is difficult to select the promising base material by looking only at the ZT of a few samples. Therefore, in this presentation, we attempted to visualize the dependence of thermoelectric properties on the parent material by analyzing this data independently and to provide a bird's-eye view of the world of thermoelectric materials.
Keywords : Materials informatics; Database; Literature data mining; Thermoelectric materials

Materials Informatics の真価は、大規模データを活用することで研究者の長年の勘を再現したり、研究者のインスピレーションを引き出すことにある。我々が 2015 年に立ち上げた Starrydata プロジェクトでは、独自開発の Starrydata2 web システム[1)]を用いて、論文中のグラフから人の手によって実験データを抽出した。このデータ収集者らの人件費は、プロジェクト研究費やオープンデータを使用したい企業との共同研究費から得ている。このデータセットをオープンデータとして公開することで、世界の研究者の論文に引用される形で、新たなコンセプトの発見や、データ駆動型特性予測技術の開発に利用されている。

熱電変換材料は熱と電気を相互変換できる材料であり、無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T$（S: ゼーベック係数[V/K], σ: 電気抵抗率[S/m], T: 温度[K]）が大きいほど発電効率および冷却効率が高くなる。だが ZT を構成する熱電特性はキャリア濃度や微細組織に大きく依存してばらつくため、少数試料の ZT だけを見ても、本質的に有望な母物質がどれか判断することは難しかった。そこで本講演ではこのデータを独自に解析することで、熱電特性の母物質依存性を可視化して、熱電材料の世界の俯瞰を試みた。

1) Data-driven analysis of electron relaxation times in PbTe-type thermoelectric materials, Y. Katsura, M. Kumagai, T. Kodani, M. Kaneshige, Y. Ando, S. Gunji, Y. Imai, H. Ouchi, K. Tobita, K. Kimura, K. Tsuda, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 511-520.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Medium and Long-Term Program | New molecules involved in interactions among organisms

[K102-1am] New molecules involved in interactions among organisms

Chair, Symposium organizer: Hirokazu Arimoto, Masaki Kita

Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-1am-01] Insights into Chemical Defense in a Marine Sponge Holobiont

○Toshiyuki Wakimoto[1] (1. Hokkaido Univ.)

9:05 AM - 9:40 AM

[K102-1am-02] Exploring fungal dormant genes and uncultured microorganisms toward expansion of bioactive molecules

○Naoki Takaya[1] (1. Univ. Tsukuba)

9:40 AM - 10:15 AM

[K102-1am-03] Regulation of body functions through interactions between food, gut bacteria, and host

○Jun Kunisawa[1] (1. NIBIOHN)

10:15 AM - 10:55 AM

[K102-1am-04] Animal communication via odorant and pheromone

○Kazushige Touhara[1] (1. The University of Tokyo)

10:55 AM - 11:35 AM

©The Chemical Society of Japan

海綿動物と共生細菌による化学防御機構

（北大院薬）○脇本 敏幸
Insights into Chemical Defense in a Marine Sponge Holobiont (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*) ○Toshiyuki Wakimoto

Marine sponges often contain potent cytotoxic compounds, which usually target molecules that are likely to be shared with the sponge itself. This fact in turn evokes the principle question of how marine sponges avoid self-toxicity. We previously identified an intriguing mechanism to prevent self-toxicity by the phosphorylation of the highly toxic calyculin A in the sponge holobiont, which is catalyzed by the phosphotransferase CalQ of a producer symbiont, “Candidatus Entotheonella” sp. Recently, the activating mechanism to dephosphorylate the stored phosphocalyculin A protoxin was clarified. The phosphatase specific to phosphocalyculin A was identified to be CalL, which is also encoded in the calyculin biosynthetic gene cluster. CalL represents a new clade and unprecedently coordinates the heteronuclear metals Cu/Zn. The CalL is localized in the periplasmic space of the sponge symbiont, where it is ready for the on-demand production of calyculin A in response to sponge tissue disruption.
Keywords : Sponge; Cytotoxin; Bacterial symbiont; Chemical defense

海綿動物には強力な細胞毒性物質を有する種が数多く知られている。それら細胞毒性物質は海綿自体に対しても有毒な可能性があるため、自己耐性機構の存在が示唆されてきた。我々は伊豆半島に生息するチョコガタイシカイメンの細胞毒性物質カリクリン A の生合成機構について研究を進めてきた結果、カリクリン A は Entotheonella 属の海綿共生細菌によって生産されることを明らかにした[1)]。さらにカリクリン A は生合成の最終段階において、リン酸化酵素によってリン酸化され、弱毒化されたプロトキシンとして共生細菌の細胞質内に蓄積されることが示唆された[2)]。さらに生合成遺伝子にコードされる脱リン酸化酵素が共生細菌のペリプラズム領域に局在することで、活性化酵素とプロトキシンが区画化されて共存する[3)]。外敵による組織障害に伴う細胞膜の破壊が一度生じると、プロトキシンと活性化酵素が混ざり合い、瞬時に強毒性なカリクリン A が生産される機構が明らかになった。この活性制御を伴う細胞毒性物質生産機構は、動かない動物である海綿動物と共生微生物が作り上げた巧妙な化学防御機構を示唆している。

1) T. Wakimoto, Y. Egami, Y. Nakashima, Y. Wakimoto, T. Mori, T. Awakawa, T. Ito, H. Kenmoku, Y. Asakawa, J. Piel, I. Abe, *Nat. Chem. Biol.* **2014**, *10*, 648-655. 2) T. Wakimoto, Y. Egami, I. Abe, *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 751-760. 3) T. Jomori, K. Matsuda, Y. Egami, I. Abe, A. Takai, T. Wakimoto, *RSC Chem. Biol.* **2021**, *2*, 1600-1607.

© The Chemical Society of Japan

生体分子種の拡大のためのカビ休眠遺伝子の誘発と未培養微生物の分離技術

(筑波大生命環境[1]・同微生物サステイナビリティ研究センター[2]) ○高谷 直樹[1,2]
Exploring fungal dormant genes and uncultured microorganisms toward expansion of bioactive molecules ([1]*Faculty of Life and Environmental Science, University of Tsukuba,* [2]*Microbiology Research Center for Sustainability, University of Tsukuba*) ○Naoki Takaya[1,2]

Novel microbial compounds are a promising sources that expands the diversity of biomolecular species. This talk will present two ideas and ongoing research to explore diverse microbial compounds.
1) Fungal metabolism and epigenetic regulation
The genome of filamentous fungi encodes multiple gene clusters for secondary metabolite (SM) synthesis, but SM is often repressed by epigenetic regulation through deacetylation of acetyllysine residues on histones. We screened 180 fungal culture broths for inhibitor compounds against the activity of sirtuin A, a histone deacetylase of *Aspergillus nidulans*. Among the inhibitors obtained was diorcinol, which increased the production of SM in *A. nidulans* and other filamentous fungi. These inhibitors could be tools for the search for new fungal SMs.
2) Microdevices for uncultured bacteria
Uncultured bacteria are a vast source of compounds. We developed a culture device that isolates and cultures single cells within 3600 microwells (0.2 mm in diameter) formed on a 3 cm square glass substrate. The cultures on the device could be stored in a freezer and could be replicated. The device was also able to isolate and generate pure cultures of environmental bacteria. Identifying the isolates showed that this technology can culture different microbial species from conventional methods, and is expected to be a tool for discovering new low-molecular weight compounds.
Keywords : Filamentous fungi; Histone deacetylase; microdevise; Secondary metabolite; Biosynthesis

未知の化合物資源の拡大に向けて、微生物由来の化合物の多様性に着目した研究がなされている。本講演では、微生物由来の生理活性物質にアプローチするために講演者が進めている 2 つのアイデアと進行中の研究成果を紹介する。
1) エピジェネティック制御を介した糸状菌代謝の覚醒
糸状菌（カビ）は種によって様々な二次代謝系を発現する低分子の宝庫である。多くのカビはゲノム中に多くの二次代謝産物の生合成遺伝子クラスターを有するが、これらの多くはヒストンのアセチルリジン残基の脱アセチル化によるエピジェネティック制御によって発現抑制されている。まず、180 種のカビの培養液を探索源として、カビ *Aspergillus nidulans* のヒストン脱アセチル化酵素であるサーチュイン A[1)]の阻害活性を持つ化合物を探索した[2)]。得られた阻害剤のうち、diorcinol は *A. nidulans* や他のカビの二次代謝産物の生産を増加させる機能を持つことがわかった。これらはカビ

© The Chemical Society of Japan

由来の新たな生体低分子化合物を見出すためのツールとして期待される。

2) 未培養細菌を培養するマイクロデバイス

未培養微生物は莫大な化合物資源である。一細胞を隔離し培養できる新たな培養技術を構築し、寒天培地上では他者との競争に負けてしまう難培養性微生物を分離することに取り組んでいる。3 cm 角のガラス基板に設置した 3600 個の微小孔（φ 0.2 mm）内で一細胞隔離培養することに成功した。この培養液はデバイス内で凍結保存可能であり、微小孔と同規格の微小剣山を用いたレプリカの作製も可能であった。環境試料中の微生物を隔離培養し純粋分離することもできた。その細菌叢解析により、本技術は、未培養微生物を培養し、新たな低分子化合物を見出すためのツールとして期待される。

1) Hydrolase controls cellular NAD, sirtuin, and secondary metabolites. M. Shimizu, S. Masuo, T. Fujita, Y. Doi, Y. Kamimura, N. Takaya, *Mol. Cell Biol.* **2012**, 32, 3743.
2) 5-Methylmellein is a novel inhibitor of fungal sirtuin and modulates fungal secondary metabolite production. R. Shigemoto, T. Matsumoto, S. Masuo, N. Takaya, *J. Gen. Appl. Microbiol.* **2018**, 64, 240.

© The Chemical Society of Japan

食—腸内細菌—宿主が作り出す生物間相互作用を介した身体機能の制御

（医薬健栄研ワクチン・アジュバント研究センター[1], 医薬健栄研ヘルス・メディカル連携研究センター[1]）○國澤純 [1,2]

Regulation of body functions through interactions between food, gut bacteria, and host

([1]*Center for Vaccine and Adjuvant Research, National Institutes of Biomedical Innovation, Health and Nutrition (NIBIOHN),* [2] *Collaborative Research Center for Health and Medicine, NIBIOHN*) ○ Jun Kunisawa[1,2]

The relationship between the intestinal environment formed by intestinal bacteria and food components and health is attracting attention. Analytical technologies such as genomic and metabolomic analyses have made it possible to elucidate the biological regulatory functions mediated by the complex intestinal environment at the molecular and compound levels. In this presentation, I would like to present recent findings on the intestinal environment and body functions, obtained by integrating human research and basic research using animal models.
Keywords : Commensal bacteria, Diet, Fatty acid, Allergy, Inflammation

腸内細菌や食品成分によって形成される腸内環境と健康との関係が注目されている。ゲノム解析やメタボローム解析などの解析技術により、複雑な腸内環境が介在する生体調節機能を分子・化合物レベルで明らかにすることが可能になってきた。本発表では、ヒト研究と動物モデルを用いた基礎研究の融合研究から得られた知見を中心に、腸内環境と身体機能に関する情報を紹介したい。

1) Oral administration of Blautia wexlerae ameliorates obesity and type 2 diabetes via metabolic remodeling of the gut microbiota. K. Hosomi et al, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 4477.
2) Identification of Human Gut Microbiome Associated with Enterolignan Production. K. Sawane et al, *Microorganisms* **2022**, *10*, 2169.
3) Intestinal microbe-dependent ω3 lipid metabolite αKetoA prevents inflammatory diseases in mice and cynomolgus macaques. T. Nagatake et al, *Mucosal Immunol.* **2022**, *15*, 289.

© The Chemical Society of Japan

匂い・フェロモンによる生物間コミュニケーション

（東大院農 [1]）○東原 和成 [1]
Animal communication via odorant and pheromone ([1]*Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo*) ○Kazushige Touhara [1]

Organisms have the ability to sense the hundreds of thousands of odorants and pheromones that exist in the external world, precisely identify them, extract important information, and link it to appropriate behavior. In addition, feeding behaviors such as eating and not eating are controlled by smell and taste. These informants are sensed by odor, pheromone, and taste receptors that are mainly expressed in olfactory, vomeronasal, and taste tissues. In mice, for example, there are about 1,100 odor receptor genes and 300 pheromone receptor genes. While odor and receptors have a many-to-many relationship, pheromone and receptors are often precisely recognized with near one-to-one selectivity and specificity. We have been studying a wide range of organisms, including insects, mice, primates, humans, and plants, to elucidate the molecular, receptor, and neural mechanisms of odor, pheromone, and taste sensing. This talk will introduce the extremely elaborate chemical sensing mechanisms in living organisms.
Keywords : Odorant, pheromone, receptor, chemical sensing, olfactory

生物は、外界に存在する数十万種類とも言われている匂い物質やフェロモンを感知し、それらを精密に識別して、重要な情報を抽出して、適切な行動に結びつける能力を持っている。また、食べる食べないといった摂食行動は匂いと味によって制御される。これらの情報物質は、主に嗅覚・鋤鼻・味覚組織に発現する匂い・フェロモン・味受容体によって感知されるが、例えばマウスでは、匂い受容体遺伝子は約 1100 種類、フェロモン受容体遺伝子は約 300 種類存在する。匂いと受容体は多対多の関係である一方で、フェロモンと受容体は 1 対 1 に近い選択性と特異性で極めて高い分子認識がされていることが多い。私たちは、昆虫、マウス、霊長類、ヒト、植物といった幅広い生物を対象に、匂い・フェロモン・味をセンシングする分子・受容・神経メカニズムの解明を目指して研究を続けてきており、本講演では生物が持つ極めて精巧なケミカルセンシングによる生物間コミュニケーションを紹介する [1-14]。

参考文献：
1) Itakura, T. et al. **Neuron** 110,2455-2469 (2022), 2) Kato, M. et al. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA** 119 (21), e2114966119 (2022), 3) Osakada, T. et al. **Nat. Commun.** 13, 556 (2022), 4) Shirasu, M. et al. **Curr. Biol.** 30, 2131-2138 (2020), 5) Horio, N. et al. **Nat. Commun.** 10, 209, (2019), 6) Osakada, T. et al. **Nat. Commun.** 9, 4463, (2018), 7) Ishii, K. et al. **Neuron** 95, 123-137 (2017), 8) Shirasu, M. et al. **Neuron** 81, 165-178 (2014), 9) Yoshikawa, K. et al. **Nat. Chem. Biol.** 9, 160-162 (2013), 10) Haga, S. et al. **Nature** 466, 118-122 (2010), 11) Sato, K. et al. **Nature** 452, 1002-1006 (2008), 12) Oka, Y. et al. **Neuron** 52, 857-869 (2006), 13) Kimoto, H. et al. **Nature** 437, 898-901 (2005), 14) Nakagawa,T. et al. **Science** 307, 1638-1642 (2005)

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Medium and Long-Term Program | Artificial photosynthesis: Visualizing and manipulating photo-generated carriers

[A1-1am] Artificial photosynthesis: Visualizing and manipulating photo-generated carriers

Chair, Symposium organizer: Hiroaki Misawa, Ryu Abe
Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM A1 (Auditorium, Bldg. 7 [6F])

[A1-1am-01] Time-resolved IR absorption spectroscopy to unravel the behavior of photocarrier dynamics and the mechanism of photocatalytic reactions

○Akira Yamakata[1] (1. Okayama University)
9:05 AM - 9:40 AM

[A1-1am-02] Direct Observation of Photoinduced Charge Carrier by Microwave Spectroscopy and its Application to the Acceleration of Photocatalyst Development

○Akinori Saeki[1] (1. Osaka University)
9:40 AM - 10:15 AM

[A1-1am-03] Molecular design of photocatalysts for the highly efficient reduction of CO_2

○Yusuke TAMAKI[1] (1. Tokyo Institute of Technology)
10:25 AM - 11:00 AM

[A1-1am-04] Design of a photocatalyst enabling overall water splitting with a quantum efficiency of almost uniity

○Tsuyoshi Takata[1], Kazunari Domen[1,2] (1. Shinshu university, 2. The Univ. of Tokyo)
11:00 AM - 11:35 AM

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

高速赤外分光を用いる光励起キャリアの挙動および光触媒反応機構の解明

（岡山大学術研究院）○山方　啓
Time-resolved IR absorption spectroscopy to unravel the charge carrier dynamics and the mechanism of photocatalytic reactions (*Faculty of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Akira Yamakata

Light energy conversion efficiency of photocatalysis is determined by the behavior of photogenerated charge carriers, hence we have to elucidate and control them for the further activity enhancement. Time-resolved absorption spectroscopy from visible to mid-IR regions is useful for examining the behavior of photogenerated charge carriers because the photogenerated holes and electrons exhibit transient absorption signals in the visible and mid-IR regions, respectively. By observing their absorption peaks and their temporal intensity changes, trapping of charge carriers as well as the recombination kinetics can be studied. At the conference, we will show several examples for highly active photocatalysts.
Keywords : Photocatalysis; Charge Carrier Dynamics; Time-resolved IR

太陽光を用いて水から水素を製造できる光触媒が注目されている。しかし、実用的に用いるためには活性を向上させる必要がある。光触媒の活性は、半導体のバンドギャップを光で励起して生成したキャリアの再結合速度と、反応分子への電荷移動速度の比で決まる。したがって、活性を向上させるためには、光励起キャリアの動きやエネルギー状態を理解し、これらを制御することが重要である。そこで、我々は可視から中赤外域の過渡吸収をフェムト秒から秒の時間領域で測定できる装置を製作し、様々な光触媒材料における光励起キャリアの挙動を調べてきた。その結果、これまで粉末欠陥は再結合中心として働き、光触媒活性を低下させる最大の原因だと考えられてきたが、$SrTiO_3$ の単結晶と粉末を比較した結果、粉末欠陥はこれまでの予想に反して再結合を抑制する効果があることを見いだした [1]。また、$SrTiO_3$ に Na や Al をドープすると水分解の量子効率が飛躍的に向上するが、これは浅い欠陥準位が形成され、電子寿命が著しく延びるためであることを見いだした[2,3]。一方、Ga_2O_3 の場合にも Ca や Zn をドープすると活性が向上するが、ドーパントの量をバルクから表面にかけて増やしていくと、バルク中でトラップされた電子の表面への拡散が促進され、反応に寄与できる電子の数が増えることを見いだした[4]。つまり、欠陥準位や不純物準位の数だけではなく、その深さや空間分布をうまく制御することで活性を飛躍的に向上できることを明らかにした。

(1) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and M. Kawaguchi, J. Phys. Chem. C, 119, 1880 (2015).
(2) K. Kato, J. Z. Jiang, Y. Sakata, and A. Yamakata, ChemCatChem, 11, 6349 (2019).
(3) A. Yamakata, H. Yeilin, M. Kawaguchi, T. Hisatomi, J. Kubota, Y. Sakata, and K. Domen, J. Photochem. Photobiol. A., 313, 168 (2015).
(4) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, T. Ogawa, K. Kato, S. Tsuboi, N. Furutani, M. Ohtsuka, S. Muto, A. Kuwabara, and Y. Sakata, ACS Catal., 11, 1911 (2021).

© The Chemical Society of Japan

マイクロ波分光を用いる光キャリア観察および光触媒材料開発の高速化

（阪大院工 [1]）○佐伯 昭紀 [1]
Direct Observation of Photoinduced Charge Carrier by Microwave Spectroscopy and its Application to the Acceleration of Photocatalyst Development ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Akinori Saeki[1]

Owing to the rapid advancement in computer hardware and quantum chemical software, chemists can relatively easily calculate the electronic properties of semiconducting photocatalysts. However, these computed parameters do not always govern the overall photocatalytic activity of semiconductors because of the complexity of photochemical reactions and other undesired factors. Here, the author discusses the relationship between the effective mass of the charge carrier (m^*) calculated by density functional theory (DFT), transient pseudo-photoconductivity maximum ($\varphi\Sigma\mu_{max}$) determined by time-resolved microwave conductivity (TRMC), and photocatalytic activity for layered oxyhalide photocatalysts ($PbBiO_2Cl$ and $SrBiO_2Cl$). Notably, the $\varphi\Sigma\mu_{max}$ from TRMC and O_2-evolution rates of $Sr_xPb_{1-x}BiO_2Cl$ solid solutions tend to decrease with x, consistent with the change in m^*. This work encourages efficient exploration of potential semiconducting photocatalysts based on transient spectroscopies and computed parameters.
Keywords : Microwave Conductivity; Photocatalyst; Anisotropy; Effective Mass of Charge

光触媒能は電子特性だけでなく、電気特性・粒子形状・助触媒さらに焼結温度によって変化する物性や元素組成比など、多くの複雑な因子によって影響される（Fig. 1）。したがって、多角的な物性評価から個別の因子を検討し、性能支配因子を解明することは光触媒開発において極めて重要である。粉末試料中での電荷ダイナミクス測定には、非接触型評価法である紫外-可視-赤外光過渡吸収分光、テラヘルツ波分光、時間分解マイクロ波伝導度（time-resolved microwave conductivity: TRMC）が有効である [1]。TRMC では局所的な伝導度とその減衰挙動を評価できる。本講演では、水分解用光触媒の代表的な材料である紫外光応答型のチタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）と、可視光応答型酸素発生光触媒として近年注目を集めている酸ハロゲン化物について、TRMC による電荷キャリアダイナミクス評価と光触媒能の高活性化スキームについて解説する [2-4]。

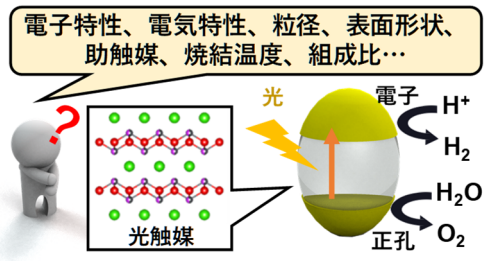


Fig. 1. Graphic abstract of this talk.

1) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307. 2) H. Suzuki, M. Higashi, H. Kunioku, R. Abe, A. Saeki, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1572. 3) H. Suzuki, S. Kanno, M. Hada, R. Abe, A. Saeki, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4166. 4) K. Yamada, H. Suzuki, R. Abe, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1986.

© The Chemical Society of Japan

高効率 CO_2 光還元のための光触媒分子設計

（東工大理）玉置 悠祐
Molecular design of photocatalysts for the highly efficient reduction of CO_2
(*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) Yusuke Tamaki

Toward photocatalytic CO_2 reduction system using solar energy efficiently, both wider range of visible light utilization and higher reaction quantum yield are important. Since redox photosensitizer strongly influences these factors, we have developed redox photosensitizers with high functionality. The elements of photosensitizer to increase reaction quantum yields was clarified. In order to enlarge the utilizable wavelength range of visible light by maintaining photosensitizing function, the photosensitizers displaying unique photophysical properties such as S-T absorption and thermally activated delayed fluorescence (TADF) have been also developed.
Keywords : Photocatalyst; Redox photosensitizer; CO_2 reduction; S-T absorption; TADF

太陽光をエネルギー源とした CO_2 の還元・資源化は、大気中の CO_2 濃度上昇を主因とする地球温暖化や化石資源の枯渇などの深刻な問題を一挙に解決し得る有望な方法である。金属錯体を用いた CO_2 還元光触媒反応は、還元反応の CO_2 に対する基質選択性の高さや分子設計によって反応性の制御・変調が可能なことから、盛んに研究されてきた[1]。

CO_2 は、炭素が最も酸化された非常に安定な化合物であるため、一電子還元には大きなエネルギーを必要とするという問題がある。これは、CO_2 を多電子還元し、プロトンなどとの化学反応と組み合わせることで軽減できる。一般に、光電子移動反応では、一光子吸収に対し一電子移動しか駆動できない。そのため、CO_2 の多電子還元を光化学的に駆動するには、光誘起電子移動と多電子還元を上手く繋げるシステムが必要である。そこで CO_2 還元光触媒反応では、光吸収により生じた励起状態から一電子移動を駆動するレドックス光増感剤と、電子を受け取り CO_2 を活性化・多電子還元する触媒という異なる機能を有する二種類の分子を組み合わせて用いる。

典型的な例として、ルテニウム光増感剤$[Ru(N\hat{}N)_3]^{2+}$ (Figure 1a: N^N = ジイミン配位子)とレニウム触媒を連結した超分子光触媒は、犠牲還元剤 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH) 共存下で 480 nm の可視光を照射すると、CO_2 をほぼ選択的に CO へと還元した。その量子収率はΦ_{CO} = 45%、ターンオーバー数はTON_{CO} = 3029 と優れた光触媒性能を示した[2]。反応量子収率は、光増感剤が一電子還元される量子収率 (Φ_{OERS}) に大きく依存するため、高機能な光増感剤の開発が重要である。ルテニウムおよびオスミウム光増感剤に対して、時間分解分光法を用いてΦ_{OERS}を左右する要因を検討したところ、犠牲還元剤から光増感剤の励起状態への電子移動速度が速いほど、Φ_{OERS} が高いことが分かった[3]。この結果に基づき、励起状態の酸化力がより強いレニウム錯体 (Figure 1b) を光増感剤として用いたところ、より高い CO_2 還元量子収率を達成したので、講演で報告する。

© The Chemical Society of Japan

また太陽光エネルギー変換の観点から考えると、利用できる可視光の波長範囲も重要である。上述の$[Ru(N^N)_3]^{2+}$は 550 nm 程度までの光しか吸収できないという問題点がある。しかしながら、単純に HOMO–LUMO 間のエネルギーギャップを小さくすると、光増感機能を損なってしまう。そこで、基底状態から三重項励起状態 (T_1) への直接遷移 (S-T 吸収) を利用することで、一重項励起状態 (S_1) から T_1 への項間交差過程でのエネルギーロスを回避しつつ、吸収できる波長範囲を拡大することを志向した。中心金属をオスミウムに変更した$[Os(N^N)_3]^{2+}$ (Figure 1c) が、S-T 吸収により 725 nm までの可視光を吸収する光増感剤として機能した。レニウム触媒と連結した超分子光触媒は、$\lambda_{ex} > 620$ nm の赤色光を照射すると CO_2 を CO へと還元した ($\Phi_{CO} = 12\%$、$TON_{CO} = 1138$)[4]。さらに 800 nm までの可視光全波長領域を利用できるオスミウム光増感剤 (Figure 1d) も開発した[5]。オスミウムより重原子効果の弱いルテニウムでは、一般に S-T 吸収は発現しないが、分子設計を工夫することで S-T 吸収により 700 nm までの可視光を利用できるルテニウム光増感剤 (Figure 1d) の開発にも成功した。

近年、安達らを中心に数 μs 以上の長い励起寿命を示す熱活性化遅延蛍光 (TADF) 型有機分子が、エレクトロルミネッセンス用の発光体として開発されている[6,7]。これは、S_1 と T_1 のエネルギー差を小さくすることで $S_1 \rightleftarrows T_1$ 間の遷移を高速化しており、有機分子の励起状態でも長寿命の T_1 へと緩和できる。最近我々は、TADF を示す有機分子を光触媒反応へと応用した。これら有機分子は項間交差過程でのエネルギーの熱散逸を最小化した高機能な光増感剤として機能した。特に Figure 1e に示す分子が 520 nm までの可視光吸収と 84 μs の長い励起寿命、非常に強い還元力を併せ持った優れた特性を示した。マンガン触媒と組み合わせ、犠牲還元剤共存下で 470 nm の可視光を照射すると、CO_2 を CO と HCOOH へと還元した ($\Phi_{CO+HCOOH} = 23\%$、$TON_{CO+HCOOH} = 665$)。

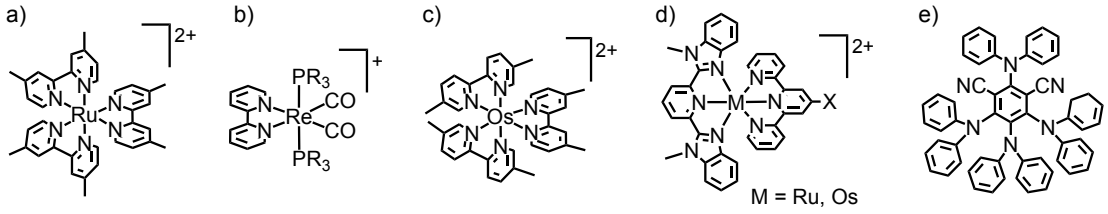


Figure 1. Structures of redox photosensitizers.

1) Tamaki, Y.; Ishitani, O. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier: **2022**.
2) Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Ishitani, O. *J. Catal.* **2013**, *304*, 22.
3) Ozawa, K.; Tamaki, Y.; Kamogawa, K.; Koike, K.; Ishitani, O. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 154302.
4) Tamaki, Y.; Koike, K.; Morimoto, T.; Yamazaki, Y.; Ishitani, O. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11902.
5) Irikura, M.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13888.
6) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
7) Nakanotani, H.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 938.

© The Chemical Society of Japan

量子収率約 100%での水分解を実現する光触媒反応場設計

(信州大[1]・東京大[2]) ○高田 剛[1]・堂免 一成[1,2]

Design of a photocatalyst achieving overall water splitting with a quantum efficiency of almost unity ([1]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*, [2]*Office of University Professors, The University of Tokyo*) ○Tsuyoshi Takata,[1] Kazunari Domen[1,2]

Photocatalytic water splitting is of interest as a means of clean and renewable hydrogen production via solar energy conversion. Photocatalytic overall water splitting consists of reversible multielectron transfer steps. Thereby, there are multiple opportunities of back electron transfers, that inevitably causes a loss of quantum efficiency. It is an open question whether or not photocatalytic overall water splitting with 100% quantum efficiency can be achieved. If it is possible, revealing the catalyst structure enabling such a high efficiency is another interest. We will introduce a demonstration of overall water splitting with near 100% quantum efficiency, along with the preparation, structure and function of the photocatalyst.
Keywords : Photocatalyst; Water splitting; Cocaytalyst; Quantum efficiency

光触媒による水分解は太陽エネルギーからクリーンで再生可能な水素を製造する手法として興味深い。光触媒による水分解は可逆的な多電子移動過程からなる光化学反応である。よって。逆電子移動の機会が多くあり、そのことが必然的に反応効率の低下を引き起こす。このような光化学反応において、実際に量子収率 100%で反応を進めることが可能かどうかは一つの一般的な疑問であった。また、可能な場合はどのような構造と機能が必要かというのも興味深い。このような問いに対して、我々は近年、肯定的な回答を得たのでその実例 [1]について解説する。

$SrTiO_3$ は紫外光応答型の水分解光触媒として古くから知られている。この化合物に $SrCl_2$-フラックス処理を施した。また、この際に Al ドープを同時に行った。このようにして合成した Al ドープ $SrTiO_3$($SrTiO_3$:Al)に光電着法によって Rh/Cr_2O_3 と CoOOH をそれぞれ水素生成および酸素生成助触媒として担持した。その結果、水分解反応の外部量子収率は 96%に達した。この場合は光励起により生成した電荷のほぼ全てが再結合することなく目的の水分解反応に利用されたことになる。構造解析の結果、Rh/Cr_2O_3 水素生成助触媒と CoOOH 助触媒が $SrTiO_3$:Al の異なる結晶面上に選択的に析出することが分かった。光触媒粒子内部に電界が発生し、それに従って光励起電荷が異方的に移動することで再結合を低減し、高い量子収率を示したものと考えられる。

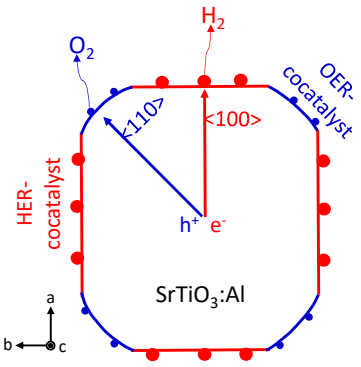


図 1　高効率水分解光触媒のモデル構造

1) T. Takata *et al*, *Nature.* **2020**, *581*, 411-414.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Medium and Long-Term Program | Sequential Materials Chemistry: New Approaches for Ordered Arrangement of Atoms and Molecules

[K102-1pm] Sequential Materials Chemistry: New Approaches for Ordered Arrangement of Atoms and Molecules

Chair, Symposium organizer: Takashi Uemura

Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-1pm-01] Library Synthesis of Sequence-Controlled Vinyl Polymers Composed of Commodity Monomer Units for Sequence-Dependent Properties

○Makoto Ouchi[1] (1. Kyoto Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

[K102-1pm-02] Chemistry of Supramolecular Polymers with Controlled Sequence and Structure

○Takeharu Haino[1] (1. Hiroshima University)

1:35 PM - 2:05 PM

[K102-1pm-03] Molecular Nanometallics - Precise Control of Metal Atom Assembly

○Tetsuro Murahashi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

2:05 PM - 2:35 PM

[K102-1pm-04] Precise connection of metal cluster and organnic molecule

○Yuichi Negishi[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

2:40 PM - 3:10 PM

[K102-1pm-05] Sequential Supported Catalyst Design for Development of Dehydrogenative Oxidation Reactions

○Kazuya Yamaguchi[1] (1. The University of Tokyo)

3:10 PM - 3:40 PM

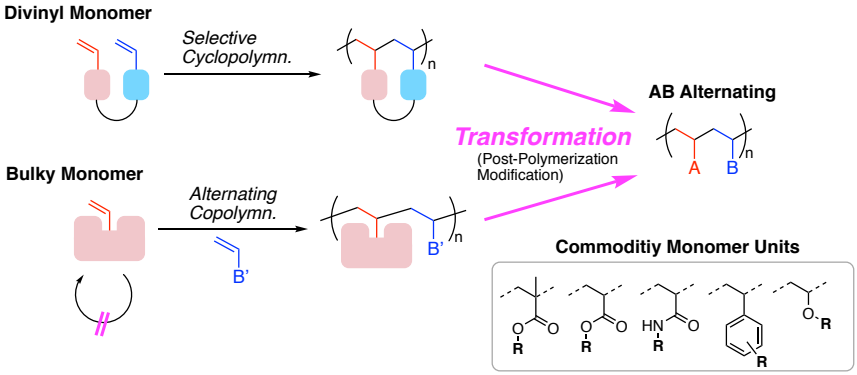
©The Chemical Society of Japan

汎用性モノマー単位のシークエンスが制御されたビニルポリマーのライブラリー合成と配列特異的物性の解明

（京大院工 [1]）○大内 誠 [1]
Library Synthesis of Sequence-Controlled Vinyl Polymers Composed of Commodity Monomer Units for Sequence-Dependent Properties ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Makoto Ouchi[1]

We have developed some methodologies to synthesize sequence-controlled vinyl polymers composed of commodity monomer units (Figure 1). Crucial to such challenging syntheses is design of transformable monomers, control of the copolymerization based on the inherent reactivity ratios, and post-polymerization modification (PPM) for transformation into well-known monomer units. The advantage of our strategy is that we can synthesize a series of sequence-controlled polymers carrying various pendant groups according to the reagent in the PPM process, which is helpful for clarification of sequence-dependent properties/functions through comparison with the corresponding statistical copolymers. Our efforts were also directed to syntheses of block copolymers containing the alternating copolymer segment toward investigation of the peculiar self-assembly behaviors.
Keywords : Sequence; Copolymer; Radical Polymerization; Transformation; Functions

汎用モノマー単位の配列が制御されたビニルポリマーを合成するための戦略について報告する。直接対応するモノマーを用いるのではなく，特殊な共重合性を示しながら共重合後に汎用モノマーユニットに変換できるモノマーを設計し，その（共）重合を制御することが鍵となる。この変換を利用する方法の利点は重合後に様々な側鎖置換基を有する配列制御ポリマーをライブラリー合成できる点，さらに汎用モノマーであるため対応する配列の制御されていないポリマーも合成できるために配列に基づく特性や機能を明らかにできる点である。さらに制御重合系に展開することで，配列制御セグメントを含むブロック共重合体も合成でき，配列に基づく自己組織化挙動も明らかにした。



1) Shibata, K.; Kametani, Y.; Daito, Y.; Ouchi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9959-9970. 2) Kametani, Y.; Ouchi, M., *ACS Polymers Au* **2021,** *1*, 10-15. 3) Kametani, Y.; Tournilhac, F.; Sawamoto, M.; Ouchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5193-5201.

© The Chemical Society of Japan

配列や構造が精密に制御された超分子ポリマーの化学

（広島大院先進[1]・広島大 SKCM2[2]）○灰野岳晴[1,2]
Chemistry of Supramolecular Polymers with Controlled Sequence and Structure (*[1]Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, [2]International Institute for Sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (SKCM[2]), Hiroshima University*) ○ Takeharu Haino[1,2]

In this presentation, we will describe topics dealing with the development of sequence-controlled supramolecular terpolymers. Calix[5]are-C_{60}, bisporphyrin-trinitrofluorenone, and Hamilton's host-guest interactions are directed via π-π stacking, donor-acceptor, hydrogen bonding interactions, respectively. These host-guest interactions show perfect orthogonality; thus, they are not scrambled to each other. Mismatch host-guest pairs are installed to monomers **1**, **2**, and **3**, which show the head-to-tail polymerization in a self-sorting manner due to the high orthogonality of the host-guest interactions.
Keywords : Supramolecular Polymers; Supramolecular Capsule; Sequence; Terpolymer; Graft Polymer

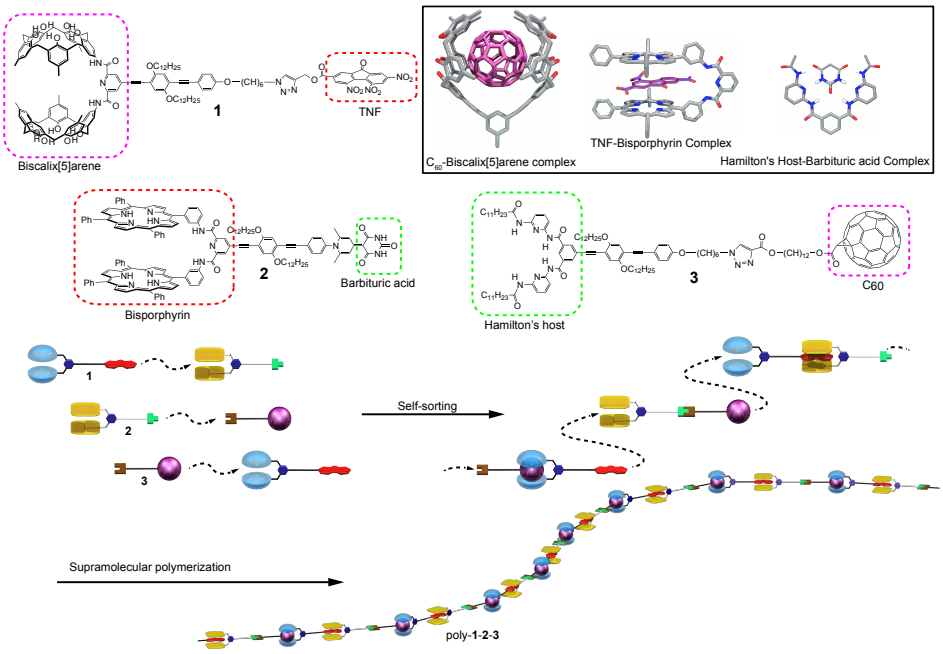


図１．高い特異性をもつ三つのホストーゲスト錯体，ホスト部位とゲスト部位をもつ三種類のモノマーの構造とSelf-Sortingによる三元周期共重合体形成の模式図(1)

複数の性質の異なるモノマーより得られる共重合体の物性は，ブロック構造やランダム構造などのモノマーの配列構造に大きく影響を受ける。特に，三種類のモノマーの重合を行うABC型の三元周期共重合体の配列構造の制御は非常に難しい。A-B-Cの繰り返し構造を合成しようとすると，反応の特異性だけでなく反応を起こす順序をA-B，B-C，C-A‥‥のように制御する必要がある。つまり，BはAともCとも反応できるが，

© The Chemical Society of Japan

Aが反応して生成したA-BがCとだけ反応するように設計しないと求める配列A-B-C‥‥は得られない。この様な反応性の制御には，高度な分子設計が求められるため，三元共重合体の配列制御は限られた系でしか成功していない。

我々は超分子化学を利用して三元周期共重合体の配列制御を行うことを計画した（図1）。三元周期共重合体を合成するためには，特異的な会合構造をもつホスト-ゲスト錯体を用いる必要がある。我々は，C_{60}をゲスト分子として選択的に複合化するカリックス［5］アレーンホスト分子やトリニトロフルオレノン（TNF）をゲスト分子として選択的に複合化するビスポルフィリンホスト分子を開発している。前者はπ–πスタッキングにより会合し，後者は電荷移動相互作用によりゲスト分子と会合する。それぞれの会合の駆動力となる分子間相互作用が異なるため，これらのホスト–ゲスト分子は高い特異性を示す。超分子三元周期共重合体を得るためには，もう一つこれらとは異なる相互作用により形成されるホスト-ゲスト錯体が必要である。そこで，水素結合により形成されるハミルトン型ホスト–ゲスト錯体を用いることにした。ハミルトンらにより開発されたこのホスト–ゲスト錯体は，先の二つのホスト-ゲスト錯体と会合に伴う分子間相互作用も異なるので非常に好都合であった。

今回，設計したのがモノマー**1**, **2**, **3**である。それぞれのモノマーはホスト部位とゲスト部位が自身のゲストまたはホストとならない組み合わせになっているため，モノマーそれぞれが自己会合することはない。また，**1**のゲスト部位（TNF）は**2**のホスト部位（ビスポルフィリン）と**2**のゲスト部位（バルビツール酸）は**3**のホスト部位（ハミルトン型ホスト），**3**のゲスト部位（フラーレン）は**1**のホスト部位（カリックスアレーン）と選択的に結合するので，**1**, **2**, **3**の自発的複合化が起きる。これが連続的におきることでモノマーの配列が制御された超分子三元周期共重合体poly-**1•2•3**が生成する。

モノマー**1**, **2**, **3**の会合により生じる超分子ポリマーの配列構造を証明することは，大きな課題であった。質量スペクトルがこの目的の達成に効果的であった。重合構造から分解して生じるフラグメント構造を直接観測したところ，ヘテロ五量体に相当する[**1•2•3•1•2** + 4H]$^{4+}$や[**2•3•1•2•3** + 4H]$^{4+}$, [**3•1•2•3•1** + 4H]$^{4+}$が観測された。さらに，これらのフラグメントイオンに相当するヘテロ四量体[**2•3•1•2** + 3H]$^{3+}$，[**1•2•3•1** + 3H]$^{3+}$，[**3•1•2•3**+ 3H]$^{3+}$やヘテロ三量体[**1•2•3** + 2H]$^{2+}$が観測されたことで，**1**と**2**と**3**の会合により形成される超分子ポリマーpoly-**1•2•3**が[**1•2•3**]$_n$の繰り返し構造をもつことが明らかになった。

拡散係数を用いて溶液中で超分子ポリマーの生成を検討したところ，低濃度領域では，モノマー**1**, **2**, **3**はそれぞれモノマーとして存在していた。ところが，濃度の上昇とともに重合度が増加し，最終的に200量体程度の超分子ポリマーpoly-**1•2•3**の形成が確認された。また，溶液の粘度も高分子溶液に特徴的な応答を示しており，高濃度溶液中に存在するモノマー**1**, **2**, **3**は十分に高い重合度の超分子ポリマーpoly-**1•2•3**の形成を支持した。

1) T. Sequence-Controlled Supramolecular Terpolymerization Directed by Specific Molecular Recognitions. T. Hirao, H. Kudo, T. Amimoto, T. Haino, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 634.

© The Chemical Society of Japan

分子ナノメタリクス－金属原子集合の次元・配列制御

（東工大物質理工）村橋 哲郎
Molecular Nanometallics－Precise Control of Metal Atom Assembly (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Tetsuro Murahashi

It is challenging to control the dimensionality, size, and packing of multiple metal atoms in construction of molecularly well-defined metal nanoclusters. Our group has recently developed a method to control metal assembly by using the π-conjugated unsaturated hydrocarbons as the multidentate bridging ligands. In this presentation, recent results in our research will be summarized, those including chemical synthesis and structural characterization of close-packed and non-close-packed metal nanoclusters.

Keywords : Metal Complexes; Metal Clusters; Organometallic Complexes

多数の金属原子の凝集を制御し、原子レベルで構造がはっきり決まった分子性金属クラスターを自在に合成する手法は、現代化学においても未だ確立されていない。従来型の配位子を用いる場合、核数が増大するにつれて含有する配位子数も大幅に増大するため、構造制御が困難となる課題がある。均一系で扱うことが可能なナノ金属クラスターを、サイズ・パッキング選択的に構築する手法の開発が望まれている。

我々は、近年、π－共役系不飽和炭化水素類を面キャップ型多座架橋配位子として用いて金属原子の集合挙動を制御する研究を行っている。本手法は、金属錯体原料がM–M 結合を形成しながら π－共役系不飽和炭化水素上に集積・整列する性質を利用して、金属の凝集を分子レベルで制御しようとするものである。本手法を用いることにより、サンドイッチ型の一次元金属鎖クラスターや二次元金属シートクラスターを創製することに成功しているほか、三次元最密充填金属クラスターを選択的に構築できることも見出している（図１）。本講演では、特に困難とされる三次元金属原子集合の制御に焦点を当て、最近の進展について発表する。

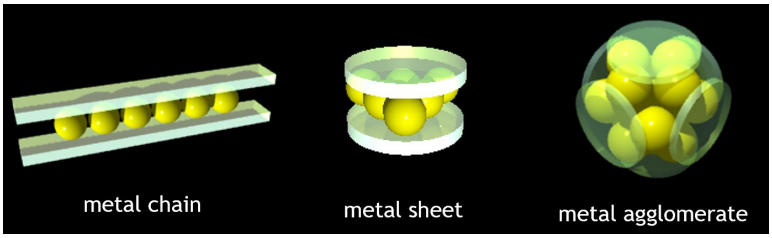


図 1. サンドイッチ型金属クラスターの構造次元性を示すモデル図.

© The Chemical Society of Japan

金属クラスター及び有機分子からなる精密連結構造体の創製

（東理大理）根岸雄一
Precise Connection of Metal Cluster and Organic Molecule (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*)○Yuichi Negishi

Precisely ordered arrangements of metal clusters and organic molecules are expected to lead to the development of new physicocheimcal properties that are different from those of individual materials. Therefore, we have been working on the creation of precise connected-structures composed of these materials. In this talk, we will present the creation of novel precise connected-structures consisting of metal clusters, metal clusters and organic molecules, and organic molecules. We hope to explore new functions of these structures through discussions with the participants of this symposium.
Keywords : metal cluster; organic molecule; precise connection; covalent organic framework

金属クラスターや有機分子など精密序列配置はそれら個々とは異なる新たな物性の発現に繋がると期待される。そこで我々は、それらからなる精密連結構造体の創製に取り組んでいる。本講演では、金属クラスター同士、金属クラスターと有機分子、及び有機分子同士からなる新規精密連結構造体の創製について発表する。

【金属クラスター同士】

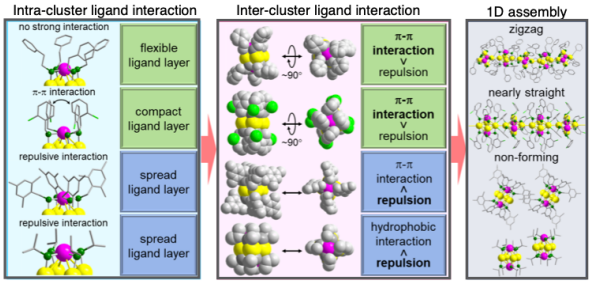


Fig. 1. 一次元連結構造体の形成原理。

金属クラスターをデバイスとして応用するためには、金属クラスターをある程度の大きさまで集積させる必要がある。しかしながら、現状では、集積化に適した構成単位クラスターの種類は極めて限られており、それゆえ、集積化に必要な要素や、集積化により創出される物性や機能についても、殆ど情報が得られてはいない。そうした中、我々は、チオラート（SR）保護 Au_4Pt_2 合金クラスター（$[Au_4Pt_2(SR)_8]^0$）について、次の 4 つを明らかにした [1]：1) $[Au_4Pt_2(SR)_8]^0$ は、Au–Au 結合を介した一次元（1D）連結構造体の構成単位になり得る金属クラスターである；2）いずれの $[Au_4Pt_2(SR)_8]^0$ も類似した幾何構造を有しているが、クラスター内での配位子間相互作用は官能基構造に依存して異なっており、このことも関係して、配位子の広がり方も官能基構造に依存して異なっている；3）配位子の広がり方の違いに起因して、クラスター間での配位子間相互作用が変化し、それにより、1D 連結構造の形成有無や連結構造が変化する（Fig. 1）；4) 1D 連結構造体の形成は、バンドギャップの減少を誘起する。これらの結果は、望みの連結構造を有する 1D 連結構造体を創製するためには、クラスター内の配位子間相互作用の制御から行う必要があることを実証している。こうした知見は、目的の

© The Chemical Society of Japan

集積構造及び機能を有する金属クラスター集積体を創製する上での明確な設計指針に繋がると期待される。

【金属クラスターと有機分子】

この研究では、Ag_{12} もしくは Ag_{14} クラスターとアセチレンピリジン配位子からなる精密連結構造体の創製に成功した（Fig. 2）。これら 2 つの精密連結構造体は、個々の銀クラスターよりも遙かに高い安定性を示した。これら精密連結構造体は、DNA 検出蛍光のシグナル/バックグラウンド比の改善に貢献し得ることが示唆された。

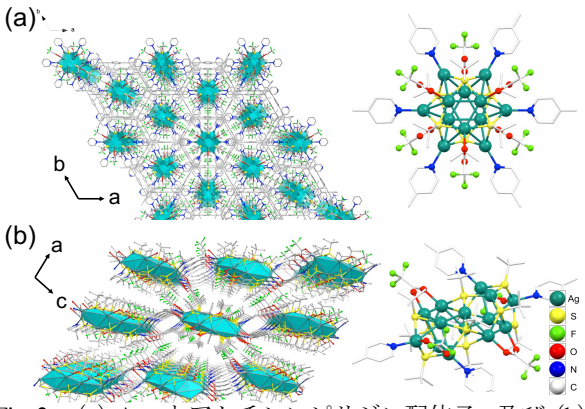


Fig. 2. （a）Ag_{12} とアセチレンピリジン配位子、及び（b）Ag_{14} クラスターとアセチレンピリジン配位子からなる精密連結構造体の幾何構造.

【有機分子同士】

有機分子同士の精密配列により形成される共有結合性有機構造体（COF）は、シリカゲルやゼオライトなどに代わる、新たな多孔質材料として注目を集めている。我々は最近、1）ドラッグデリバリーに適した COF[2]と 2）水浄化(水から色素を除去)に適した COF 膜[3]を新たに開発することに成功した。例えば、ドラッグデリバリーに適した COF については、正方形平面型に相当する分子（TAPP）と正方形プリズム型に相当する分子（DPTB-Me）を組み合わせることで、3 次元網目構造の COF を合成することに成功した（Fig. 3）。この COF の比表面積は 679 $m^2/_g$ と大きく、内部にさまざまなガスを吸蔵できることが確認された。解熱剤や鎮痛剤の主成分であるイブプロフェンを対象とした薬剤送達実験より、この COF は、他のキャリア分子と比較して、ゆっくり薬剤を放出する性質があることが明らかとなった。

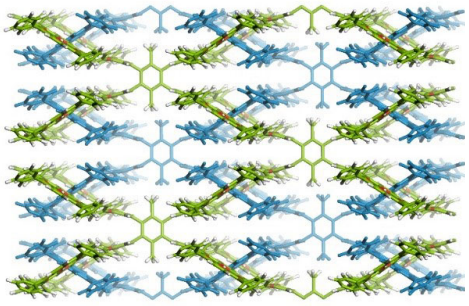


Fig. 3. TAPP と DPTB-Me よりなる 3 次元網目構造の COF の構造。

1) S. Hossain, Y. Imai, Y. Motohashi, Z. Chen, D. Suzuki, T. Suzuki, Y. Kataoka, M. Hirata, T. Ono, W. Kurashige, T. Kawawaki, T. Yamamoto, **Y. Negishi**, *Mater. Horizon*, **2020**, 7, 796−803.

2) S. Das, T. Sekine, H. Mabuchi, T. Irie, J. Sakai, Y. Zhao, Q. Fang, **Y. Negishi**, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2022**, 14, 48045−48051.

3) Z. Li, S. Das, T. Sekine, H. Mabuchi, R. Kaneko, J. Sakai,T. Irie, E. Kamio, T. Yoshioka, J. Suo, Q. Fang, T. Kawawaki, H. Matsuyama, **Y. Negishi**, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5, 17632−17639.

© The Chemical Society of Japan

脱水素型酸化反応開発のためのシーケンシャル担持触媒設計

（東大院工[1]）○山口 和也[1]

Sequential Supported Catalyst Design for Development of Dehydrogenative Oxidation Reactions ([1]*School of Engineering, The University of Tokyo*)
○Kazuya Yamaguchi[1]

Solid catalysts have the advantages of easy catalyst/product separation, easy catalyst reuse/regeneration, and excellent resistance under thermal and oxidative conditions. In addition, supported catalysts can integrate several functions on their surface by the sequence of selection and design of supports, creation of main active sites, and introduction of auxiliary active sites. In this presentation, we will discuss our sequential supported catalyst design strategy for the development of environmentally benign dehydrogenative oxidation reactions in detail, along with some examples of our reaction developments.

Keywords : Dehydrogenative Oxidation; Supported catalysts; metal nanoparticles; metal oxide clusters

固体触媒は、触媒/生成物の分離や触媒再使用・再生が容易、耐熱・耐酸化性に優れる等の利点に加えて、担持触媒であれば担体の選択・設計→主活性点の創製→補助活性点の導入というように、シーケンシャルに必要な機能を固体触媒表面上に集積することも可能である。我々は、ナノサイズ酸化物や合金を含む金属ナノ粒子等の特長を巧みに利用して複合機能固体触媒を設計し、固体触媒ならではの種々の環境調和型新奇脱水素酸化反応の開発に成功した[1)]。

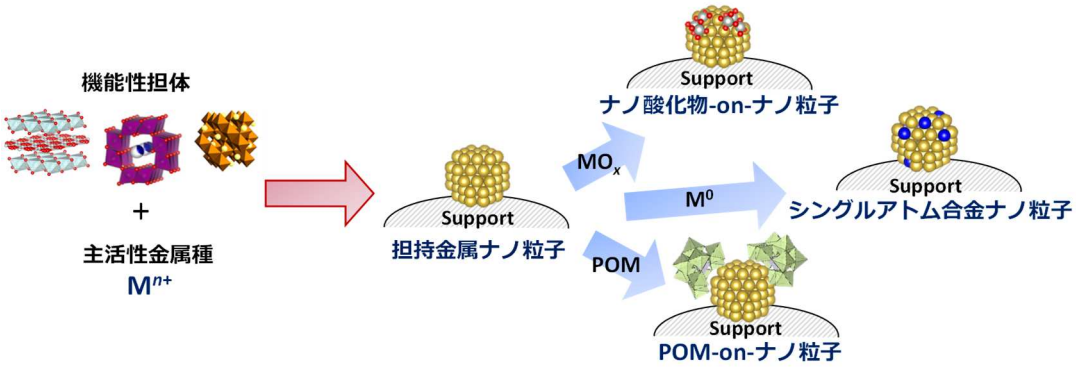
我々は、Au、Pd やそれらの合金ナノ粒子等の特異的な脱水素能を見出し、それらを巧みに利用して設計した複合機能固体触媒を用いて、いくつかの新反応の開発に成功した。例えば、担持 Au ナノ粒子触媒を用いると、広範な第二級、第三級アミンのα酸素化がメチレン基選択的に進行し、対応する第二級，第三級アミドが高収率かつ高選択的に得られることを見出した[2)]。本反応は、Au ナノ粒子によるアミンの脱水素酸化反応→水和反応（イミン、イミニウムへの水の求核攻撃）→ヘミアミナールの脱水素酸化反応からなるタンデム反応である。また、Au ナノ粒子による（第三級）アミン脱水素酸化の反応機構についても明らかにし、本反応の種々の求核剤拡張（例えば、アルキン等）にも成功した[3)]。

Au ナノ粒子を塩基性の Mg–Al 層状複合水酸化物（LDH）担体に担持した複合機能固体触媒 Au/LDH を設計し、ヒドロキシケトンとアルデヒド（あるいはヒドロキシカルコン）からのタンデム型フラボン合成を実現した[4)]。Au ナノ粒子コア–ナノ PdO シェル構造を CeO_2 に担持した複合機能固体触媒 PdO-on-Au/CeO_2 を設計すると、同じ原料からフラボンではなくレアフラボノイドであるオーロンを高い選択性で合成できることも見出した[5)]。オーロンへの選択性制御は、基質の水酸基の CeO_2 上への吸着による *oxa*-Michael 反応の阻害、Pd による基質 C–H 結合の活性化、という固体触媒ならではの高度な機能制御に起因することも明らかにした。また、PdO-on-Au/CeO_2

© The Chemical Society of Japan

はシクロヘキサノン等の飽和ケトンのα,β-選択的脱水素酸化反応に対する優れた触媒となることも見出し、その反応機構についても明らかにした[6]。さらに、Au ナノ粒子を高負電荷・多欠損型ポリオキソメタレート（POM）で修飾することで、超安定かつ酸素活性化に有利な電子リッチな Au ナノ粒子触媒を設計できることを見出し、種々の脱水素酸化反応に展開している[7]。

我々は、Pd ナノ粒子を基盤として設計した複合機能固体触媒を用いた、種々の環状脂肪族基質の脱水素芳香環形成反応を開発した。例えば、シクロヘキサノール/シクロヘキサノン→フェノール, シクロヘキサノンオキシム→アニリンなどの水素生成を伴うアクセプターレス脱水素芳香環形成反応を実現した[8]。さらに、固体触媒特有の優先吸着現象を利用したアンモニアとシクロヘキサノンからの選択的アニリン合成（スチレンを水素アクセプターとして使用)、異なるアリール基を有するジアリールアミン、トリアリールアミンを選択的に作り分ける固体触媒反応系も開発した[9]。最近では、固体触媒表面の精密設計により、スチレン等の水素アクセプターを一切使用しない選択的アニリン合成も実現している。また、合金ナノ粒子でしか実現できないようないくつかのアクセプターレス脱水素触媒系の開発にも成功している。



1) K. Yamaguchi, X. Jin, T. Yatabe, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1332.
2) X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7212.
3) T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6505.
4) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13302.
5) T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4969.
6) D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5057; D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, *JACS Au* **2022**, *2*, 394.
7) K. Xia, T. Yatabe, K. Yonesato, T. Yabe, S. Kikkawa, S. Yamazoe, A. Nakata, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205873.
8) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5267; X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13821.
9) K. Taniguchi, X. Jin, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2131; Y. Koizumi, X. Jin, T. Yatabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10893; S. Takayama, T. Yatabe, Y. Koizumi, X. Jin, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4074.

© The Chemical Society of Japan

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

[K403-2pm] Frontier of new paradigm of molecular systems chemistry – Elucidating mechanisms of concerted molecular functions

Chair, Symposium organizer: Kunihiko Ishii, Shun-Ichi Ishiuchi
Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2pm-01] Coherent vibrations and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies

○Munetaka Iwamura[1] (1. Toyama University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K403-2pm-02] Light-driven self-oscillatory crystal — Concerted mechanical function generated in a reaction system with varying kinetic rate constants

○Yoshiyuki Kageyama[1] (1. Hokkaido University)

1:35 PM - 2:05 PM

[K403-2pm-03] Single-molecule imaging of flexible biological molecules in action by high-speed atomic force microscope

○Noriyuki Kodera[1] (1. Kanazawa Univ.)

2:05 PM - 2:35 PM

[K403-2pm-04] Neuronal cargo trasnport by multiple motor proteins

○Kumiko Hayashi[1] (1. Tohoku University)

2:35 PM - 3:05 PM

[K403-2pm-05] Autonomous Disassembly of Circadian Clock System at Dawn

○Shuji Akiyama[1,2] (1. IMS, 2. SOKENDAI)

3:05 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

発光性分子集合体のコヒーレント振動と構造変形ダイナミクス

（富山大院理工）○岩村 宗高
Coherent vibration and structural change dynamics of luminescent molecular assemblies (*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*) ○Munetaka Iwamura

Femtosecond time-resolved absorption spectra of solutions of transition metal complexes of gold and platinum forming oligomers were observed with strong beat signals in the temporal profiles. The wavelength dependence of the beat intensity revealed the peak wavelength of the excited-state absorption bands giving the osillations. The beat signals are due to the stretching vibration between metal atoms in the oligomers. The vibrations are initiated by bond formations between metal atoms generated by photoexcitation. By examining the concentration dependence of these beat signals, we determined the assignment of the absorption bands of some excited-state oligomers coexisting in the solutions.

Keywords：Metallophilic interaction; Nuclear wavepacket motion; Ultrafast spectroscopy, Exciplex tuning; Aggregation induced emission

分子の自己集合における機能発現に着目し、これらを対象とした超高速ダイナミクスの研究を行っている。様々な種類の会合種が混在するとき、時間領域の分光信号に現れる集合体の振動の情報に基づき会合種の同定を行う手法について解説する。いくつかの金や白金の錯体は、金属原子間相互作用により溶液中で会合体を形成し、これらの多くが発光を示す。最も基本的な$[Au(CN)_2^-]$をはじめとするこれらの金属錯体の会合体の溶液のフェムト秒時間分解吸収スペクトルを計測した[1-3]ところ、吸収帯のピーク波長がこの振動に伴い振動していることが見出された(Fig.1)。ビート信号に強度および振動の位相を解析することで、振動している吸収帯のピーク波長を決定した。吸収帯のビート信号は、光励起で生成した金属原子間の結合形成に伴う金属原子間の伸縮振動に対応する。これらのビート信号の濃度依存性を調べ、また量子科学計算の結果と比較することで、励起直後に混在するいくつかの励起会合種の吸収帯のピーク波長を決定した。スペクトルの時間発展を解析することにより、これらの会合体の構造変化、項間交差などの緩和過程を決定した。金属錯体の会合体は興味深い光物性を示すものが多く知られている。これらの励起状態の解析にはこうした手法が極めて有効であると考えられる。

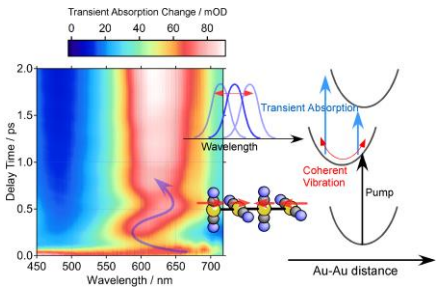


Fig.1. Time-resolved absorption data of $[Au(CN)_2^-]$ aqueous solution.

1) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 538-541.
2) M. Iwamura, A. Fukui, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 23154-23161.
3) M. Iwamura, R. Urayama, A. Fukui, K. Nozaki, L. Liu, H. Kuramochi, S. Takeuchi and T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, in press.

© The Chemical Society of Japan

光駆動自励振動結晶
− 速度定数が変化する反応系が生み出す協奏的力学機能 −

（北大院理）○景山義之

Light-driven self-oscillatory crystal — Concerted mechanical function generated in a reaction system with varying kinetic rate constants ([1]*Faculty of Science, Hokkaido University*)○ Yoshiyuki Kageyama

Macroscopic functions of multimolecular systems of molecular machines under non-equilibrium conditions attract increasing attention, with the aim of constructing life-like autonomous objects and realizing autonomous molecular robots. Such research will take advantage only when the composition of the system continuously changes and consequently continues to perform mechanical work, even when the energy supply is constant without any information. Such a system is known as far-away-from-equilibrium, which is the *antonym* of steady state.[1] The composition of a multi-molecular object under a steady condition is generally determined by the reaction kinetic coefficients in the object. It means that concerted mechanisms to oscillate or fluctuate the kinetic coefficients are required for far-from-equilibrium dynamics. In our light-driven self-oscillatory crystal,[2] reversible photoisomerization-induced phase-transition of the crystal acts as a bifurcation for switching the kinetic coefficients of the photoisomerization. The oscillation in the component and the repetitive morphological change causes the oscillation in the free energy of the object to realize mechanical work. The physical background of the light-powered behavior will be discussed.
Keywords : Dissipative Self-organization, Autonomous Chemical System, Molecular System for Energy Conversion, Systems Chemistry, Supramolecular Motor

生命体の化学的模倣や、自律分子ロボットの実現などを目指し、機能性分子を集めた多分子系の、非平衡環境での力学的挙動がにわかに関心を集めるようになってきた。このような研究は、エネルギーの供給方向やタイミングなどの指図が付随しなくても、一定のエネルギー供給下で対象物の組成が継続的に変化し、結果として実効的な力学挙動を継続できるようになることで、初めて意義を持つようになる。このような「平衡から離れる振る舞い」は、対象物の組成が一定になる定常状態と対義の関係にある（が、現状では同義のものと捉えた論文が席巻している）[1]。一定環境に置かれた系の分子組成は、揺らぎなどの効果を除けば、系内に介在する反応速度係数の比によって決まる。すなわち、「平衡から遠く離れる振る舞い」の実現には、反応速度係数がシステムレベルで適宜変化することが必須である。演者らの光駆動自励振動結晶[2]では、光異性化が誘起する結晶相転移が分岐現象となって、光異性化の反応速度係数を変化させることで実現している。加えて、結晶の自由エネルギーが自律変動することと、それにより力学的な仕事が実現できるようになることを、併せて議論する。

1) Discussion about the terminologies is written in Y. Kageyama and G. Maruta, *arXiv*:2211.06147.
2) Light-driven self-oscillatory crystal was firstly reported in T. Ikegami, Y. Kageyama, K. Obara, and S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8239.

© The Chemical Society of Japan

高速原子間力顕微鏡による柔軟な生体分子の一分子動態観察

（金沢大 NanoLSI）○古寺哲幸

Single-molecule imaging of flexible biological molecules in action by high-speed atomic force microscope

(*NanoLSI, Kanazawa University*)○Noriyuki Kodera

高速原子間力顕微鏡（高速 AFM）は、機能中の生体分子の動態を直接観察できるユニークな顕微鏡である。従来の構造学的手法では可視化が難しい柔軟な構造を持った生体分子の観察をも得意とする。そのため、天然変性タンパク質（特定の立体構造を持たないタンパク質群）の観察にも有用である。本発表では、高速 AFM の原理とその性能を簡単に紹介したあと、生体分子の動態を捉えた映像を紹介したい。

High-speed atomic force microscopy (HS-AFM) is a unique microscope that allows direct observation of biomolecules in action. Particularly, flexible regions of proteins, which are usually difficult to characterize by conventional structural methods can be directly visualized. The performance of HS-AFM was demonstrated to characterize the dynamic structural features of intrinsically disordered proteins, a protein group with flexible disordered regions. In this presentation, after overviewing the principle and performance of HS-AFM, the movies showing dynamic behaviors of biological molecules with flexible features will be shown.

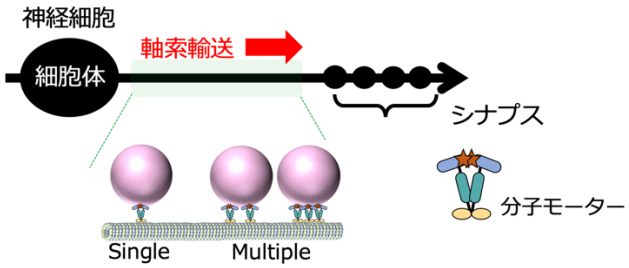
© The Chemical Society of Japan

複数のタンパク質分子モーターによる神経細胞軸索輸送

（東北大院工[1]）○林 久美子[1]
Neuronal cargo transport by multiple motor proteins ([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Kumiko Hayashi[1]

Synaptic materials are synthesized in the cell body of a neuron, and are delivered by motor proteins to the synaptic terminal region aby way of a long axon. Motor proteins obtain energy to transport the materials by hydrolyzing adenosine triphosphate molecules. Here, multiple motor proteins work together to transport the materials. It is known that the persistence length of transport is a significant physical parameter, and it is deeply dependent on the number of motor proteins in charge of the transport. Then the increase and decrease of the number cause abnormal synapse formations.
Keywords : Neuronal cargo transport; Motor protein

神経細胞では細胞体で合成された物質は、長い軸索を経由して、末端のシナプス領域までタンパク質分子モーターに輸送される。分子モーターはアデノシン三リン酸加水分解からエネルギーを得て、微小管上を移動する。シナプスを合成する材料も細胞体で合成され、分子モーターに輸送されている。ここで、分子モーターは単独ではたらく訳でなく、複数の分子モーター集合体を形成し、物質を共同輸送している[1)-3)]。これまでの研究から物質輸送の持続長がシナプス形成に重要であることが知られており[4)]、輸送持続長は分子モーターの微小管への脱着に起因するため、共同輸送する分子モーター数に大きく依存する。神経細胞内の分子モーター数の増加・減少は、異常シナプス形成を引き起こす[4)]。つまり、生物では、複数分子モーターの集合体輸送で適切なシナプス形成（機能発現）を行っている。本講演では複数分子モーターの集合体輸送としての軸索輸送を紹介し、シナプス形成という協奏的機能発現を議論する。



1) Application of the fluctuation theorem for non-invasive force measurement in living neuronal axons. K. Hayashi *et al*., *Mol. Biol. Cell* **2018**, *29*, 3017.
2) Non-invasive force measurement reveals the number of active kinesins on a synaptic vesicle precursor in axonal transport regulated by ARL-8. K. Hayashi *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3403.
3) Investigation of multiple-dynein transport of melanosomes by non-invasive force measurement using fluctuation unit. S. Hasegawa, *et al*., *Sci. Rep.* **2019**, 9, 5099.
4) De novo disease-associated mutations in KIF1A dominant negatively inhibit axonal transport of synaptic vesicle precursors Y. Anazawa, *et al*., *Proc. Natl, Acad. Sci*. **2022**, 119, 2113795119.

© The Chemical Society of Japan

概日時計システムに夜明けを告げる時計タンパク質の自律的な複合体解離

（分子研[1]・総研大[2]）○秋山 修志[1,2]

Aziridination of Styrene Derivatives Using Iminoiodinane Catalyzed by Iodine and Ammonium Iodide ([1]*CIMoS, Institute for Molecular Science, NINS*, [2]*SOKENDAI*) ○Shuji Akiyama,[1,2]

In general, when a biomolecular complex that is deeply involved in a biological phenomenon is discovered, research on the formation and structure of the complex tends to progress, while research on the dissociation of the complex lags behind. The same is true for the circadian clock system of cyanobacteria. The disassembly process of a ternary complex accumulated at night, in which three Kai proteins (KaiA, KaiB, and KaiC) are bound, has not received much attention from researchers. In this presentation, we will discuss how the "three physiological properties of the circadian clock" emerge in the dawn phase when KaiC ATPase is conjugated with an autocatalytic disassembly reaction [1-5], and its relevance to other circadian clock systems, which also dissociates at dawn.

Keywords : Circadian Clock; Cyanobacteria; ATPase; Autocatalytic Reaction;

生体分子複合体の形成や構造に関する研究が進む一方で、その解離過程については研究が遅れがちである。シアノバクテリアの概日時計についても同じことが言える。夜間に蓄積する Kai タンパク質複合体の解離は注目されてこなかった。本発表では、KaiC の ATPase 活性が夜明けの位相で自己触媒的な離散反応と共役し、それによって「概日時計の 3 つの生理学的性質」が分子システム全体に顕在化することを議論する[1-5]。

1) Highly sensitive tryptophan fluorescence probe for detecting rhythmic conformational changes of KaiC in the cyanobacterial circadian clock system. A. Mukaiyama *et al*. *Biochem. J.* **2022**, 479, 1505-1515.
2) Regulation Mechanisms of the Dual ATPase in KaiC, Y. Furuike *et al*. *PNAS* **2022**, 119, e2119627119.
3) Elucidation of Master Allostery Essential for Circadian Clock Oscillation in Cyanobacteria. Y. Furuike *et al*. *Sci. Adv.* **2022**, 8, eabm8990.
4) Cross-scale Analysis of Temperature Compensation in the Cyanobacterial Circadian Clock System. Y. Furuike, *Commun. Physics*, **2022**, 5, 75.
5) Slow and Temperature-compensated Autonomous Disassembly of KaiB–KaiC Complex. D. Simon *et al*. *Biophys. Physicobiol.*, **2022**, 19, e190008.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Medium and Long-Term Program | An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

[K102-3pm] An Exploration of frontiers in chemistry by informatics

Chair, Symposium organizer: Daisuke Tanaka, Shinya Hayami

Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-3pm-01] Machine learning-assisted synthesis of novel metal-organic frameworks

○Daisuke Tanaka[1] (1. School of Science, Kwansei Gakuin University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K102-3pm-02] Understanding and rational design of functional materials based on computational chemistry and machine learning

○Miho Hatanaka[1] (1. Keio University)

1:35 PM - 2:15 PM

[K102-3pm-03] Materials development for all-solid-state lithium battery using machine learning methods

○Kota Suzuki[1], Ryoji Kanno[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

2:15 PM - 2:55 PM

[K102-3pm-04] Exploration of Non-Lead Perovskite Solar Cells by Fast Experimental Screening and Machine Learning

○Akinori Saeki[1] (1. Osaka University)

2:55 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

機械学習を活用した新規 MOF の合成研究

（関西学院大理）○田中 大輔[1]
Machine learning-assisted synthesis of novel metal-organic frameworks ([1]*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Daisuke Tanaka[1]

Metal-Organic Frameworks (MOFs) exhibit promising functionalities by utilizing the framework structures. Because MOFs can form many crystal polymorphisms, it is difficult to predict synthesis condition to realize desired structures. Mechanism of crystallization process of MOFs is not fully understood, and time-consuming exploration has been required to optimize the synthesis conditions. Here, we focus on machine learning techniques to improve the accuracy of the prediction for the synthesis conditions. In this work, we explored the synthesis conditions of novel MOFs using high throughput screening systems and machine learning technique.
Keywords : Metal-Organic Frameworks, Machine Learning High throughput Screening Synthesis

金属イオンと架橋配位子が結晶性のフレームワークを形成する物質は、金属-有機構造体（MOF）の名前で広く認知され、新しい吸着材料として世界中で近年活発に研究がなされている。MOF の特徴の一つに、金属イオンと架橋配位子の組み合わせを変えることで、多様な新材料を自在に設計可能になる点があげられる。しかしながら、これまでに報告が無い金属と配位子の組み合わせで、全く新規の MOF を合成する実際の研究で、望み通りの結晶構造を有する MOF が得られる可能性は、一般的に高くはない。MOF の合成では、様々な分子間相互作用の組み合わせの微妙なバランスで勝手に分子の配列が決まり、研究者が当初予想した構造とは全く異なる結晶構造が形成されてしまうことがしばしば起こる。全く新規の MOF の結晶構造をデザインして、目的とするフレームワークを合成するには、依然として地道な結晶化条件の探索が必要である。ここで言う結晶化条件の探索とは、溶媒の種類や溶液の濃度、反応時間や反応温度などの各種パラメータを地道にスクリーニングしていくことを意味しており、研究者の勘と経験だけに基づいた作業の積み重ねに他ならない。一方で、合成が難しいと考えられている金属イオンや配位子の組み合わせでは、まだまだ未開拓の MOF が手つかずの状態で存在しており、さらなる合成手法の革新が望まれる。

以上のような背景から、新規 MOF の合成条件探索を効率化するための新たなツールの開発は強いインパクトが期待できる。機械学習はこのような現状を打破する優れた手法になりうると期待できるが、残念ながら全く新規の MOF の合成に機械学習を利用した研究例は限定的であった。この理由の一つとして、機械学習は一般に内挿を得意とするが、新規 MOF の合成条件探索では、これまでとは異なる全く新しい合成条件を試す必要があるため、本質的に外挿を伴うという点があげられる。また、新規 MOF の合成を数値化することが難しいので、合成条件探索の問題を回帰の問題として取り扱うことが難しい点も、理由に挙げることができる。機械学習を新規 MOF の

© The Chemical Society of Japan

合成条件探索に活用するには、本質的な「相性の悪さ」をどのように克服するかが課題となっている。

我々は新規 MOF の合成条件探索を分類の問題として取り扱い、これまで日の目を見なかった失敗実験から有用な情報を抽出するためのツールとして機械学習を活用することを提案した [1-3]。例えば、図 1(a)に示す金属イオンと配位子の組み合わせで MOF の合成を試みた際、得られた粉末の回折パターンを決定着学習により分類し、選択的な合成の支配因子を抽出することに成功した（図 2(b)）。発表では、これらの解析の詳細と、機械学習に基づく解析の有用性について講演する予定である。

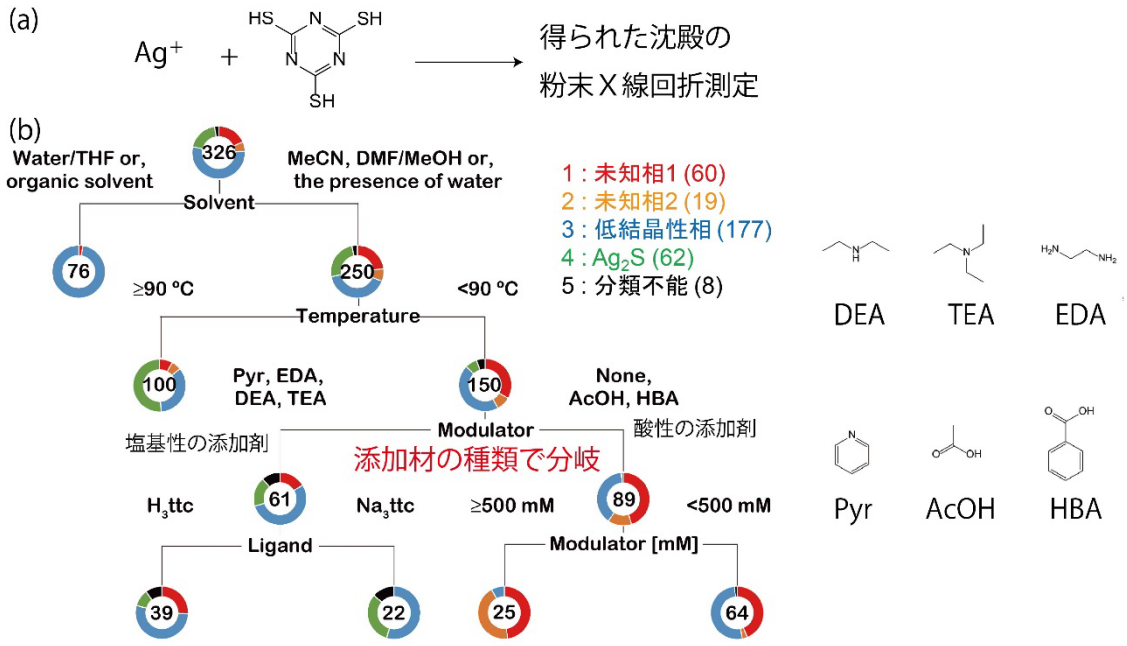


図 1. (a) 用いた金属と配位子の組み合わせ。(b) 326 の合成条件データベースの決定木による解析結果。

1) Machine-Learning-Assisted Selective Synthesis of Semiconductive Silver Thiolate Coordination Polymer with Segregated Paths for Holes and Electrons, T. Wakiya, Y. Kamakura, H. Shibahara, K. Ogasawara, A. Saeki, R. Nishikubo, A. Inokuchi, H. Yoshikawa, D. Tanaka*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23217.
2) Failure-Experiment-Supported Optimization of Poorly Reproducible Synthetic Conditions for Novel Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Two-Dimensional Secondary Building Units, Y. Kitamura, E. Terado, Z. Zhang, H. Yoshikawa, T. Inose, H. Uji-i, M. Tanimizu, A. Inokuchi, Y. Kamakura, D. Tanaka*, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16347.
3) Data-Driven Efficient Synthetic Exploration of Anionic Lanthanide-Based Metal-Organic Frameworks, Y. Kitamura, Y. Nakamura, K. Sugimoto, H. Yoshikawa D. Tanaka *, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11426-11429.

© The Chemical Society of Japan

計算化学と機械学習を駆使した機能性材料の理解と設計

（慶大理工[1]）○畑中 美穂[1]

Understanding and rational design of functional materials based on computational chemistry and machine learning ([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Miho Hatanaka[1]

Machine learning models that calculate the physical properties from information about the materials can be used to predict the physical properties of untested materials, *i.e.* in silico high-throughput screening. However, due to the small data set of metal complex materials, it is necessary to develop reasonable data collection systems and numerical representations. In this talk, I will introduce our recent works in two functional metal complex materials: the palladium complex catalysts and the cerium photofunctional complexes.

Keywords： Metal Complexes, Feature Engineering, Global Reaction Route Mapping

材料の情報から物性を計算する機械学習モデルは、量子化学計算よりも高速に未実験の材料の物性を予測できるため、*in silico* ハイスループットスクリーニングを可能にし、材料開発加速に貢献できると期待されている。高速、高効率にスクリーニングを行うためには、候補材料の列挙と物性の計算を自動で行うシステムが不可欠である。有機化合物のスクリーニングを行う場合、候補分子を列挙できれば、分子の文字列表現（SMILES）から立体構造を生成する手法が確立されているため、スクリーニングの報告例は多い。これに対し、金属錯体の場合、(A)文字列表現から立体構造を生成することも、(B)量子化学計算を用いて高精度に物性を予測することも難しいために、報告例は非常に少ない。我々は、この問題(A)を解決するために、ケンブリッジ結晶構造データベース(CSD)[1)]を元に金属錯体の立体構造のデータベースを構築し、機械学習による物性予測モデルの構築や、より良い機能性材料の発掘に取り組んでいる。本講演では、セリウム錯体のフォトレドックス触媒とホスフィン配位子を持つパラジウム錯体触媒に関する我々の研究を紹介する。

【セリウム-フォトレドックス触媒】

近年、希土類の 1 つであるセリウム三価陽イオン(Ce^{3+})の錯体が、既存のフォトレドックス触媒よりも高い還元力を持ち、活性化が困難な基質の反応にも適用できることが報告されている。[2)] そのため、Ce^{3+}錯体の光物性の理解の深化や、励起エネルギー・寿命の高速な計算によるスクリーニングが求められている。Ce^{3+}の電子配置は$[Kr]4d^{10}4f^{1}5s^{2}5p^{6}$であり、基底状態を含む 7 個の状態($^2F$)が擬縮退するため、第 7 励起状態がフォトレドックス触媒能に関わる。そこで、Ce^{3+} 錯体の第 7 励起状態の励起エネルギーを、基底状態計算で得られる情報から予測する機械学習モデルを構築し、励起エネルギーに寄与する因子の抽出を目指した。

まず、CSD の中から 684 種のランタノイド単核錯体の結晶データを集め、錯体部分のみを抽出し、ランタノイドを Ce に置換した。得られた錯体構造を PM6-D3/Sparkle

© The Chemical Society of Japan

レベルで構造最適化し、TD-DFT 法を用いて励起エネルギーを計算した。この時、Ce には 4s4p4d4f5s5p5d6s 電子のみ露わに計算する small-core RECP を用いた。次に、Ce の 5s5p5d6s 電子のみを露わに計算する large-core RECP を用いた基底状態計算(DFT 計算)を行い、得られたパラメタを予測モデルの説明変数に用いた。

Ce^{3+}の第 7 励起状態は、4f-5d 遷移の性質をもつため、Ce^{3+}錯体も同様の性質をもつと予測していた。しかし、実際には図 1 に示すように、Ce 錯体の第 7 励起状態の性質は、錯体に大きく依存しており、4f-5d 励起、π–π*励起、電荷移動型励起など様々な性質をもつ錯体が混在していた。このことから、励起の種類に応じて重要な因子が異なると予想できる。そこで、データの分類と、分類されたデータ内の線形回帰を行う LinearTree 法[3]を用いた機械学習モデルを構築した。類似したモデルであるランダムフォレストモデルでは分岐先のデータの目的変数の平均値を出力するが、LinearTree モデルは分岐内で線形回帰モデルを作成する。LinearTree モデルの精度は検証データに対して相関係数 R^2 は 0.81、RMSE は 0.33 eV と頑健であり、ランダムフォレストモデルより優れていた。

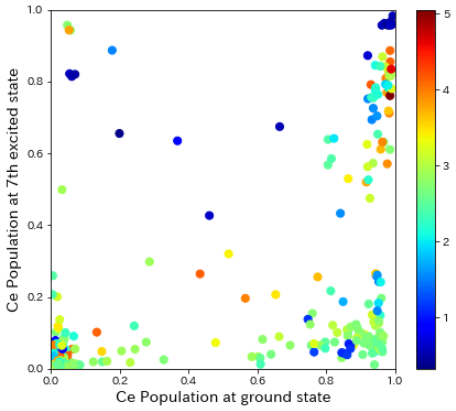


図 1：基底状態と第 7 励起状態における Ce のポピュレーション．色は励起エネルギー[eV]を表す.

【パラジウム-ホスフィン触媒】

パラジウム-ホスフィン触媒は、有機金属錯体触媒の中でも幅広く用いられている触媒の一つであるが、反応や基質の種類に応じて適切なホスフィン配位子が変わるため、高速なスクリーニングが求められている。しかし、異なる分子骨格を持つ触媒に対して共通して利用可能な特徴量が少ないため、類似構造を持つ触媒にのみ適用可能なモデルしか作れていない。そこで、遷移金属錯体触媒を用いる反応が、数種類の素反応の組み合わせで表されることに着目し、特徴量の一つとして素反応の活性化障壁を用いることを提案する。実際に、反応経路自動探索(GRRM)[4]の一つである人工力誘起反応(AFIR)法を用いることで、モデル反応物の酸化的付加、1,1-挿入、1,2-挿入、トランスメタル化、配位などの反応エネルギーと活性化障壁のデータを収集するシステムを構築した。発表では、これらの特徴量を用いて、フッ化アシルの還元的分子変換反応の触媒能（収率・選択率）を予測するモデルについて議論する。

1) C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171. 2) Y. Qiao, E. J. Schelter, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 2926. 3) H. Zhang, D. Nettleton, and Z. Zhu, **2019**, https://arxiv.org/abs/1904.10416. 4) S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683.

© The Chemical Society of Japan

機械学習手法を活用した全固体リチウム電池材料開発の実際

（東工大科学技術創成研究院）○鈴木耕太・菅野了次
Material Search of Solid Electrolytes Using Machine Learning Methods for All-Solid-State Lithium Battery (*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*) ○Kota Suzuki, Ryoji Kanno

Searching for new materials is essential for improving the performance of all-solid-state lithium batteries. However, it requires extensive experimentation and a long-term research period. The use of machine learning is expected to accelerate material development[1]. In this study, a machine learning method was developed, which predicts ionic conductivity based on chemical composition[2]. Under the obtained guideline, the material search was focused on the Li_2O-SiO_2-MoO_3 pseudo-ternary phase diagram, which is predicted to have high ionic conductivity ($> 10^{-4}$ S cm^{-1}). We investigated the formation range and ionic conductivity of the lithium superionic conductor (LISICON) solid solution on the Li_4SiO_4-Li_2MoO_4 tie line. Relatively high ionic conductivities ($\sim 10^{-7}$ S cm^{-1}) were confirmed between x = 0.2 and 0.4 compared to the end members. In this region, a formation of pure LISICON phase was confirmed. This conductivity trend, which depends on the composition, was consistent with the predicted conductivity. However, the experimental values were two or three orders of magnitude lower than the predicted values. Further training data augmentation, rational design of descriptors, and the use of various machine learning algorithms could reduce this deviation shortly. Other examples of the material search will also be introduced in the presentation.

Keywords : Machine learning; Solid Electrolyte; Material Search; Solid State Battery

全固体リチウム電池の性能向上に向け、新材料の探索が進められている。しかし、新物質の発見には膨大な実験量と長期の研究期間が求められる。そのため、機械学習手法の活用による材料開発の加速が期待されている[1]。本研究では、化学組成からイオン導電率を予測する機械学習手法を開発した[2]。得られた指針に沿い、高イオン導電率（$> 10^{-4}$ S cm^{-1}）が予測される Li_2O-SiO_2-MoO_3 擬三元系相図に着目して材料探索を行った。具体的には、Li_4SiO_4-Li_2MoO_4 連結線上のリチウム超イオン導電体（LISICON）相の生成領域と、イオン導電率を調べた。x=0.2〜0.4 の領域では、端組成と比較して高いイオン導電率（$\sim 10^{-4}$ S cm^{-1}）が確認された。この領域では、LISICON 単相の生成が確認された。この組成に依存したイオン導電率の変化は、予測された導電率と傾向が一致した。しかし、実験値は予測値より 2〜3 桁低い値であった。今後、学習データ数の増強、説明変数の設計や、種々の機械学習アルゴリズムの適用により、この乖離の低減を目指す。講演では、その他の研究例も含めて紹介する予定である。

1) J. Mater. Chem. A 2020, 8, 11582, 2) 粉体および粉末冶金 2022, 69, 108.

© The Chemical Society of Japan

高速スクリーニングと機械学習による非鉛ペロブスカイト太陽電池材料の探索

（阪大院工 [1]）○佐伯 昭紀 [1]
Exploration of Non-Lead Perovskite Solar Cells by Fast Experimental Screening and Machine Learning ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Akinori Saeki[1]

Connecting data science (machine learning) with experimental methods is critical for accelerating material science research. Herein, we report a multivariate analysis for exploring A-site organic cation mixing in tin iodide perovskite ($ASnI_3$) solar cells (PSC), which are the most suitable Pb-free PSC candidates. To address the common drawbacks of Sn perovskites (facile oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} and large degree of mixing), we proposed an efficient experimental screening method to predict the power conversion efficiency (PCE) of $ASn(II)I_3$, in which A is a ternary or quaternary mixed organic cations. The high correlation coefficient of our model (0.953) and experimental validation (0.982) allowed us to identify a new $(FA_{0.92}IM_{0.08})_{0.9}PEA_{0.1}SnI_3$ Sn-PSC with a PCE of 7.22%. Our results provide a basis for exploring A-site cation mixing in Sn-PSCs for improving their performance.
Keywords : Non-lead Perovskite Solar Cells; Machine Learning; Microwave Conductivity; Bismuth and Antimony

鉛ペロブスカイト太陽電池の実用化が近づいている一方、非鉛太陽電池材料の探索はまだ未踏の領域である。Sn 、Bi、Sb、Cu、Si、Ga、Ag といったものが候補として考えられ [1,2]、特に Pb と同族の Sn は非鉛ペロブスカイト太陽電池の中で比較的高い効率が達成されている。しかし、Sn は酸素や水に対して非常に不安定である点が大きな問題であり、他の元素太陽電池はその組み合わせ種類や多岐にわたる溶液プロセスの自由度に加え、太陽電池の作製・評価に関わる労力・時間のため未だ研究は進んでいない。時間分解マイクロ波伝導度（time-resolved microwave conductivity: TRMC）は電極レスで高速・安定に太陽電池性能に相関する過渡伝導度信号を得ることできる [3]。本講演では、本手法と多変量解析を組み合わせた独自の探索法とその結果について議論する。特に不安定な Sn ペロブスカイト太陽電池の A サイトカチオン混合について、安定な 4 価 Sn の実験データを基にした 2 価 Sn ペロブスカイト太陽電池性能の予測に関する最近の成果を紹介する [4,5]。

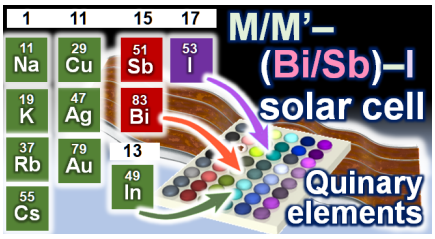


Fig. 1. Exploration of multi-element solar cell materials

1) F. Iyoda, R. Nishikubo, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 8224. 2) C. Nishikawa, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 6291. 3) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307. 4) E. Nakanishi, R. Nishikubo, A. Wakamiya, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 4043. 5) E. Nakanishi, R. Nishikubo, F. Ishiwari, T. Nakamura, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Materials Lett.* **2022**, *4*, 1124.

© The Chemical Society of Japan

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

[C1311-1pm] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science -

Chair, Symposium organizer: Kazuya Watanabe, Koichi Iwata, Masanori Tachikawa, Mitutaka Okumura, Tatsuya Tukuda, Tomuyuki Akutagawa, Toshio Naito, Yasuteru Shigeta
Wed. Mar 22, 2023 1:00 PM - 3:40 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-1pm-01] A Deep Dive into Biomolecular Condensates formed via Liquid-Liquid Phase Separation of Intrinsically Disordered Proteins

○Samrat Mukhopadhyay[1] (1. Indian Institute of Science Education and Research (IISER) Mohali)

1:05 PM - 1:40 PM

[C1311-1pm-02] Time-resolved insights into signaling mechanisms of light sensor BLUF proteins

○Yusuke Nakasone[1], Masahide Terazima[1] (1. Kyoto Univesrity)

1:40 PM - 2:00 PM

[C1311-1pm-03] Mining Raman big data with independent component analysis based blind source separation algorithm

○Rintaro Shimada[1] (1. Aoyama Gakuin University)

2:00 PM - 2:20 PM

[C1311-1pm-04] Exploring the Migration and Clustering of Catalytic Relevant Defect Sites via First-Principles-Based kMC Simulations

○Cheng-chau Chiu[1], Po-Yuan Wang[1], Bo-An Chen[2], Yu-Chi Lee[2] (1. National Sun Yat-sen University, 2. Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica)

2:25 PM - 3:00 PM

[C1311-1pm-05] Dynamic processes of charge-transfer excitons at the donor-acceptor interface of organic thin-film solar cells

○Azusa Muraoka[1] (1. Japan Women's Univ.)

3:00 PM - 3:20 PM

[C1311-1pm-06] Boundary Effects and Quadrupole Contribution in Calculation of Sum Frequency Generation Spectra

○Tomonori Hirano[1] (1. Tohoku Univ.)

3:20 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

A Deep Dive into Biomolecular Condensates formed via Liquid-Liquid Phase Separation of Intrinsically Disordered Proteins

Samrat Mukhopadhyay
Indian Institute of Science Education and Research (IISER) Mohali
Email: mukhopadhyay@iisermohali.ac.in Website: https://www.MukhopadhyayLab.org

Liquid-liquid phase separation (LLPS) of intrinsically disordered proteins/regions (IDPs/IDRs) into intracellular biomolecular condensates is involved in critical cellular functions. However, aberrant phase transitions are associated with debilitating neurodegenerative diseases. We discovered that the prion protein (PrP) can undergo LLPS via weak, multivalent, transient intermolecular interactions between the N-terminal IDR that resembles a yeast prion-like domain comprising five glycine-rich octapeptide repeats and a hydrophobic segment. An intriguing disease-associated amber stop codon mutation (Y145Stop) of PrP yields a C-terminally truncated intrinsically disordered fragment that is associated with Gerstmann-Sträussler-Scheinker syndrome and familial cerebral amyloid angiopathy. We demonstrated that Y145Stop spontaneously phase-separates into highly dynamic liquid droplets under physiological conditions (1). Our bioinformatic, spectroscopic, microscopic, and mutational studies coupled with single-droplet vibrational Raman spectroscopy revealed highly dynamic internal organization within condensates and illuminated the critical molecular drivers of LLPS of Y145Stop. Upon aging, these highly dynamic liquid droplets undergo a liquid-to-solid phase transition into highly ordered, beta-rich, amyloid aggregates that exhibit a characteristic autocatalytic self-templating behavior. Therefore, LLPS-mediated amyloid formation can potentially represent a noncanonical phase transition pathway to self-replicating prions. The propensity for the aberrant phase transition is much lower for the full-length PrP indicating an evolutionarily conserved role of the folded C-terminal domain (1,2). Our recent results also showed intriguing spatiotemporal modulations in complex coacervation of PrP with other neuronal IDPs into heterotypic, multi-component, multi-phasic, multi-layered condensates in the presence of RNA. These multi-component condensates can act as reaction crucibles to catalyze the amyloid conversion of these functional assemblies into pathological aggregates associated with overlapping neuropathological features (3). I will describe our work on the characterization of biomolecular condensates using ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering (4). I will also discuss our recent findings on the contribution of Ramachandran dihedral dynamics in controlling the internal friction of IDPs that govern their phase behavior (5).

References

1. "An intrinsically disordered pathological prion variant Y145Stop converts into self-seeding amyloids via liquid-liquid phase separation". A. Agarwal, S.K. Rai, A. Avni & S. Mukhopadhyay. ***Proc. Natl. Acad. Sci. USA*** 2021, 118, 45, e2100968118. https://doi.org/10.1073/pnas.2100968118
2. "Prion Protein Biology Through the Lens of Liquid-Liquid Phase Separation". A. Agarwal & S. Mukhopadhyay. ***J. Mol. Biol.*** 2022, 434, 167368. https://doi.org/10.1016/j.jmb.2021.167368
3. "Spatiotemporal Modulations in Heterotypic Condensates of Prion and α-Synuclein Control Phase Transitions and Amyloid Conversion" A. Agarwal, L. Arora, S.K. Rai, A. Avni & S. Mukhopadhyay. ***Nature Communications***, 2022, 13, 1154. https://www.nature.com/articles/s41467-022-28797-5
4. "Single-Droplet Surface-Enhanced Raman Scattering Decodes the Molecular Determinants of Liquid-Liquid Phase Separation" A. Avni, A. Joshi, A. Walimbe, S. G. Pattanashetty & S. Mukhopadhyay. ***Nature Communications***, 2022, 13, 4378. https://www.nature.com/articles/s41467-022-32143-0
5. "Molecular Origin of Internal Friction in Intrinsically Disordered Proteins" D. Das & S. Mukhopadhyay. ***Acc. Chem. Res.*** 2022, 55, 3470-3480. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00528

© The Chemical Society of Japan

Time-resolved insights into signaling mechanisms of light sensor BLUF proteins

(*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Yusuke Nakasone, Masahide Terazima
Keywords: Photoreaction; Light sensor protein; Conformational change; Transient grating

To understand the molecular mechanism of protein function, it is necessary to detect conformational changes and intermolecular reactions with high time resolution. We have developed a method to reveal protein reactions based on time-resolved transient grating (TG) spectroscopy, which can measure diffusion coefficient (D) in time domain. Since D is sensitive to size and shape of molecule and its interaction with solvent, the intra- and intermolecular reactions can be traced by measuring time-resolved changes in D. In this talk, we introduce our recent works on the reaction dynamics of blue light sensor BLUF proteins.

BLUF (Blue Light Sensor using Flavin) proteins are blue light receptors ubiquitously present in bacteria and unicellular eukaryotes.[1,2] They consist of a flavin-binding BLUF domain and another functional domain (Fig. 1). In general, upon photoexcitation of the flavin chromophore, absorption spectrum is red-shifted by ~10 nm.[3] This shift is due to a reorganization of a hydrogen bond network around the chromophore that occurs within a few hundred picoseconds upon photoexcitation. This local conformational change is transmitted to downstream domains and molecules to function, but the details of the signaling mechanism have not been elucidated. This is because absorption measurements can only detect changes in the vicinity of the chromophore and cannot capture structural changes in the protein part and/or changes in intermolecular interaction such as association/dissociation reactions.

Name	Primary structure	Biofunction	Photoreaction (TG)
PAC	N–BLUF–AC–C	Synthesis of cAMP	Rotation of AC
Blrp1	N–BLUF–EAL–C	Biofilm formation	Open movement of EAL
YcgF	N–BLUF–EAL–C	Gene expression	Dimerization
EB1	N–EAL–BLUF–C	Hydrolysis of c-di-GMP	Dimerization

Figure 1. List of several BLUF proteins with primary structures, biofunctions and photoreactions revealed by TG spectroscopy.

Here, we show the time-resolved diffusion technique is effective in monitoring the time course of spectral-silent reactions of proteins. Photoactivated adenylate cyclase (PAC) from cyanobacterium is one of BLUF proteins and it consists of a BLUF domain and an adenylate cyclase (AC) domain (Fig. 1 and Fig. 2a).[4] Figure 2b shows the TG signal of a full-length PAC and a short construct containing only the BLUF domain. After a thermal diffusion signal, a molecular diffusion signal observed for both samples, but profiles are different from each other, i.e., the

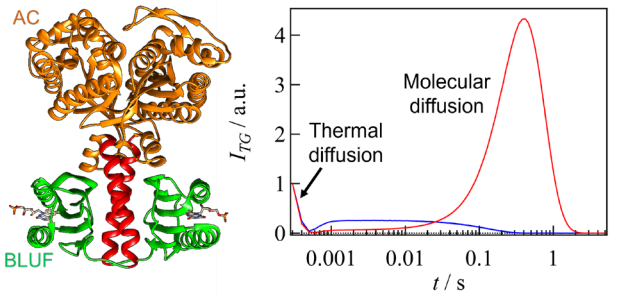


Figure 2. (a) Crystal structure of PAC (PDB ID: 4YUT). (b) TG signals of full-length PAC (red line) and BLUF domain of PAC (blue line).

© The Chemical Society of Japan

full-length PAC showed a rise-decay signal, while a monotonous decay signal was observed for the short construct. Since the rise-decay signal appears only when *D* of the photo-product is significantly different from that of the reactant, the observed TG signals represent that the diffusion sensitive conformational change (DSCC) occurs only for full-length protein. Detailed analysis of the diffusion signal determined the rate constant of the *D* change to be 57 ms, which has been attributed to the rotational movement of the AC domain in the light state. We have also elucidated the photoreactions of several BLUF proteins listed in Fig. 1 by the TG method[5-9], and found that the DSCC occurs outside the BLUF domain for all BLUF proteins studied so far. Interestingly, though the light-induced changes of absorption spectra are well conserved among BLUF proteins. the reactions in the protein part show a high diversity, which may be related to their diverse functions.

As demonstrated above, *D* change is highly sensitive to protein reactions, but it is difficult to obtain atomic-level information by itself. Therefore, we recently performed NMR spectroscopy incorporating an optical fiber and a blue laser in order to analyze the structural changes induced by light illumination in detail. We examined the conformational changes of eBULF, which consists of the BLUF domain of EB1 with a short C-terminal extension. We found that, in addition to changes in the vicinity of the chromophore, conformational changes occur in the β4-β5 loop region and the C-terminal helix (Fig. 3a). Since W91 in the β4-β5 loop was previously suggested to be important for signal transduction, we measured a W91 mutant (W91A) and found that the light-dependent conformational change was significantly suppressed by this mutation. On the basis of these results, we propose a signal transduction mechanism in which a local reaction in the vicinity of the chromophore is transmitted to the C-terminal helix via the β4-β5 loop, leading to subsequent reactions such as dimerization reactions (Fig. 3c). Thus, combining the TG and NMR spectroscopies enables us to study the dynamic behavior of proteins in solution with high temporal and spatial resolution.

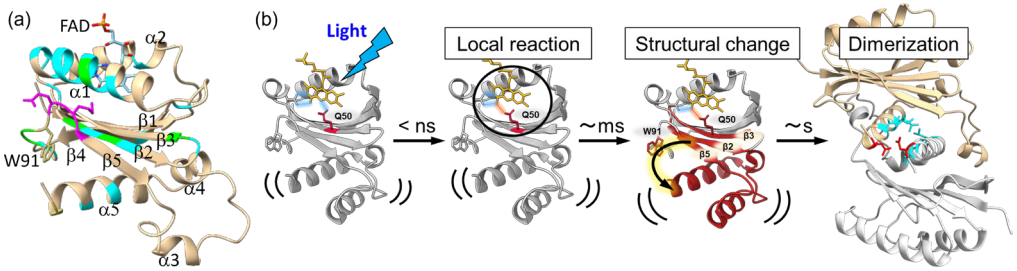


Figure 3. (a) Mapping of residues showing chemical shift differences upon light illumination on the eBLUF model structure (cyan: 0.5 ppm > d ≥ 0.2 ppm, green: 1.0 ppm > d ≥ 0.5 ppm, magenta: d ≥ 1.0 ppm). (b) Time-resolved reaction scheme of eBLUF.

(1) S. Masuda. *Plant and Cell Physiology*, **2013**. 54, 171. (2) S. Y. Park, J. R. H. Tame. *Biophysical Reviews.* **2017**. 9, 169. (3) J. T. Kennis, M. L. GrooL. *Current Opinion in Structural Biology*. **2007**. 17, 623. (4) M. Ohki et al. *Proc Natl Acad Sci U S A*. **2016.** 113. 6659. (5) Y. Nakasone et al. *J Am Chem Soc*. **2007**. 129. 7028. (6) Y. Nakasone et al. *J Phys Chem B*. **2019**. 123. 3210. (7) K. Shibata et al. *J. Phys. Chem. B*. 2022. 126, 1024. (8) S. Tokonami et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**. 144, 4080. (9) Y. Nakasone, M. Terazima. *Photochem Photobiol Sci*. **2022**. 21. 493-507.

© The Chemical Society of Japan

Mining Raman Big Data with Independent Component Analysis Based Blind Source Separation Algorithm

(*Collage of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Rintaro Shimada
Keywords: Raman Spectroscopy; Multivariate Analysis; Big Data

Raman spectroscopy is a powerful method for the non-invasive analysis of complex chemical systems such as living cells. However, due to the comprehensive nature of Raman scattering, in which virtually every molecule under laser irradiation contributes to the signal, the analysis of complex spectral data obtained from biological samples has been a challenge to researchers, especially who were not experts in spectral analysis. Therefore, the development of easy-to-use methodologies to extract and separate biochemical information from the observed spectral dataset is an important challenge that must be overcome.

In this study, we present a blind source separation algorithm for a large Raman spectral dataset based on independent component analysis (ICA) for separating mixed Raman spectra obtained from heterogeneous mixtures into component spectra. Systematic study of artificially prepared model Raman data sets revealed that a simple preprocess through numerical differentiation could enhance intrinsically low statistical independence of typical Raman spectral patterns. Hence, we propose a new spectral component decomposition method based on the scheme shown in Figure 1. Here, the principal component analysis serves as preprocessing for dimensionality and noise reductions. The numerically differentiated principal component loading spectra were analyzed with ICA for deducing the unmixing matrix (**W**) of the observed dataset (**A**) into chemically interpretable components spectra ($\mathbf{P}_{chem}$) and its quantity vectors ($\mathbf{T}_{chem}$). Application to experimentally obtained Raman datasets from the biological specimen will be discussed in the presentation.

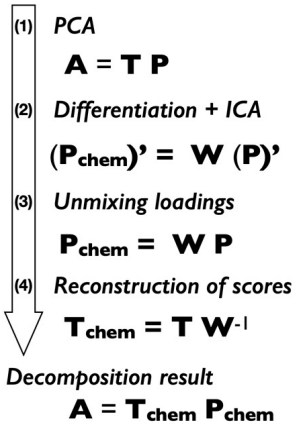


Figure 1. Schematic of the blind source separation algorithm.
PCA: Principal component analysis.

© The Chemical Society of Japan

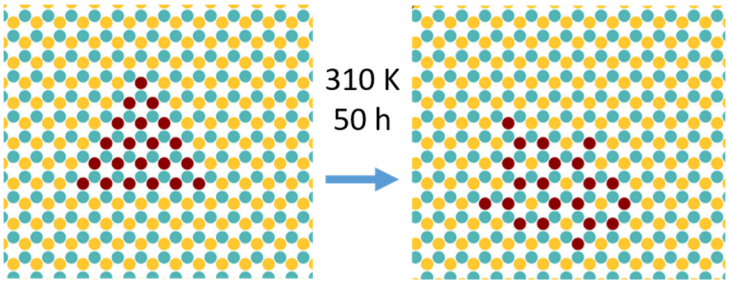
Exploring the Migration and Clustering of Catalytic Relevant Defect Sites via First-Principles-Based kMC Simulations

([1]*Department of Chemistry, National Sun Yat-sen University*, [2]*Insitute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica*) ○Cheng-chau Chiu,[1] Po-Yuan Wang,[1] Bo-An Chen,[2] Yu-Chi Lee[2]

Keywords: kinetic Monte Carlo, kinetics, MoS_2, vacancy, diffusion

A rising concept in the field of catalysis is the idea of "defect engineering,"[1] which introduces defects into a catalyst structure to tune the activity and selectivity. From this, it can be seen that defect and vacancy sites are important for catalysis. For instance, the S-vacancy sites on MoS_2 have recently been discussed as essential for the catalytic CO_2 conversion.[2,3] It is also known that the electronic structure of such S-vacancies, and with that likely also their catalytic behavior, can vary with their sizes and shapes.[4] Thus, whether an introduced defect structure on a catalyst is stable or not becomes a critical aspect when evaluating the long-term applicability of a catalyst.

In the context of computational investigations on MoS_2, literature has, so far, only reported the migration barriers of S-vacancies in different environments.[5] However, what these data mean for long-term stability and how they are reflected in the surface structure of a defective MoS_2 surface has remained unclear. This presentation will show how we combine DFT calculations with a kinetic Monte Carlo model to investigate these issues.[6] On the one hand, we will discuss the stability and surface mobility of S-vacancies of different sizes and shapes. On the other hand, it will be shown how defective MoS_2 surfaces evolve with time. It could be shown that S-vacancy sites on MoS_2 are highly dynamic structures that are constantly changing their shapes. However, the mobility of the S-vacancies is typically limited to a constrained space, so migrations over large distances are rather unlikely. This is a direct result of the strong dependency of the vacancy migration barriers on the immediate surrounding of the vacancy site.



Using our kMC model we show that large, extended S-vacancies are relatively unstable on MoS_2. In equilibrium, one finds an alternating pattern of occupied S-sites and S-vacancies instead. The results shown in the presentation will contribute to a better

© The Chemical Society of Japan

understanding of catalyst aging and deactivation processes. In addition, it will be illustrated that it is vital to consider the stability of defect structures when designing "defect-engineered" catalysts.

1) Q. Wang, Y. Lei, D. Wang, Y. Li, *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12*, 1730. 2) J. Hu *et al.*, *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 242. 3) F. Studt, *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 184. 4) P. Vancsó, G. Z. Magda, J. Pető, J.-Y. Noh, Y.-S. Kim, C. Hwang, L. P. Biró and L.Tapasztó, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 29726. 5) D. Le, T. B. Rawal, T. S. Rahman, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 5346. 6) P.-Y. Wang, B.-A. Chen, Y.-C. Lee, C.-c. Chiu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 24166.

© The Chemical Society of Japan

Dynamic processes of charge-transfer excitons at the donor-acceptor interface of organic thin-film solar cells

([1]*Department of Department of Mathematical and Physical Sciences, Japan Women's University*) ○Azusa Muraoka[1]

Keywords: *Non-fullerene acceptors, Organic solar cells, Charge transfer exciton, DFT calculation, Huang-Rhys factors* **【5 words at most】**

Sunlight is a versatile power generation source that generates charge and power generation energy by causing electronic excitation of devices, photocatalysis, and solar heating, and solar cells are devices that convert solar energy, a renewable resource, into electrical energy. It has been reported that non-fullerene organic thin-film solar cells using π-conjugated non-fullerene as acceptor molecules are effective in increasing the short circuit current due to the high absorption efficiency of visible light in the D/A layer.[1, 2] Therefore, the key point should be the dynamic process of "exciton" generated at the interface of D/A stacked structures and the photoelectric conversion mechanism, and it is important to clarify the formation and dissociation of exciton and the diffusion process of generated carriers.[3] Two hypotheses have been formulated for the process by which photoinduced excitons generate free carriers (electrons and holes). One is the "*cool process*" in which excitons generated on the D side relax to the charge-transfer state at the D/A interface and thermally unbind the charge-transfer state to generate a charge-separated state, i.e., free electron carriers, and the other is the "*hot process*" in which excitons do not relax to the charge-transfer state at the D/A interface but generate free The other is a process called "hot process" in which excitons generate free electron carriers without relaxing to a charge transfer state at the D/A interface. The applicant found that in highly efficient organic solar cells, the Frenkel-type exciton generated on the D side becomes a charge-transfer (Wannier-type) exciton at the interface, and its size (electron-hole distance) is correlated with conversion efficiency.[4-6]

The charge-transfer exciton at the initial stage of formation is a weakly bound electron-hole polaron pair, and the process of their dissociation into free electron polarons and hole polarons without relaxing to the charge-transfer state is predicted to correspond to the "hot process". Therefore, the choice between the Cool process and the Hot process is thought to be due to the electro-kinetic interactions in the exciton state at the interface. In order to systematically elucidate the mechanism of charge generation, we

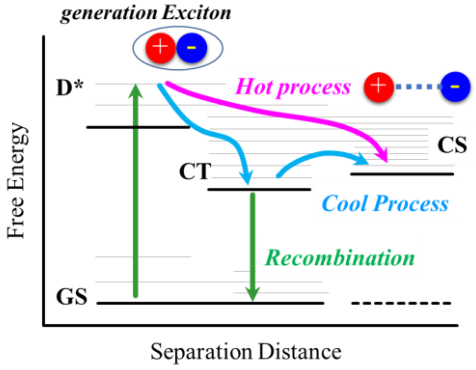


Figure 1 Energetics of relevant states at D/A interfaces.

© The Chemical Society of Japan

performed DFT calculations of organic thin-film solar cells with a polymer donor molecule PTB7 and non-fullerene acceptor molecules BTA*x* (*x* = 1, 3), which exhibit high external quantum efficiency in bulk heterostructure with appropriate acceptor molecules. calculations to study the charge dissociation process of excitons (Figure 1).[7]

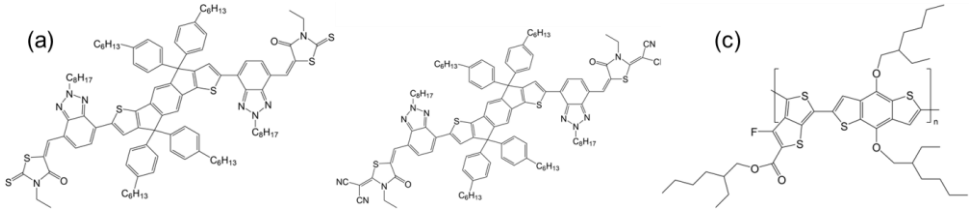


Figure 2 Chemical formula of acceptor and donor molecules (a) BTA1 (b)BTA3 and (c) PTB7

In this study, we use time-dependent density functional theory calculations to obtain the electronic excitations of D/A molecular complexes, analyze the electronic structure of charge-transfer excitons at the D/A interface, and determine the electron-hole distance. In addition, coupling calculations of electron transfer/excitation energy transfer, structural optimization of charge-transfer exciton states, and analysis of vibronic interactions will be used to analyze the possibility of electron-hole polaron pair formation, as well as the mechanism of free electron and hole polaron formation.

From the analysis of the electronic total coupling of the D/A complex, we predicted that the weaker the Coulomb coupling, the longer the charge transfer distance (exciton diffusion length) and the larger the exciton size, and the easier the state of charge separation (dissociation).[8] From the viewpoint that the relaxation of the initially generated charge-transfer exciton to the charge-transfer state and the relaxation of the charge-transfer state to the electronic ground state, i.e., the recombination process, are governed by the vibronic interactions in these states, the vibronic interactions in the photoabsorption and photoemission processes, i.e., the exciton-phonon We focus on the correlation with the Huang-Rhys factor, which indicates the strength of the exciton-phonon coupling, and non-adiabatic relaxation. **【ref. This body consists of 585 words.】**

1) S. Kilina et al., *Chem. Rev.,* **2015,** *115*, 5929. 2) O. P. Dimitriev, *Chem. Rev.*, **2022,** *122*, 8487. 3) H. Imahori et al., *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 501. 4) T. G. J. van der Hofstad et al., *Adv. Energy Mater.,* **2012,** *2*, 1095. 5) K. Vandewal et al., *Nat. Mater.*, **2014**, *13*, 63. 6) J. Kurpiers et al., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 2038. 7) K. Nakano et al., *Nat. Commun.*, **2019,** *10*, 2520. 8) A. Muraoka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 12193. 9) A. F. M. -Valencia et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, 16806. 10) V. Coropceanu et al., *Nat. Rev. Mater.*, **2019**, *4*, 689.

© The Chemical Society of Japan

Boundary Effects and Quadrupole Contribution in Calculation of Sum Frequency Generation Spectra

([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Tomonori Hirano[1]
Keywords: Molecular Dynamics; Time Correlation Function; Liquid Interface; Nonlinear Susceptibility

Understanding the structure and dynamics of liquid surfaces at molecular level is essential to various research fields, such as atmospheric chemistry, electrochemistry, biological chemistry, etc. Sum frequency generation (SFG) spectroscopy is widely used to investigate the orientation of molecules and the solvation environment at liquid interfaces because they are surface selective under the dipole approximation. However, the obtained spectra are often complicated because they contain a lot of information which stems from the inhomogeneity of the interface. Therefore, molecular dynamics (MD) simulation can be a powerful tool to analyze the obtained SFG spectra. In MD simulations, SFG spectra can be calculated as the Fourier-Laplace transform of the time correlation functions of the dipole moment and the polarizability of the interfacial system[1]. MD analyses of SFG spectra have been applied to various interface systems, such as pure water, aqueous solution, organic liquid interfaces, etc. However, we found that conventional calculations of the time correlation functions have fundamental issues which are related to the treatment of the boundary at the bulk to define the interfacial region[2]. In this study, the origins and the influences of the following two issues related to the boundary treatment at the bulk are thoroughly examined, and the proper treatment to resolve these issues are presented.

1. *Boundary treatment at the bulk to define interfacial dipole and polarizability*
   To obtain interfacial spectra, the dipole and the polarizability at the interfacial region should be defined. It is realized by imposing some spatial boundary at the bulk to restrict sampling region of dipole and polarizability. Under the dipole approximation, SFG signals arise from interfacial region where the inversion symmetry is broken, therefore the boundary treatment at the bulk may seem to be unimportant. However, we found that an improper treatment of the boundary brings large artifacts to the calculated spectrum (Figure 1). This issue originates from the asymmetric treatment of intermolecular correlations which breaks the inversion symmetry of the bulk region, and it is resolved by symmetric sampling of the intermolecular correlations.

© The Chemical Society of Japan

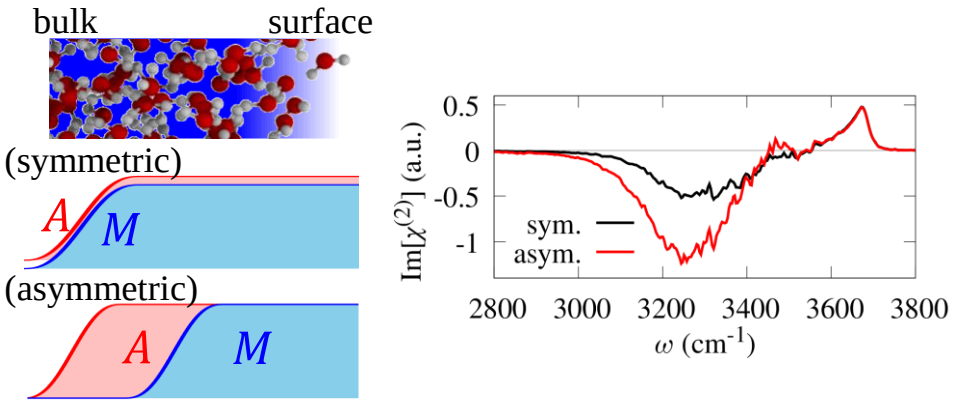


Figure 1. Left panel: conceptional representations of spatial restrictions to define the surface dipole (*M*) and polarizability (*A*). Right panel: calculated SFG spectra of air/water interfaces with the symmetric (black line) and asymmetric (red line) spatial restrictions.

2. *Bulk quadrupole contribution to the effective surface polarization*

The calculated SFG spectra under the dipole approximation depend on the choice of molecular origin which is used to judge whether a molecule is located in the interfacial area restricted by the boundary at the bulk. We demonstrated that an improper choice of the molecular origin produces largely distorted SFG spectra as shown in Figure 2. This issue is resolved by considering the quadrupole contribution to the SFG spectra, which arises from the bulk. We evaluated the quadrupole contribution by performing quantum chemical calculations, and calculated the SFG spectrum by MD simulations which effectively incorporates the quadrupole contribution.

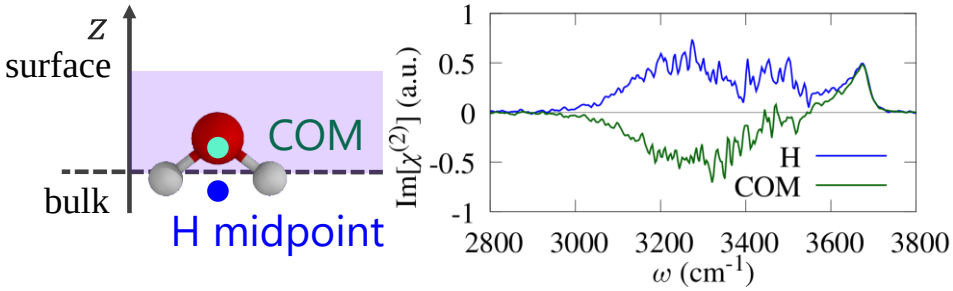


Figure 2. Left panel: the definitions of molecular center of a water molecule. The shaded area represents the surface region, and the dotted line indicates the boundary. Right panel: the calculated spectra of the air/water interfaces with the center of mass (green line) and the midpoint of hydrogen atoms (blue line) as the molecular origins.

1) "*Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*", A. Morita, Springer, Singapore, 2018.
2) Boundary effects and quadrupole contribution in sum frequency generation spectroscopy. T. Hirano and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 154109.

© The Chemical Society of Japan

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

[C1311-1vn] International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry - Cosponsored by Japan Society for Molecular Science -

Chair, Symposium organizer: Kazuya Watanabe, Koichi Iwata, Masanori Tachikawa, Mitutaka Okumura, Tatsuya Tukuda, Tomuyuki Akutagawa, Toshio Naito, Yasuteru Shigeta
Wed. Mar 22, 2023 4:10 PM - 5:30 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-1vn-01] Radiolytic solvated electron for carbon neutrality

○Jun Ma[1,2] (1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2. University of Science and Technology of China)

4:10 PM - 4:45 PM

[C1311-1vn-02] Exciton-driven Bulk Photovoltaic Effect in Polar Organic Crystals with Subphthalocyanines

○Daigo Miyajima[1] (1. RIKEN)

4:45 PM - 5:05 PM

[C1311-1vn-03] Spin-correlated luminescence of radical-based molecular materials

○Tetsuro Kusamoto[1,2] (1. Institute for Molecular Science, 2. JST)

5:05 PM - 5:25 PM

©The Chemical Society of Japan

Radioytic solvated electron for carbon neutrality

([1]*School of Nuclear Science and Technology*, *University of Science and Technology of China*, [2]*Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo* [3]*Department of Beam Materials Science, Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,* [4]*Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS/Université Paris-Sud, France,* [5]*Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Jun Ma,[1] Shinichi Yamshita,[2] Yusa Muroya,[3] Mehran Mostafavi,[4] Shu Seki[5]

Keywords: Solvated electron; Water radiolysis; CO_2 activation;

High-energy radiation (X/γ-rays or accelerated e^-) ionizes and excites water to ensure an initial homogeneous distribution of abundant reactive radicals[1], in which short-lived solvated electron (e_{sol}^-) represents the known strongest reducing species in nature that enable CO_2 activation to form $CO_2^{\bullet-}$ radicals with nearly diffusion-controlled rate ($e_{sol}^- + CO_2 \rightarrow CO_2^{\bullet-}$; $k_1 = 8.2\times10^9\ M^{-1}\,s^{-1}$). This first activation step has been regarded as the most energy-demanding and rate-limiting in precedent CO_2 reduction using photolytic and electrolytic electrons, but can be easily realized via radiolytic aqueous electrons[2]. Using e_{sol}^- chemistry, we have showed a selective and catalyst-free CO_2 conversion to oxalate through fast aqueous $CO_2^{\bullet-}$ dimerization ($CO_2^{\bullet-} + CO_2^{\bullet-} \rightarrow C_2O_4^{2-}$; $k_2 = 1.4\times10^9\ M^{-1}\,s^{-1}$) at ambient conditions. The transformation of $CO_2^{\bullet-}$ radicals to energy-rich fuels has been extended further by controllable intermediates binding with precisely designed catalysts. Besides, using surface-coordinated $CO_2^{\bullet-}$, we developed a strategy for the preparation of antioxidant copper under ambient high-energy irradiation. It is shown that effective adsorption of $CO_2^{\bullet-}$ on copper leads to further formation of bidentate formate multilayers, which hardly degrades surface characteristics but is resistant to chemical attack from a range of highly corrosive solutions such as H_2O_2, NaCl, Na_2S, and NaOH.

In sum, the efficient use of sustainable high-energy radiation as unprecedented energy input for the chemical transformation of CO_2 and water to value-added chemicals holds new promise for a carbon-neutral, sustainable energy economy.

1) J, Belloni. *Radiation Chemistry: From Basics to Applications in Material and Life Sciences*. France, (2008)

2) R, Flyunt. M. N., Schuchmann, & von Sonntag, C. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 796-799.

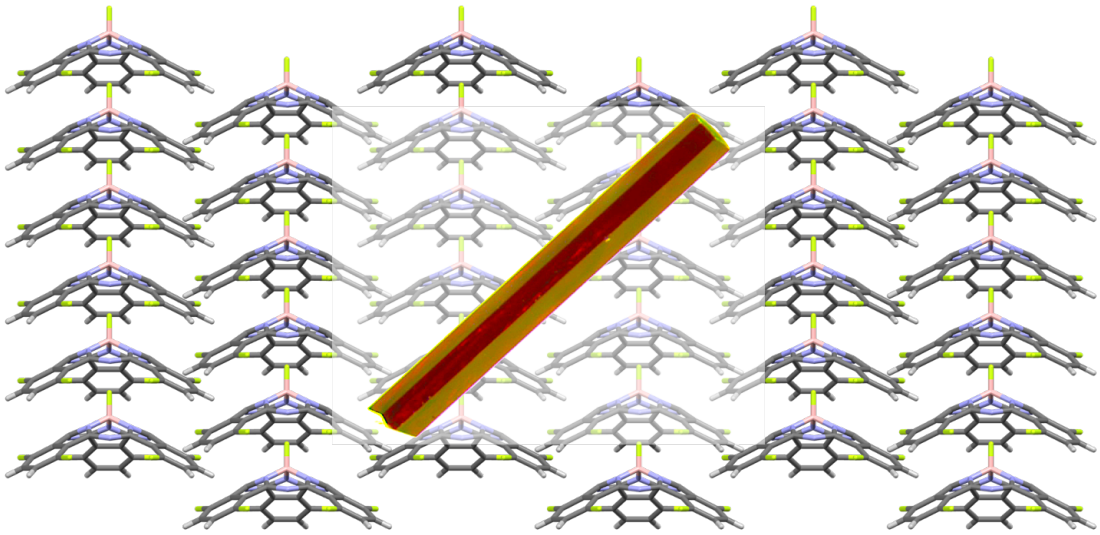
© The Chemical Society of Japan

Exciton-driven Bulk Photovoltaic Effect in Polar Organic Crystals with Subphthalocyanines

([1]*Ceter for Emergent Matter Science, RIKEN*) ○Daigo Miyajima[1]

Keywords: Bulk Photovoltaic Effect; Exciton; Charge Transfer; Shift Current; Subphthalocyanine

Polar materials attract wide research interest due to their unique properties, such as ferroelectricity and the bulk photovoltaic effect (BPVE)[1)], which are not accessible with nonpolar materials. However, in general, rationally designing polar materials is difficult because nonpolar materials are more favorable in terms of dipole-dipole interactions. Recently, we reported a rational strategy to form polar assemblies with bowl-shaped π-conjugated molecules and a molecular design principle for this strategy[2)]. Based on this design principle, we successfully developed more than 12 polar crystals. Furthermore, we unveiled that the BPVE observed in these polar assemblies is generated in the shift current mechanism. This presentation will overview the design principle and discuss the relationship between excitation and photocurrent generation[3)].



1) C. Zhang *et al*., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 3326. 2) C. Zhang *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 3261. 3) B. Dhara, *et al*, *to be submitted*.

© The Chemical Society of Japan

Spin-correlated luminescence of radical-based molecular materials

([1]*Institute for Molecular Science*, [2]*JST-PRESTO*) ○Tetsuro Kusamoto[1,2]
Keywords: Radicals; Luminescence; Spin; Magnetic field effect

Stable organic radicals possess open-shell electronic states and exhibit vivid physical properties such as electrical conductivity and magnetism attributed to unpaired electrons. Their luminescence properties, however, have poorly been examined; they have long been considered as non-emissive or light-sensitive species. Recent developments of luminescent stable radicals have revealed their unique emission characteristics based on the doublet states, such as efficient generation of bright exciton in electroluminescent devices and the absence of heavy atom effect. Our group has developed photostable luminescent radicals with pyridyl groups within the triarylmethyl radical skeleton, such as PyBTM (Figure 1a).[1,2] The luminescence properties of PyBTM can be modulated by coordination to metal ions; for example, the photoluminescence quantum yield and emission wavelength increased upon coordination to Au^{I}.[3]

An important issue that remains to be explored in radicals is to develop photofunctions based on the interplay between spin and luminescence; such functions would be difficult (or impossible) to achieve with conventional closed-shell molecules. Our recent studies on luminescent radicals have revealed that aggregated radicals can exhibit magnetic-field-controlled luminescence (magnetoluminescence, MagLum), where the spin states correlate strongly with the emission dynamics. Here I would like to present radical-based materials showing MagLum.

MagLum of radicals doped into host molecular crystals: We investigated the emission properties of PyBTM doped into host molecular crystals.[4] The 0.05 wt%-doped crystals displayed luminescence attributed to a radical monomer with a room-temperature emission quantum yield of 89%, which is exceptionally high among organic radicals. A new broad emission band assignable to an excimer emerged at a longer wavelength region in the emission spectra with increasing doping concentration. The 10 wt%-doped crystals displayed both PyBTM monomer-like and excimer-like emission bands. The intensity ratio

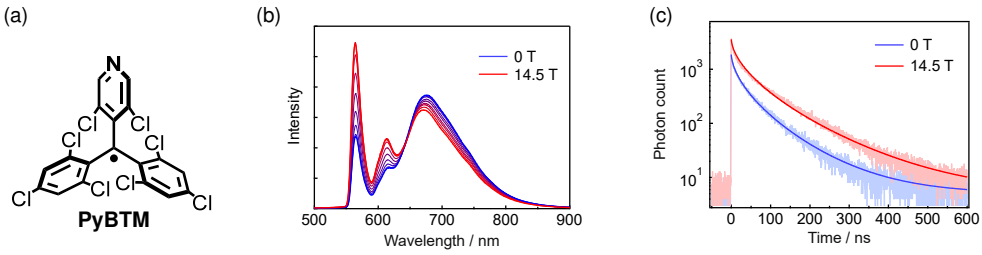


Figure 1. (a) Chemical structure of PyBTM. (b,c) Magnetic field dependence of emission spectra (b) and emission decay profiles (c) of 10 wt%-doped crystals at 4.2 K. Blue and red curves in (c) are simulated ones.

© The Chemical Society of Japan

of the two bands changed drastically by applying a magnetic field of up to 18 T at 4.2 K (Figure 1b). This is the first observation of MagLum in organic radicals. Detailed investigations on time-resolved emission and quantum mechanical simulations (Figure 1c) allowed us to establish a plausible mechanism for the MagLum, where the magnetic field dominantly affects the spin sublevel population of radical dimers in the ground states.[5] MagLum could also be observed in the other radical or radical-Zn complex doping systems,[6,7] suggesting the generality of magnetic field effects on the luminescence of radicals. These studies show that the spin degree of freedom in the ground state can be a key to achieving spin-correlated photofunctions.

MagLum of radical-based 1D and 2D coordination polymers: Combination of bisPyTM or trisPyM and $Zn(hfac)_2$ resulted in open-shell 1D or 2D coordination polymers (CPs) demonstrating MagLum (Figure 2a).[8] While solid-state emissions of bisPyTM and trisPyM were not affected significantly by the external magnetic field at 4.2 K, those of the CPs were greatly modulated (Figure 2b). Reducing magnetic interactions between the radicals by forming CP structures was suggested to enable MagLum. Because CPs have advantages in molecular designability and property tunability, including inter-/intramolecular electronic and magnetic interactions, over randomly dispersed doping systems, the methodology developed here would contribute to developing spin-luminescence correlated phenomena.

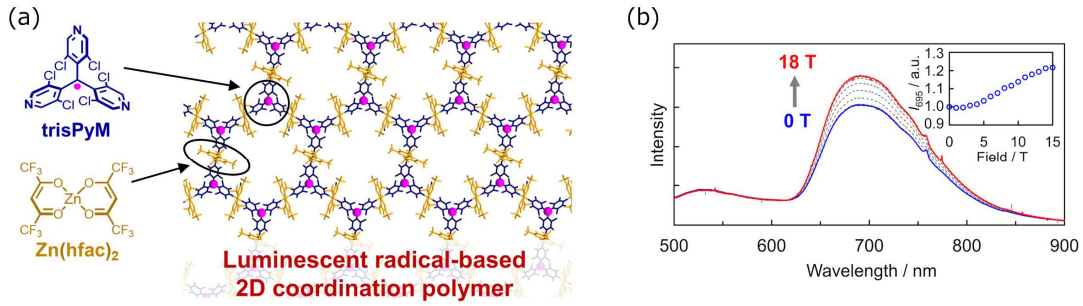


Figure 2. (a) Crystal structure of a trisPyM-based 2D CP and chemical structures of component molecules. (b) Magnetic field dependence of emission spectra of the 2D CP at 4.2 K.

References

1. Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2014, **53**, 11845–11848.
2. T. Kusamoto and S. Kimura, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 1445–1459.
3. Y. Hattori, T. Kusamoto and H. Nishihara, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2015, **54**, 3731–3734.
4. S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki and H. Nishihara, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2018, **57**, 12711–12715.
5. S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 2025–2029.
6. S. Kimura, S. Kimura, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 11195–11198.
7. R. Matsuoka, S. Kimura and T. Kusamoto, *ChemPhotoChem*, 2021, **5**, 669–673.
8. S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara and T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 5610–5615.

© The Chemical Society of Japan

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

[C1311-2am] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Aiko Fukazawa, Hisako Hashimoto, Shigeyuki Masaoka, Shintaro Ida, Takahiko Kojima

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2am-01] A new strategy for gas purification using Ni/PoxIm complexes or frustrated Lewis pairs

○Yoichi Hoshimoto[1] (1. Faculty of Engineering, Osaka University)

9:00 AM - 9:20 AM

[C1311-2am-02] Biomimetic Metal-Oxygen Intermediates in Dioxygen Activation and Formation Chemistry

○Wonwoo Nam[1] (1. Ewha Womans University)

9:20 AM - 9:50 AM

[C1311-2am-03] Bond cleavage and catalysis based on nucleophilic activation via metal → Z-type ligand interaction

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

9:50 AM - 10:10 AM

[C1311-2am-04] Catalytic Reduction of CO2 based on molecular Fe, Co and Cu complexes

○TAI CHU LAU[1] (1. City University of Hong Kong)

10:20 AM - 10:50 AM

[C1311-2am-05] Electrosynthesis-coupled CO_2 reduction and hydrogen evolution reactions

○Jianlin Shi[1] (1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

10:50 AM - 11:20 AM

[C1311-2am-06] Exploring spin functions in metal– organic frameworks

○Nobuhiro Yanai[1] (1. Kyushu University)

11:20 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

A New Strategy for Gas Purification using Ni/PoxIm Complexes or Frustrated Lewis Pairs

(*Faculty of Engineering, Osaka University*) ○Yoichi Hoshimoto

Keywords: Hydrogen; Frustrated Lewis Pairs; Triarylboranes; *N*-Heterocyclic Carbenes; Nickel

Gas separation/purification processes are especially important in the modern/future industries, and thus the development of environmentally harmless and efficient separation/purification procedures have been continuously awaited. Herein we report a nickel complex bearing *N*-phosphine-oxide-substituted imidazolylidenes, which can be applied for the reversible, reusable, and pressure-swing CO chemisorption at room temperature.[1] We also report the triarylborane-catalyzed hydrogenation of heteroaromatic compounds under the crude H_2 atmosphere including even excess CO and CO_2, i.e. the direct separation and simultaneous storage of H_2 from crude H_2 to liquid organic hydrogen carriers have been achieved (Figure 1).[2]

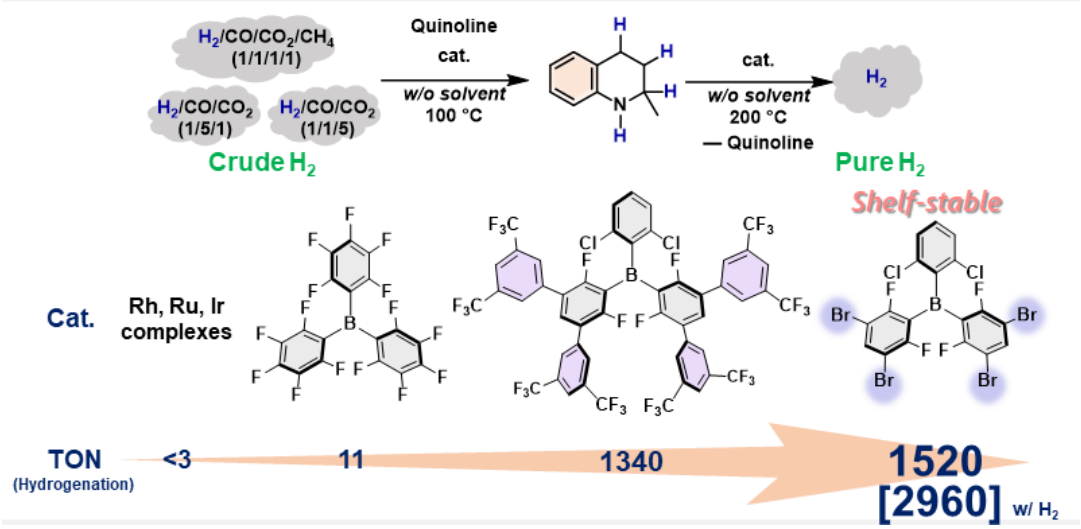


Figure 1. Molecular-based catalysis for H_2 purification beyond well-established H_2 storage.

1) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc*. **2022**, *144*, 8818. 2) T. Hashimoto, T. Asada, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, *Sci. Adv*. **2022**, *8*, eade0189.

© The Chemical Society of Japan

Biomimetic Metal-Oxygen Intermediates in Dioxygen Activation and Formation Chemistry

(*[1]Department of Chemistry and Nano Science, Ewha Womans University*) ○Wonwoo Nam[1]
Keywords: Biomimetic Chemistry; Nonheme Iron Enzymes; Dioxygen Activation; Dioxygen Formation; Reactive Intermediates

Dioxygen is essential in life processes, and enzymes activate dioxygen to carry out a variety of biological reactions. One primary goal in biomimetic research is to elucidate structures of reactive intermediates and mechanistic details of dioxygen activation and oxygenation reactions occurring at the active sites of enzymes, by utilizing synthetic metal-oxygen complexes. A growing class of metal-oxygen complexes, such as metal–superoxo, –peroxo, –hydroperoxo, and –oxo species, have been isolated, characterized spectroscopically, and investigated in various oxygenation reactions. During the past decade, we have been studying the chemical and physical properties of various reactive intermediates in oxygenation reactions, such as high-valent iron(IV)- and manganes(V)-oxo complexes of heme and non-heme ligands in oxo-transfer and C-H activation reactions, non-heme metal-peroxo complexes in nucleophilic reactions, and non-heme metal-superoxo complexes in electrophilic reactions. The effects of supporting and axial ligands on structural and spectroscopic properties and reactivities of metal-oxygen adducts have been extensively investigated as well. In this presentation, I will present our recent results on the synthesis and structural and spectroscopic characterization of mononuclear nonheme metal-dioxygen intermediates as well as their reactivities in electrophilic and nucleophilic oxidation reactions.

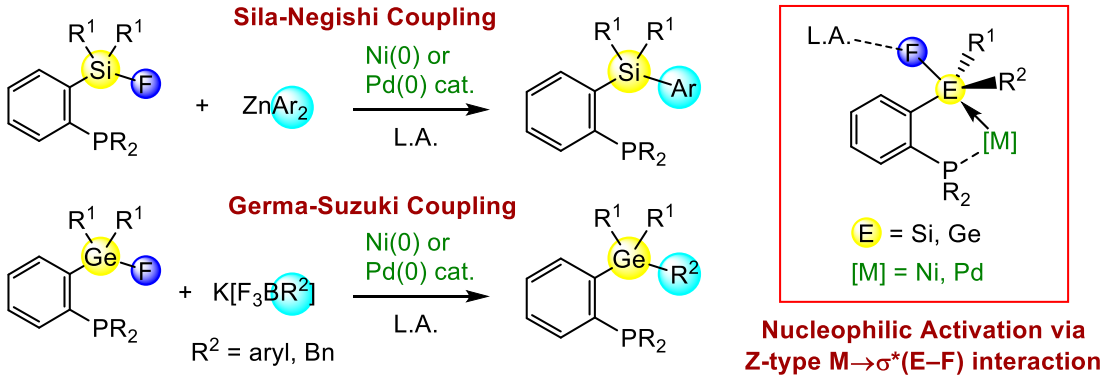
© The Chemical Society of Japan

Bond Cleavage and Catalysis Based on Nucleophilic Activation via Metal → Z-type Ligand Interaction

([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Hajime Kameo[1]

Keywords: Bond Activation; Z-type Ligands; Fluorosilanes; Coupling Reactions; Palladium Complexes

Lewis acidic (LA) ligands have attracted great interest over the last decade thanks to their unique properties. One of the most notable features is their ability to function as σ-electron acceptor (Z-type) ligands for transition metals (TMs). The presence of LA moiety around a TM strongly influences the reactivity of the TM complex and allows unconventional metal-ligand cooperation, leading to versatile applications in catalysis. In addition, the Z-type ligand itself has an interesting electronic state on account of the nucleophilic activation via σ-donation from TM. We recently developed the first cross-coupling reactions of the fluoro-silanes and -germanes as coupling partners.[1,2] The coordination of the fluoro-silanes and -germanes with the TM as Z-type ligands presents a new approach to bond activation. In this case, the TM acts as a Lewis base and efficiently weakens the Si–F and Ge–F bonds via TM→σ*(E–F) interactions (E = Si and Ge). The synergistic action of an external LA allows for the cleavage of strong Si–F and Ge–F bonds. This could be employed in the Si–C and Ge–C cross-coupling reactions of fluoro-silanes and -germanes.



1) H. Kameo, H. Yamamoto, K. Ikeda, T. Isasa, S. Sakaki, H. Matsuzaka, Y. García-Rodeja, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14039.

2) Kameo, H.; Mushiake, A.; Isasa, T.; Matsuzaka, H.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5004..

© The Chemical Society of Japan

Catalytic CO_2 reduction based on molecular Fe, Co and Cu complexes

(*[1]Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon Tong, Hong Kong, China*) ○ Tai-Chu Lau[1]

Keywords: CO_2 reduction; Metal Complexes; Electrocatalysis; Photocatalysis

The search for green and economical renewable energy sources is one of the most important challenges facing scientists in the 21st century. One of the most promising sources of carbon neutral and renewable energy comes from the reduction of CO_2 to generate various fuels, including CO, methanol or light hydrocarbons. Since CO_2 is a stable molecule, in order for this process to occur at reasonable rates with low over-potentials, an efficient catalyst is required. Ideally, the energy required for CO_2 reduction should be obtained from solar energy, since more solar energy strikes the earth in one hour than can be consumed by the whole planet in one year. Sunlight can also be first converted to electricity in photovoltaic cells, which can then be used for electrocatalytic CO_2 reduction in the presence of a catalyst.

In this presentation, we will describe our work on the design of highly active and robust homogeneous CO_2 reduction catalysts based on molecular transition metal complexes. In order to be economically viable, the complexes should be made from earth-abundant metals, such as Mn, Fe, Co, Ni and Cu. We are interested in molecular catalysts because their structures are more well-defined and in general they have higher catalytic activity which can be readily tuned by systematic variation of the ligands.

[1] L. Chen, Z. Guo, X. G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabehere-Mallart, K. C. Lau, T. C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918-10921.

[2] Z. Guo, S. Cheng, C. Cometto, E. Anxolabehere-Mallart, S. M. Ng, C. C. Ko, G. Liu, L. Chen, M. Robert, T. C. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9413-9416.

[3] Z. Guo, F. Yu, Y. Yang, C. F. Leung, S. M. Ng, C. C. Ko, C. Cometto, T. C. Lau, M. Robert, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4009-4013.

[4] M. Wang, L. Chen, T. C. Lau, M. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7769-7773.

[5] C. Cometto, R. Kuriki, L. Chen, K. Maeda, T. C. Lau, O. Ishitani, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7437-7440.

© The Chemical Society of Japan

Compounds Electrosynthesis-coupled CO_2 Reduction and Hydrogen Evolution Reactions

([1]*G Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences*) ○Jianlin Shi [1]
Keywords: *Electrosynthesis, CO_2 reduction, hydrogen evolution*

The ever-increasing energy consumption and environment protection demands more and more clean energy supply, and the hydrogen energy instead of traditional fossil energy is currently one of the most promising ways for the clean energy generations. The electrochemical water splitting is one of the most important avenues of high-purity hydrogen productions, which, unfortunately, suffers from the over-high electricity consumption at the anode for oxygen evolution of low value. This presentation demonstrates that the small organic molecule oxidations substituting for the conventional water oxidation at the anode, in coupling with the cathode hydrogen production from water reduction, is currently the most attractive and effective way of greatly reducing the energy consumption of hydrogen production, and moreover, the production of valuable chemicals instead of oxygen. The small organic molecules candidates could be the alcohols, aldehyde, and so on.

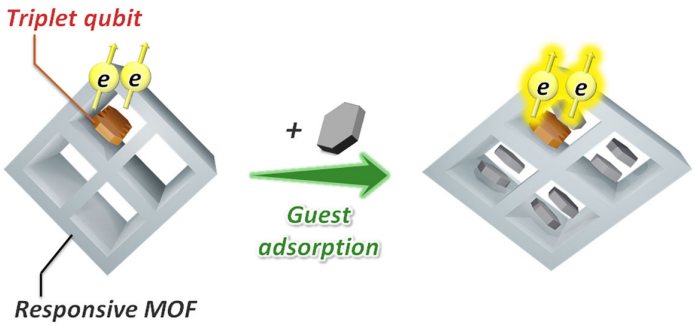
© The Chemical Society of Japan

Exploring spin functions in metal–organic frameworks

(*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Nobuhiro Yanai
Keywords: Spin Functions, Metal-Organic Frameworks, Quantum Sensing

The second quantum revolution is underway and quantum technologies such as quantum computers and quantum sensing are attracting increasing attention. Molecular materials have great potential as quantum materials due to their high structural uniformity, controllability, and variety.[1)] Among them, we have focused on the use of photo-excited triplets as a spin source. Photo-excited triplets show high electron spin polarization even at room temperature, and have a relatively long electron polarization lifetime of about microseconds. To control the assembly structure of the excited triplet and to make it responsive to external stimuli, we used metal–organic frameworks (MOFs) as a platform. Triplet chromophores were introduced into the nanopores of MOFs as guest molecules or densely arranged in the MOF structures as ligands.

In this talk, I will present our recent studies on the creation of spin functions by such complexation of triplets and MOFs. For example, we propose a new quantum sensor design in which the coherence time changes in response to a variety of analytes at room temperature. We introduced the photoexcited triplet to a MOF that can flexibly change its pore structure in response to guest adsorption. By changing the local molecular density around the triplet qubits by adsorption of a specific analyte, the mobility of the triplet qubit can be changed, and the coherence time can be made responsive.[2)] Furthermore, we have succeeded in transferring the polarization from the electron spins of the triplet to the nuclear spins of the MOFs and guest molecules.[3,4)] This is expected to lead to increased sensitivity in NMR and MRI of diverse biomolecules including drugs and cancer probes.



Modification of the chromophore units with metal coordination sites such as carboxylates or pyridines allows them to be densely arranged in MOFs. By photoexcitation of such MOFs, not only polarized triplet electron spins but also ultra-long-lived polarized radical electron spins have been successfully generated. Furthermore, we have succeeded in efficiently generating triplet pairs in the quintet state by inducing singlet fission in MOFs.

1) M. R. Wasielewski et al., *Nat. Rev. Chem.*, **2020**, *4*, 490-504.
2) A. Yamauchi et al., *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-4hnsj.
3) S. Fujiwara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 15606-15610.
4) S. Fujiwara et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202115792.

© The Chemical Society of Japan

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

[C1311-2pm] Asian International Symposium - Inorganic Chemistry / Coordination Chemistry and Organometallic Chemistry -

Chair, Symposium organizer: Hisashi Shimakoshi, Jumpei Ueda, Ryotaro Matsuda, Teppei Yamada, Yoshiaki Nishibayashi, Yuichi Negishi

Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-2pm-01] Microenvironment Modulation in Metal-Organic Framework-Based Catalysis

○Hai-Long Jiang[1] (1. University of Science and Technology of China)

1:00 PM - 1:30 PM

[C1311-2pm-02] Highly Selective and Efficient Uranium Extraction from (Sea)Water by Porous Materials: Clean Energy and Safe Drinking Water

○SUJIT GHOSH[1] (1. IISER Pune, India)

1:30 PM - 2:00 PM

[C1311-2pm-03] Supramolecular framework catalyst: New strategy for small/organic molecule transformations

○Mio Kondo[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

2:00 PM - 2:20 PM

[C1311-2pm-04] Catalytic application of atomically precise metal nanoclusters

○YAN ZHU[1] (1. Nanjing University)

2:30 PM - 3:00 PM

[C1311-2pm-05] Exploring New Compounds from Oxides to Organic-Inorganic Hybrids

○Takafumi Yamamoto[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

3:00 PM - 3:20 PM

[C1311-2pm-06] Structural Chemistry and Photofunctions of Multinuclear Complexes of Typical Elements

○Toshikazu Ono[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Kyushu University, 2. Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University)

3:20 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

Microenvironment Modulation in Metal-Organic Framework-Based Catalysis

(*Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, PR China*) ○Hai-Long Jiang (江海龙)

Keywords: metal-organic frameworks; heterogeneous catalysis; microenvironment modulation

The fine design and regulation of catalysts play critical roles in the development of catalysis. The microenvironment, which gives rise to unique spatial structures and electronic properties around catalytic sites, has been proven to dramatically regulate catalytic behavior in enzymes and homogeneous catalysis. However, understanding the microenvironment modulation (MEM) of catalytic sites remains challenging and very limited in heterogeneous catalysis mainly due to the lack of structural precision and/or tailorability of traditional solid catalysts. Among diverse materials, metal–organic frameworks (MOFs), a class of porous crystalline solids, have been intensively studied as heterogeneous catalysts in recent years. The atomically precise and well tunable structures of MOFs make them an ideal platform for rationally regulating the microenvironment surrounding catalytic sites. Accordingly, their well-defined structures hold great promise for elucidating how the microenvironment modulation affects the resulting catalytic performance. In this talk, I will present our recent research results in the enhanced catalysis over MOF-based materials via microenvironment modulation.

1) H.-L. Jiang, D. Mei, C. Zhong, et al. Nat. Catal. 2021, 4, 719.
2) J.-D. Xiao, H.-L. Jiang, Acc. Chem. Res. 2019, 52, 356-366.
3) L. Jiao, J. Wang, H.-L. Jiang, Acc. Mater. Res. 2021, 2: 327-339.
4) L. Li, Z. Li, W. Yang, Y. Huang, G. Huang, Q. Guan, Y. Dong, J. Lu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, Chem 2021, 7, 686-698.
5) L. Li, Y. Li, L. Jiao, X. Liu, Z. Ma, Y.-J. Zeng, X. Zheng, H.-L. Jiang, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 17075-17085.

© The Chemical Society of Japan

Highly Selective and Efficient Uranium Extraction from (Sea)Water by Porous Materials: Clean Energy and Safe Drinking Water

Prof. Sujit K. Ghosh
Department of Chemistry, IISER Pune, Pashan, Pune-411008, India.
E-mail: sghosh@iiserpune.ac.in
Webpage: https://skg-lab.acads.iiserpune.ac.in/

Recently, uranium extraction from seawater (UES) is considered one of the seven chemical separations, which have the potential to change the world, due it's huge potential as carbon free clean nuclear energy. However, UES is extremely challenging due to its ultra-low concentration (~3.3 ppb). On the other hand, Uranium (U) contamination of groundwater is another major concern due to its toxic nature. I will discuss about highly selective and efficient Uranium extraction from natural seawater and ground water by a functional metal-organic framework (MOF) for potential applications of Uranium as renewable, clean and green energy source and for safe drinking water.

© The Chemical Society of Japan

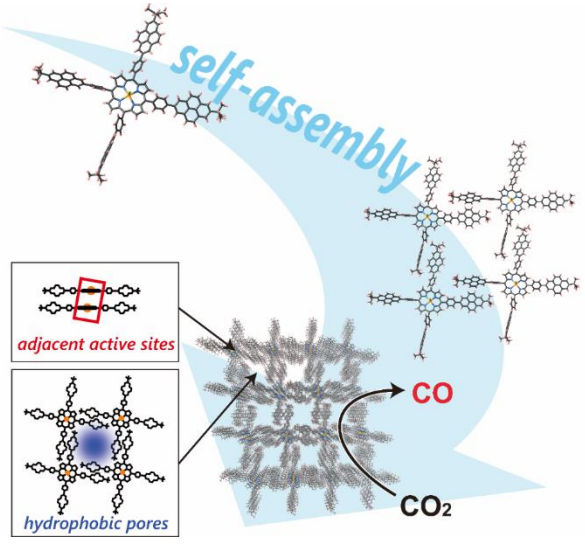
Supramolecular Framework Catalyst: New Strategy for Small/Organic Molecule Transformations

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) ○Mio Kondo[1,2]

Keywords: Framework Catalyst; Small Molecule Transformation; CO_2 Reduction; Electrochemistry; Photochemistry

Development of catalysts for small-molecule transformation reactions has drawn tremendous attention recently as one of solution to energy and environmental problems. In particular, the catalysts that can produce sustainable fuels and chemicals from abundant sources are highly desirable. In nature, small molecular transformations are efficiently promoted by catalytic systems in which a catalytic center and surrounding reaction field are synergistically integrated. Therefore, the construction of reaction field suitable for the catalysis is expected to be essential to drive small molecule transformations efficiently in artificial catalytic systems. In this study, we aimed to construct novel catalytic systems for small molecule transformations by controlling reaction fields surrounding catalytic centers.

We recently introduced the concept of supramolecular framework catalyst, which are constructed by the self-assembly of discrete catalyst modules bearing catalytic site and intermolecular interaction sites via noncovalent interactions, as a novel strategy for controlling the reactions field surrounding catalytic centers. By using this concept, we have developed a novel supramolecular framework catalyst which possesses (a) catalytic center, (b) capturing sites for CO_2, and (c) accumulation sites for CO_2. As a result, CO_2 reduction reaction selectively promoted even in aqueous solutions.[1] We also revealed that the obtained material can function as a highly active catalyst for visible-light-driven CO_2 reduction.[2] The catalytic activity of our system for CO_2 to CO conversion was the highest among the relevant catalytic systems. The performance of our system is also excellent in terms of the appar-ent quantum yield for CO production (AQY_{CO}) and robustness. More recently, we have succeeded in the development of a supramolecular framework catalyst which can catalyze organic molecule transformations.



1) M. Tasaki, Y. Okabe, H. Iwami, C. Akatsuka, K. Kosugi, K. Negita, S. Kusaka, R. Matsuda, M. Kondo, S. Masaoka, *Small*, **2021**, 2006150. 2) K. Kosugi, C. Akatsuka, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *submitted*.

© The Chemical Society of Japan

Catalytic application of atomically precise metal nanoclusters

([1]*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University*) ○Yan Zhu[1]
Keywords: *Cluster*; Activity; Catalysis; CO_2

Atomically monodisperse M_n nanoclusters are ideally composed of an *exact* number of metal atoms, e.g., *n* ranging from a dozen to hundreds (equivalent diameter from subnanometer to about 3 nm). These nanoclusters are unique and vastly different from their larger counterparts — metal nanocrystals (typically 3-100 nm). Small M_n nanoclusters (e.g., $n < 100$) behave like molecules and exhibit strong quantum confinement effects; relatively larger ones ($100 < n < 1000$) exhibit intermediate properties between molecular behavior and metallic properties. Overall, the *non-metallic* behavior of M_n in both size regimes is particularly important for nanocatalysis. More importantly, on the basis of their atom packing structures and unique electronic properties, these M_n nanoclusters will permit a precise correlation of particle structure with catalytic properties and also allow for identification of catalytically active sites on the metal nanoparticle. This has long been the number one important task in nanocatalysis. In this report, I will put particular emphasis on chemical fixation of CO_2 into organic molecules, such as alkyne, epoxide and amine, over metal cluster catalysts, and will also provide the perspectives on some issues for catalytic conversion of CO_2 over atomically precise metal clusters in future catalysis research.

© The Chemical Society of Japan

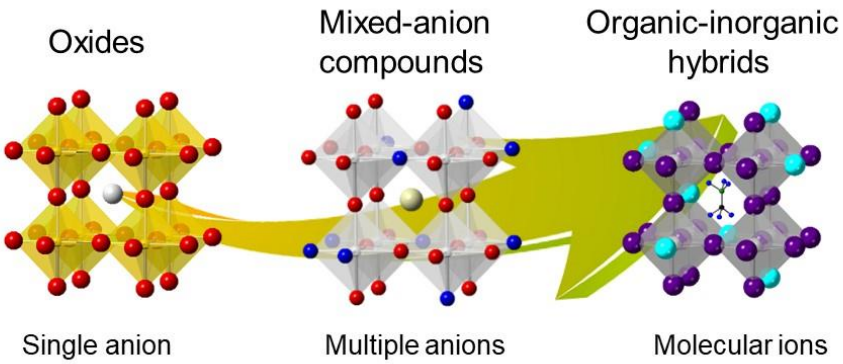
Exploring New Compounds from Oxides to Organic-Inorganic Hybrids

(*Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology*) ○Takafumi Yamamoto

Keywords: *Oxide; Organic-Inorganic halide; Perovskite*

Oxide ceramics have a long time been studied in solid-state chemistry field due to their accessibility, stability, functionality, and so on. Chemists usually substitute metal ions for oxides in order to explore new compounds or tune their properties. Recently, mixed-anion or multiple-anion chemistry[1] has attracted attention due to their flexibility in composition, structures, and properties compared to single-anion chemistry. Furthermore, organic-inorganic hybrid halide perovskites, which contain molecular ions, have attracted considerable attention for photovoltaic materials due to their optical properties, low–cost fabrication, and long carrier lifetimes. When one compares molecular ions and elemental ions, molecular ions have numerous varieties of composition and much size flexibility. Furthermore, molecular ions have unique shapes away from spheres. Thus, the incorporation of molecular ions into ceramics would provide further diversity in conventional solid-state chemistry.

In this presentation, I would like to introduce my recent works for exploring new compounds. I have recently synthesized new oxyhydrides[2] and oxynitrides[3] by using a high-pressure method or topochemical reaction. I will also introduce my recent contribution to organic-inorganic hybrid compounds containing thiocyanate ions (SCN^-).[4]



1) a) H. Kageyama et al. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 772. b) J. K. Harada et al. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805295. c) K. Maeda et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 26. 2) a) T. Yamamoto et al. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1217. b) T. Yamamoto et al. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1566-1574. c) K. Miyazaki et al. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 15751. 3) T. Yamamoto et al. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5923. 4) a) T. Yamamoto et al. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17379. b) T. Ohmi et al. *CrystEngComm* **2022**, *24*, 5434.

© The Chemical Society of Japan

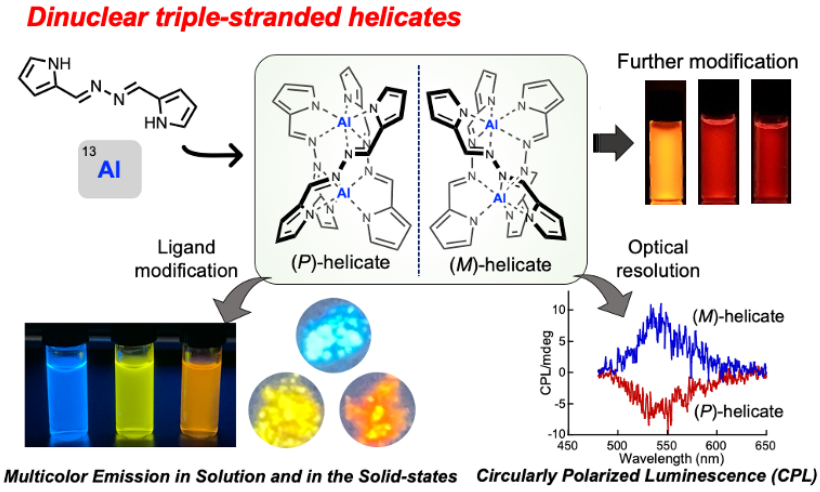
Structural Chemistry and Photofunctions of Multinuclear Complexes of Typical Elements

([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University*) ○Toshikazu Ono[1,2]

Keywords: Boron Complexes; Aluminum Complexes; Chirality; Multicolor Luminescence; Circularly Polarized Luminescence

In the research of functional dyes, materials showing strong fluorescence properties in solution or in the solid-states, especially those showing two types of left- and right-handed circularly polarized luminescence (CPL) are attracting much attention. Chiral luminescent materials based on binaphthyl, helicene, cyclophane, cyclic structures, metal complexes, and molecular assemblies have been reported as CPL materials. Among these, metal complexes are a suitable platform for the development of CPL materials because they form a variety of chiral structures depending on the coordination form between the ligand and the metal ion. However, the ease of the complex formation is a trade-off with stability, so that even if chiral complexes are obtained, racemization can lead to loss of CPL activity. Metal complexes that combine chiral stability and strong luminescence have been studied intensively in recent years. Against this background, we present here the development of functional dyes based on multinuclear typical-element complexes, and their chiroptical properties.

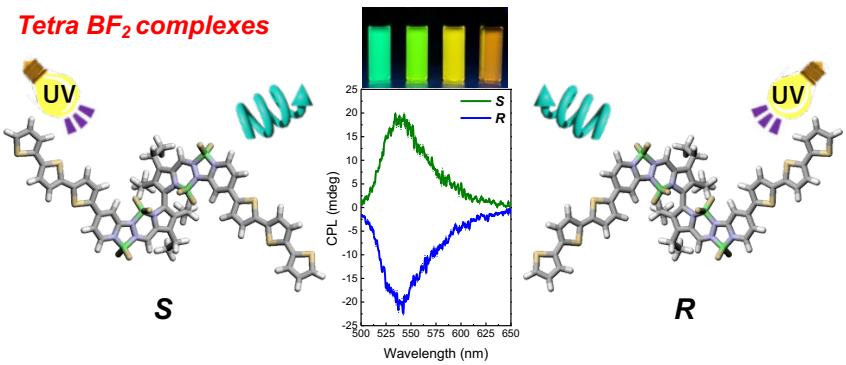
First, we hope to present the synthesis of dinuclear triple-stranded helicates composed of consisting of a ligand with two bidentate ligands and Al(III) ions (ALPHY).[1] These complexes were obtained as helical complexes by simply suspending a Schiff base composed of commercially available formyl pyrrole and hydrazine, aluminum chloride, and triethylamine as a base in toluene and refluxing. Depending on the substituents, the obtained complexes emit blue, yellow, and orange in solution and in the solid -states, and their absorption and emission colors correlate with the conjugation of the ligands and the twist angles. In other words, the aluminum metal ion was not involved in absorption or luminescence but showed a role as a



© The Chemical Society of Japan

binder to construct the helical structure. Notably, the absorption and emission spectra showed a large Stokes shift with almost no overlap, suggesting that the complex exhibited a large structural relaxation in the excited state. Since the resulting complexes were suggested to be racemic by single crystal X-ray structure analysis, chiral column chromatography was used for optical resolution into right-handed (*P*-form) and left-handed (*M*-form) complexes. CPL measurements of each enantiomer revealed that the complexes are chiral luminescent materials with corresponding multi-colored CPLs in solution and in the solid-states. The obtained complexes are so stable that they do not decompose or racemize in heated toluene or DMSO, which was attributed to the chelating effect between aluminum ions and multidentate ligands as well as to the sterically surrounded structure of the aluminum ions by the ligands. It is also clear that such helical complexes can be synthesized with Ga(III) and In(III) ions. [2] Heteroleptic complexes have also been synthesized by mixing ligands.[3]

Then, we hope to present the synthesis of tetra BF_2 complexes consisting of four bidentate ligands with 2,2'-bipyrrole skeletons (BOPPY-dimer).[4, 5] They can be synthesized from the corresponding Schiff base ligands, resulting in a series of materials that exhibit a variety of emission colors, high quantum yields, and large Stokes shifts. Single crystal X-ray structure analysis and computer calculations revealed that all the complexes exhibit flag-hinge structures and are excellent dyes with up to 100% fluorescence quantum yields, depending on the molecular structure. In particular, the introduction of axial chirality at the 2,2'-bipyrrole moiety of the complexes allowed them to develop CPL properties by optical resolution into *R* and *S* isomers. Furthermore, the use of bromine-containing compounds as precursors enabled Suzuki-Miyaura coupling with various borate esters and the synthesis of a variety of derivatives.[6] As a result, in addition to the luminescence color change, we were able to demonstrate the designability of CPL materials with a high dissymmetry factor (g) up to the order of 10^{-2}. In this presentation, we will present the synthesis and functions of functional complex dyes based on these steric structural designs.



1) T. Ono and K. Ishihama et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2614. 2) K. Ishihama, T. Ono et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2021**, *94*, 616. 3) Y. Konishi and T. Ono et al., *in preparation*. 4) L. Cui, H. Shinjo and T. Ono et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204358. 5) L. Cui and T. Ono et al., *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 18152. 6) L. Cui and T. Ono et al., *J. Mater. Chem. C.* **2023**, *in press.*

© The Chemical Society of Japan

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

[C1311-4am] Asian International Symposium - Photochemistry -

Chair, Symposium organizer: Kiyoshi Miyata, Nobuhiro Yanai

Sat. Mar 25, 2023 9:00 AM - 11:40 AM C1311 (1311, Bldg. 13 [1F] + Zoom)

[C1311-4am-01] Versatile Post-nanoencapsulation Strategy for the Preparation of Robust and Extremely Uniform TTA-UC Nanocapsules

○Jaehyuk Kim[1] (1. Pusan National University)

9:05 AM - 9:35 AM

[C1311-4am-02] Lasing &spin-orbit coupled polariton condensates in lead halide perovskite microcavities

○Yongping Fu[1] (1. Peking University)

9:35 AM - 10:05 AM

[C1311-4am-03] Single-molecule study of plasmon-induced chemical reactions of O_2 using photon STM

○Emiko Kazuma[1,2] (1. The University of Tokyo, 2. RIKEN)

10:05 AM - 10:25 AM

[C1311-4am-04] Energy transfer between Singlet, triplet and doublet

○Feng Li[1] (1. Jilin University)

10:25 AM - 10:55 AM

[C1311-4am-05] Delayed Fluorescence from Energetically Inverted Singlet and Triplet Excited States

○Naoya Aizawa[1] (1. Osaka University)

10:55 AM - 11:15 AM

[C1311-4am-06] Highly Efficient invisible electroluminescence from organic light-emitting diodes

○Hajime Nakanotani[1] (1. Kyushu University)

11:15 AM - 11:35 AM

©The Chemical Society of Japan

Versatile Post-nanoencapsulation Strategy for the Preparation of Robust and Extremely Uniform TTA-UC Nanocapsules

(Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University) ○ Jaehyuk Kim

Keywords: Upconversion; Nanocapsule; Post-encapsulation; Hollow mesoporous silica; Triplet-fusion

Upconversion (UC) refers to a photon-frequency amplification process in which the energy absorbed by UC media from two or more incident photons is combined and one photon with higher energy is subsequently emitted, resulting in an anti-Stokes shift. In this presentation, some introductory stories about TTA-UC including basics of the photon energy, mechanisms involved in TTA-UC, achievement and limitation of previous researches will be given first. Then the latest development in our lab – novel vehicle for UC-oil laden hollow mesoporous silica and its biophotonic applications – will be introduced. The details are as bellows:

A recyclable, aqueous-phase functioning, and biocompatible photon upconverting system is developed. Hollow mesoporous silica microcapsules (HMSMs) with ordered radial mesochannels were employed, for the first time, as vehicles for the post-encapsulation of oil-phase triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC), capable of homogeneous suspension in water. In-depth characterization of such upconverting oil-laden HMSMs (UC-HMSMs) showed that the mesoporous silica shells reversibly stabilized the encapsulated UC oil in water to allow efficient upconverted emission, even under aerated conditions. In addition, due to the lipophilic nature of the encapsulated UC oil, UC-HMSMs were found to be actively bound on the surface of human mesenchymal stem cells (hMSCs) without significant cytotoxicity, providing a new concept for integrating TTA-UC and stem-cell therapy. These findings reveal the great promise of UC-HMSMs to serve as ideal vehicles not only for ultralow-power in vivo imaging but also for stem cell labeling to facilitate the tracking of tumor cells in animal models.

© The Chemical Society of Japan

Lasing & spin-orbit coupled polariton condensates in lead halide perovskite microcavities

Spin-orbit coupling (SOC) is responsible for a range of spintronic and topological processes in condensed matter. Here, we show photonic analogs of SOCs in exciton-polaritons and their condensates in microcavities composed of birefringent lead halide perovskite single crystals. The presence of crystalline anisotropy coupled with splitting in the optical cavity of the transverse electric and transverse magnetic modes gives rise to a non-Abelian gauge field, which can be described by the Rashba-Dresselhaus Hamiltonian near the degenerate points of the two polarization modes. With increasing density, the exciton-polaritons with pseudospin textures undergo phase transitions to competing condensates with orthogonal polarizations. Unlike their pure photonic counterparts, these exciton-polaritons and condensates inherit nonlinearity from their excitonic components and may serve as quantum simulators of many-body SOC processes.

© The Chemical Society of Japan

Single-molecule study of plasmon-induced chemical reactions of O_2 using photon STM

([1]*School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*SISL, RIKEN*) ○Emiko Kazuma[1,2]
Keywords: Plasmon chemistry; Single Molecule; STM; Oxygen; Metal surface

Chemical reactions induced by localized surface plasmons are attracting increased attention as novel photocatalytic reactions. Among many kinds of chemical reactions, the dissociation of O_2 molecules is an important initial step for plasmon-induced oxidation reactions. The mechanistic understanding of the dissociation of O_2 molecules is crucial not only for the precise control of oxidation reactions but also for the development of various heterogeneous oxidation catalysts. However, the reaction mechanism is still controversial because it is difficult to directly observe and analyze the chemical reactions in the plasmonic field strongly localized near the metal surface. To obtain mechanistic insights, we have developed an experimental method using a scanning tunneling microscope combined with light irradiation (photon STM) to investigate plasmon-induced chemical reactions at a single molecule level.[1]

O_2 molecules chemisorbed on Ag(110) have two different adsorption orientations and electronic structures. We observed and analyzed the dissociation of a single O_2 molecule induced by the plasmon generated at the nanogap between a plasmonic gold STM tip and the sample, and distinguished the difference in the reaction efficiency between two types of O_2 on Ag(110) (Fig. 1).[2] A combination of quantitative analysis by the STM and DFT calculations revealed that the hot carriers generated through the decay of LSP are transferred to the antibonding orbitals of O_2 strongly hybridized with the metal states. Furthermore, it was revealed that the dominant pathway and the reaction yield are determined by the electronic structures formed by the molecule–metal chemical interaction. The detailed mechanism for the dissociation of O_2 through the excitation of molecular vibration (O-O stretching mode) has also been unveiled at the single-molecule level.[3,4] In addition to the dissociation reaction, molecular motions such as rotation and hopping were also observed, which is accessible by the transfer of plasmonic hot carriers to adsorbate states.

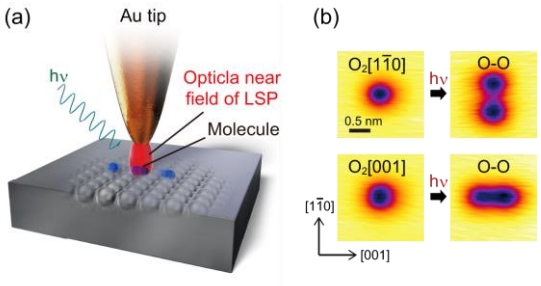


Figure 1 (a) Schematic illustration of the plasmon-induced catalytic reaction of a single O_2 molecule using the STM. (b) STM images of a $O_2[1\bar{1}0]$ and $O_2[001]$ molecule before and after the plasmon excitation by light irradiation.

1) E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim, *Science* **2018**, *360*,521. 2) E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M. Trenary, Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7960. 3) M. Lee, E. Kazuma, *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 9868. 4) M. Lee, E. Kazuma, *et al*, *Chem. Rec.* **2022**, e202200011 (1-12).

© The Chemical Society of Japan

Energy transfer between Singlet, triplet and doublet

Feng Li[a,*]
[a] State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Qianjin Avenue 2699, Changchun, 130012, P. R. China
[*]Corresponding author. Email: lifeng01@jlu.edu.cn

Förster-type and Dexter-type energy transfers between singlet, triplet and doublet excitons can effectively occur in principle. But there are almost no experimental results about the energy transfers due to the scarcity of stable luminescent radicals. Since we firstly reported the doublet electroluminescent in 2015, a number of stable luminescent radicals with high PLQEs have been developed. Using these radicals, we have studied the energy transfers between singlet, triplet and doublet excitons [1-3]. In this talk, I will show and discuss some experimental results about the energy transfers between singlet, triplet and doublet excitons.

[1] F. Li#, A.J. Gillett#, Q. Gu, J. Ding, Z. Chen, T.J.H. Hele, W.K. Myers, R.H. Friend*, E.W. Evans*, Singlet and triplet to doublet energy transfer: improving organic light-emitting diodes with radicals, Nature communications, 13 (2022) 2744.
[2] Y. Chen, L. Yang, Y. Huang, A. Obolda, A. Abdurahman, Z. Lu*, F. Li*, Highly Efficient Fluorescent Organic Light-Emitting Devices Using a Luminescent Radical as the Sensitizer, The journal of physical chemistry letters, 10 (2019) 48-51.
[3] J. Han, Y. Jiang, A. Obolda, P. Duan*, F. Li*, M. Liu*, Doublet-Triplet Energy Transfer-Dominated Photon Upconversion, The journal of physical chemistry letters, 8 (2017) 5865-5870.

© The Chemical Society of Japan

Delayed Fluorescence from Energetically Inverted Singlet and Triplet Excited States

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Naoya Aizawa

Keywords: *Delayed Fluorescence, Singlet–Triplet Inversion, Organic Light-Emitting Diodes*

Hund's multiplicity rule states that for a given electronic configuration, a higher spin state has a lower energy. Rephrasing this rule for molecular excited states predicts a positive energy gap between singlet and triplet excited states (ΔE_{ST}). Although there is general agreement that ΔE_{ST} must be positive, the potential for negative ΔE_{ST} in phenalene analogues, such as cycl[3.3.3]azine and heptazine has been discussed during the last two decades[1–4]. Here we report a fluorescent heptazine analogue $HzTFEX_2$ that disobeys Hund's rule, possessing negative ΔE_{ST} of –11 meV (Fig. 1)[5]. The energy inversion of the singlet and triplet excited states results in delayed fluorescence with short time constants of 0.2 μs, which anomalously decrease with decreasing temperature due to the emissive singlet character of the lowest-energy excited state. Organic light-emitting diodes using this molecule exhibit a fast transient electroluminescence decay with a maximum external quantum efficiency of 17%, demonstrating potential implications for optoelectronic devices.

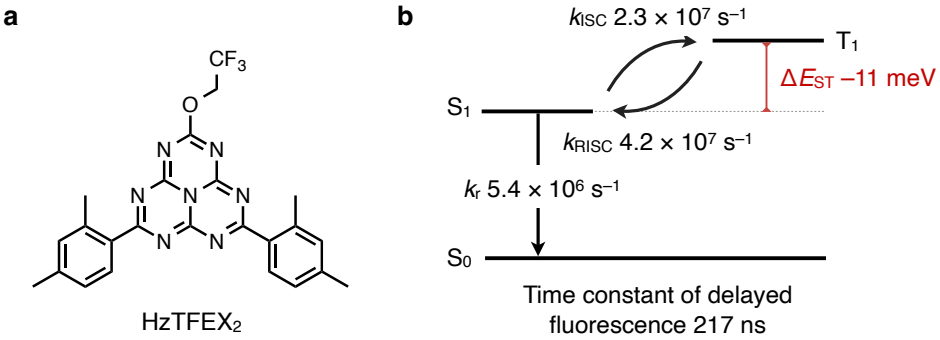


Fig. 1. **a**, Molecular Structure of $HzTFEX_2$. **b**, Excited-state kinetics of $HzTFEX_2$ at 300 K.

1) W. Leupin, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6068–6075.
2) W. Leupin, D. Magde, G. Persy, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 17–22.
3) J. Ehrmaier, E. J. Rabe, S. R. Pristash, K. L. Corp, C. W. Schlenker, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 8099–8108.
4) P. de Silva, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5674–5679.
5) N. Aizawa, Y.-J. Pu, Y. Harabuchi, A. Nihonyanagi, R. Ibuka, H. Inuzuka, B. Dhara, Y. Koyama, K. Nakayama, S. Maeda, F. Araoka, D. Miyajima, *Nature* **2022**, *609*, 502–506.

© The Chemical Society of Japan

Highly efficient invisible electroluminescence from organic light-emitting diodes

(*Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University*)
○Hajime Nakanotani

Keywords: near-infrared electroluminescence; organic light-emitting diodes; thermally-activated delayed fluorescence

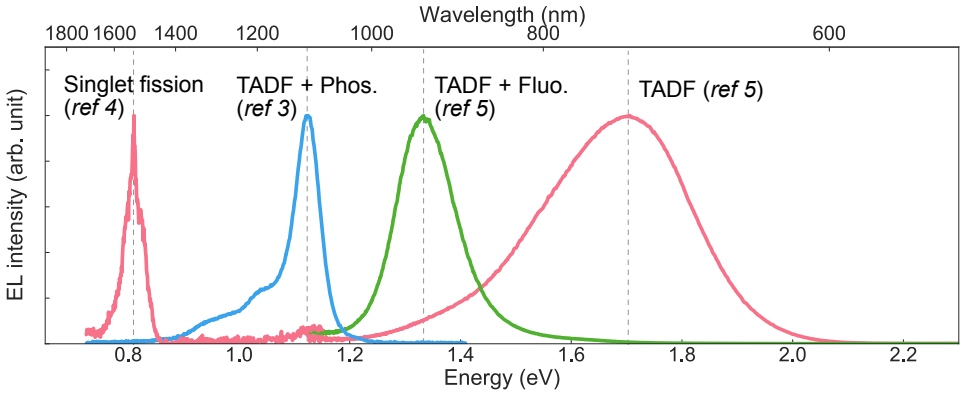
The research and development of organic light-emitting diodes (OLEDs) for uses beyond display technology has gained increasing attention in recent years, particularly in the realm of near-infrared (NIR) electroluminescence (EL) for applications such as sensing. While the study of NIR-OLEDs has progressed over the past two decades (*1*), the recent rapid increase in demand in the sensing market, and the successful commercialization of OLEDs in displays have led to attention being focused on material design for NIR emitters for high-performance NIR-OLEDs. By merging high-performance NIR-OLEDs with the accumulated know-how from OLED display technologies, such as ultra-fine-patterning, driver circuit design, and encapsulation technologies, high-performance NIR-OLEDs will enable advanced OLED applications beyond the display.

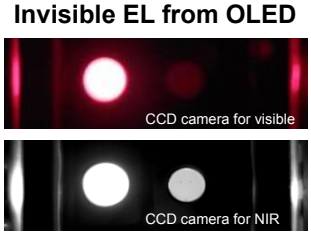
However, NIR-OLEDs suffer from low external EL quantum efficiency (EQE) caused by unbalanced charge trapping, aggregation-caused quenching, and accelerated nonradiative deactivation of the excitons through a vibration coupling with a ground state, *i.e.*, energy-gap law. Although recently developed NIR emitters, such as platinum complexes that emit beyond 900 nm (*2*), have achieved relatively high PLQYs of over 10%, highlighting the clear potential for creating highly efficient NIR-OLEDs, there are enormous challenges in designing highly efficient NIR emitters that can compete with the EL performance of visible OLEDs. In addition to developing highly-emissive materials, to maximize the EQE of NIR-OLEDs, harvesting of low-energy dark triplet excitons as EL before nonradiative decay is crucial because triplet excitons in organic emitters are directly generated in every charge carrier recombination event. Further, the practical use of NIR-OLEDs requires low power consumption, high operational stability, and high tolerances, such as elevated temperatures, in addition to high external EL quantum efficiency (EQE). Therefore, a comprehensive study on NIR-OLEDs is greatly needed.

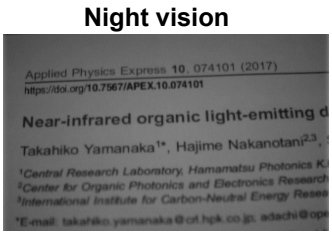
We have recently investigated triplet harvesting technologies, such as TADF assisted fluorescence and singlet fission, to demonstrate high-performance NIR-OLED for future applications (*3*-*5*). Specifically, we demonstrated a highly efficient NIR emitter exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) and its application to NIR-OLEDs. The designed NIR-TADF emitter, TPA-PZTCN, has a high photoluminescence quantum yield of over 40% with a peak wavelength at 729 nm even in a highly doped co-deposited film. The EL peak wavelength of the NIR-OLED is 734 nm with an EQE of over ten percent, which is

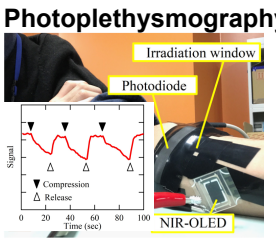
© The Chemical Society of Japan

unprecedented among rare-metal-free NIR-OLEDs in this spectral range. Further, TPA-PZTCN can sensitize a deep NIR fluorophore to achieve a peak wavelength of approximately 900 nm, resulting in an EQE of over 1% in a TADF-sensitized NIR-OLED with high operational device durability (LT_{95} > 600 hr.). In this presentation, we will discuss our ongoing efforts to develop highly efficient fluorescence-based NIR-OLEDs for practical applications (*6*).









1) Zampetti, A., et al., *Adv. Funct. Mater.,* **29**, 1807623 (2019). 2) Wei, Y.-C. et al., Nat Photonics 14, 570–577 (2020). 3) Nagata, R., *Adv. Mater.,* **29**, 1604265 (2017). 4) Nagata, R., *Adv. Mater.,* **30**, 1801484 (2018). 5) Balijapalli, U. et al., *Angewandte Chemie Int Ed.,* **60**, 8477‑8482 (2021). 6) Yamada, N., et al., (submitted)

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Special Program | Future of Sustainable and Functional Redox Chemistry

[K403-1am] Future of Sustainable and Functional Redox Chemistry

Chair, Symposium organizer: Akihiro Shimizu, Koichi Mitsudo, Munenori Inoue, Toru Amaya, Toshiki Nokami, Yousuke Ooyama

Wed. Mar 22, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-1am-01] Proof-of-Concept for Electrochemical Reactions without an Electrical Power Source - Case Study of Electropolymerization

○Shinsuke Inagi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

9:00 AM - 9:20 AM

[K403-1am-02] Development of carbon resource recycling reactions using photo- and electrolytic redox systems

○Hisashi Shimakoshi[1] (1. Kyushu University)

9:20 AM - 9:40 AM

[K403-1am-03] Development of water oxidation catalysts based on precise control of electron transfer

○Mio Kondo[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST PRESTO)

9:40 AM - 10:00 AM

[K403-1am-04] Radical N-Heterocyclic Carbene Catalysis

○Hirohisa Ohmiya[1] (1. Kyoto University)

10:00 AM - 10:30 AM

[K403-1am-05] Development of Polymer Functional Materials Using Photocatalysts

○Yoshiko Miura[1] (1. Kyushu University)

10:35 AM - 11:05 AM

[K403-1am-06] Elucidation of the mechanism of radical reactions based on the identification of reactive species and direct observation

○Manabu Abe[1] (1. Hiroshima University)

11:05 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

無給電電解反応の原理検証～電解重合反応を例に～

（東工大物質理工[1]）○稲木 信介[1]

Proof-of-Concept for Electrochemical Reactions without an Electrical Power Source - Case Study of Electropolymerization ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Shinsuke Inagi[1]

Electrochemistry is a powerful tool for organic synthesis based on electron transfer-driven reactions at the substrate/electrode interface. The use of electricity for synthetic reactions without the need for hazardous chemical oxidants and reductants is recognized as a green and sustainable approach. We have recently developed a split bipolar electrode (s-BPE) system, in which the redox reactions can be driven in a low electrolyte concentration, with batch and flow cells. Herein, we report novel s-BPE system for organic electrosynthesis driven under a streaming potential condition with a pressure flow. As a proof-of-concept study on electrosynthesis without an electric power supply, electrochemical oxidative polymerization of aromatic monomers such as pyrrole successfully yielded the corresponding polymer films on an electrode surface at the upstream, which acted as an anode.

Keywords : Bipolar electrode; Electropolymerization; Sustainability; Redox chemistry

近年、グリーンで持続可能な合成手法として、有機電解合成が注目されている [1)]。化学酸化剤・還元剤の代わりに電極電子移動により基質の酸化・還元種を発生させることに加え、印加するエネルギーの精密制御が可能であるため、合成手法として大きな魅力がある [2)]。化学合成を電解合成に置き換える、”Electrifying Synthesis” をスローガンに、世界中で新しい電解合成手法が開発されている [3)]。我々は、陽極・陰極が同時に発現するワイヤレス電極であるバイポーラ電極を利用する電解システムに関する研究を推進している [4)]。本講演では、電解合成における電解質の削減、さらには給電を必要としない電解反応系など、サステイナブル合成への挑戦について紹介する。

図１a に示すバイポーラ電気化学系では、低電解質濃度条件を用いるため、外部駆動電極に印加された電圧は電解液中に電場を発生させる。電源に接続されていない状態で設置された導体（分割バイポーラ電極）は、電場の影響により両端に界面電位差（ΔV_{BPE}）を生じ、それが系中に存在する酸化還元種の電位差よりも大きい場合、バイポーラ電極上において酸化・還元反応が駆動する [5)]。分割バイポーラ電極間に電流計を接続することにより、バイポーラ電極を流れるファラデー電流を測定することができる。我々は、分割バイポーラ電極を用いて、バッチ式・フロー式電解合成法により、有機化合物の電解フッ素化に成功している [6–8)]。

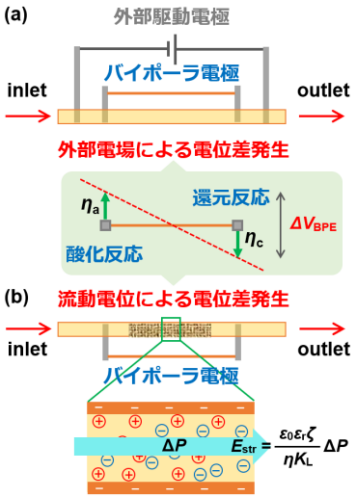


図１. (a) 外部電場、(b) 流動電位駆動のバイポーラ電極

© The Chemical Society of Japan

特筆すべきは、電解質濃度を 1 mM まで下げても十分に反応が進行することであり、通常の電解反応では高濃度(> 0.1 M)の電解質濃度を必要とするため、本手法では電解質使用量を大幅に削減することに成功した。

分割バイポーラ電極の発展型として、マイクロ流路への送液により生じる電位差(流動電位)を用いて、バイポーラ電極を発現できることが知られている(図 1 b)[9]。これは駆動電極を必要とせず、本質的に給電を必要としない電気化学系と言える。そこで、フロー式バイポーラ電解セルの技術を応用し、電場の発生源を外部駆動電極から流動電位へと変更して、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの原理検証を行った。図 2 に示す電解セルを作製し、まず、電極間に電圧計を接続することにより、流動電位を観測した。電解液組成や流速を変化させて流動電位発生の最適化を図ったところ、2 V 以上の流動電位を観測した。次に、電流計を接続し、分割バイポーラ電極を駆動させた。ピロールの電解重合をモデル反応として、送液により無給電電解反応を検討したところ、上流側の電極表面にポリピロール膜が析出した。これは、上流側の電極が陽極として駆動し、その表面でピロールの電解酸化重合が進行したことを示唆している。その他、3,4-エチレンジオキシチオフェンの電解酸化重合にも成功しており、無給電方式のバイポーラ電解反応システムの原理検証に成功した[10]。将来的には、給電が困難な極限環境においても駆動できる電解反応システムとして発展が期待される[11]。

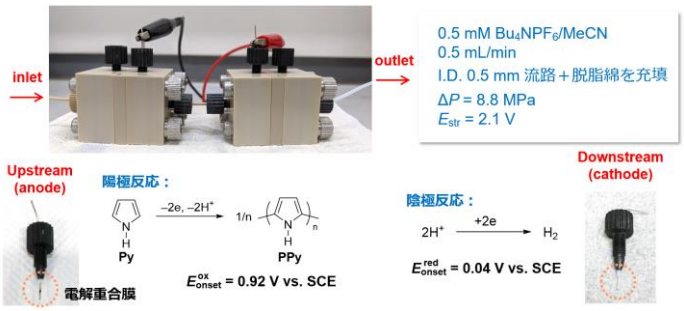


図 2 . 無給電式電解セルによるピロールの電解酸化重合

1. Sustainable and Functional Redox Chemistry, S. Inagi (ed.), Royal Society of Chemistry, **2022**.
2. *Chem. Rev.*誌（2017 年～2019 年）や、*Acc. Chem. Res.*誌（2019 年～2020 年）で有機電解合成の特集が組まれている。
3. S. D. Minteer, P. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 545.
4. N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2598.
5. S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10438.
6. K. Miyamoto, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 97.
7. N. Shida, E. Villani, M. Sanuki, K. Miyamoto, A. Gotou, T. Isogai, A. Yamauchi, T. Fuchigami, I. Tomita, S. Inagi, *Electrochemistry* **2021**, *89*, 476.
8. H. Sakagami, H. Takenaka, S. Iwai, N. Shida, E. Villani, A. Gotou, T. Isogai, A. Yamauchi, Y. Kishikawa, T. Fuchigami, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem* **2022**, *9*, e202200084.
9. I. Dumitrescu, R. K. Anand, S. E. Fosdick, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4687.
10. S. Iwai, T. Suzuki, H. Sakagami, K. Miyamoto, Z. Chen, M. Konishi, E. Villani, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi, *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 66.
11. JST・東工大プレスリリース「給電せずに電気化学反応を駆動」
https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220527/index.html

© The Chemical Society of Japan

光および電解レドックス法を用いた炭素資源循環反応の開発

（九大院工）○嶌越　恒
Development of Carbon Resource Recycling Reactions using Photo- and Electrolytic Redox Systems　(*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Hisashi Shimakoshi

Bioinspired catalyst system was developed in the interdisciplinary fields of bioorganic chemistry and bioinorganic chemistry. In nature, enzymes catalyze various molecular transformations under mild conditions at room temperature and physiological pH with a high efficiency and selectivity. Therefore, we can learn about many excellent systems from nature. As for the catalyst design, a metal complex inspired from the active site of a metal enzyme has been developed. The characteristic feature of the tetrapyrrole metal complex is its abundant redox property both at the metal center and macrocyclic ligand. Various intermediates for the reaction could be formed in the redox active metal complex. Therefore, the combination of the metal complex with a redox system should form an excellent catalytic system. Based on this concept, we can utilize various redox systems such as electrochemistry and photo-excited chemistry, for construction of a catalyst system1. Among the metal complexes inspired from natural metal enzymes, the cobalt ion containing the B_{12} (cobalamin) derivative is the focus of this lecture. The development of a hybrid catalyst with the B_{12}-dependent enzyme-inspired photochemical and electrochemical reactions are introduced.
Keywords : Cobalt complex; Dehalogenation; Titanium oxide; Electrolysis; Carbon recycle

生体触媒である金属酵素は高活性な触媒であり、様々なエネルギー変換や物質変換反応を生体内で担っている。金属酵素の活性中心には金属錯体が存在し、その構造や触媒機能を範として、人工的な分子触媒の開発に活かそうという、バイオインスパイアード触媒に関する研究が活発化している。本研究は、生体機能（酵素、たんぱく質）に学びそれを模倣した反応システムを開発し、さらにその機能を凌駕することを目指すものであり、「環境に優しいものづくり」の観点から、革新的な物質変換技術を産み出すことを目的としている。かかる目的を実現するため、金属酵素の活性中心構造を範とした金属錯体を合成し、それを酸化物半導体・光触媒・電極材料・高分子・イオン液体等の異種材料と複合化したハイブリッド型触媒を合成し、クリーンな光エネルギーや電気エネルギーにより働く人工酵素の開発を行っている[1)]。特に本研究では、ユニークな金属−炭素結合を形成するビタミン B_{12} 酵素に着目し、その性質を利用した様々な物質変換反応を開発に取り組んでいる。環境汚染物質（有機ハロゲン化合物）の無害化、2）ラジカル型有機合成反応への応用、3）水素発生、4）炭素−炭素不飽和結合の還元などの開発に成功している[2),3)]。これらの反応において、電解反応や光触媒反応を用いることで、高効率でクリーンなシステムを構築することを実現している。

また最近、空気中の酸素を酸素源とする可視光駆動型の新しい酸素化反応の開発にも取り組んでいる。B_{12} 錯体の Co(I)種を活性種とする触媒反応は、溶存酸素による Co(I)種の失活を防ぐため、嫌気性条件下で行っており、また生成する基質ラジカル種は酸素と反応するため、好気性条件では目的とするラジカル反応が阻害される。なら

© The Chemical Society of Japan

ばその反応を積極的に利用して、酸素を酸素源とするラジカル種の物質変換に適用を検討したところ、クロロホルムなどのトリクロロメチル化合物をエステルおよびアミドへとワンポット変換する反応を見出している。本可視光応答型反応は、環境汚染物質であるトリクロロメチル化合物を分解するだけではなく、それを原料として有用な化学物質に変換するものであり、一石二鳥の物質変換反応と言える。すなわち、従来環境負荷物質として扱われてきた使用後の有機ハロゲン化合物を炭素資源と見なし、これを原料としてエステルやアミド化合物等の様々な有用化成品合成を行い、負の遺産を価値のある化学物質に変換するという、従来法とは異なる視点に立った新しい**炭素資源リサイクル反応**と捉えられよう。本反応は、光触媒系以外にも、電解反応系においても適応することが出来、いずれに場合においても、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物を炭素資源として再利用するカーボンリサイクル反応を実現している。

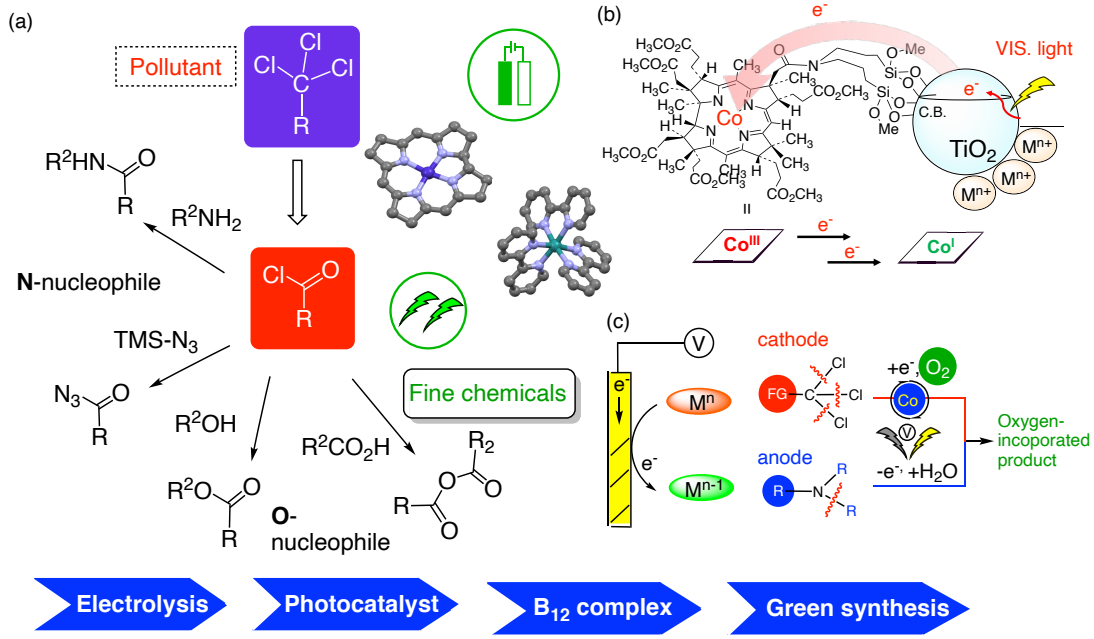


Figure (a) Concept for carbon-recycle reaction by bioinspired catalyst. (b) B_{12}-Metal-TiO_2 hybrid catalyst for visible light driven reaction. (c) Electrolysis of R-CCl_3 for one-pot synthesis of various carbonyl compounds.

References

1) Review; (a) H. Shimakoshi *et al*, *Chem.Rec.* **2021**, *21*, 2080; (b) *ChemPlusChem*. **2017**, *82*, 18.
2) K. Shichijo, H. Shimakoshi *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2022**, *95*, 1016.
3) (a) M. Moniruzzaman, H. Shimakoshi *et al*, *J. Org. Chem*., **2021**, *86*, 5983; (b) Z. Luo, H. Shimakoshi *et al, J. Org. Chem*. **2021**, *86*, 16134; (c) M. Moniruzzaman, H. Shimakoshi *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2021**, *94*, 2784 (**Selected paper**).
4) J. Cheng, H. Shimakoshi *et al, Inorg. Chem*. **2022**, *61*, 9710.

© The Chemical Society of Japan

精密電子移動制御に立脚した酸素発生触媒の開発

（阪大院工[1]・JST さきがけ[2]）○近藤 美欧[1,2]

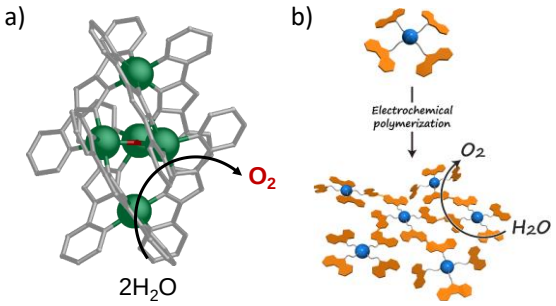
Development of Water Oxidation Catalysts based on Precise Control of Electron Transfer

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) ○Mio Kondo,[1,2]

Four electron oxidation of water is a reaction which is considered a bottleneck for achieving artificial photosynthetic reactions. Therefore, the development of a highly active catalyst for the reaction is strongly demanded. We anticipated that the key to promote a water oxidation reaction is the acceleration of multielectron transfer process. Based on the idea, a multinuclear metal complex with multielectron transfer ability was employed as a catalyst. The employed complex was found to serve as a highly active catalyst for water oxidation. We also developed a polymer-based catalyst, in which catalytic centers are surrounded by charge-transporting sites, and succeeded in the water oxidation reaction under a mild condition with high efficiency.

Keywords : Water Oxidation; Electron Transfer; Charge Transport; Multinuclear Metal Complex

水の 4 電子酸化による酸素発生反応（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$、以後単に酸素発生反応と記述する）人工光合成においてボトルネックとされる反応であり、この反応に対する良好な触媒の開発が強く望まれている。天然では、酸素発生反応は光化学系 II に存在する酸素発生錯体（Oxygen Evolving Complex, OEC）によって触媒される。この OEC にはマンガンとカルシウムとを有する多核金属錯体が活性中心として含まれている。この活性中心の特徴は、その構造内に複数の酸化還元活性な金属イオンを有し、これらの金属イオンが結合の生成／解離を担うサイトとしても機能することである。また、OEC はは、電荷を輸送するアミノ酸残基（電荷伝達サイト）に囲まれており、この電荷伝達サイトの存在が酸素発生反応の進行にあたって重要な役割を果たすことが知られている。すなわち、酸素発生を高効率化させるための鍵は、多電子をいかに効率よく移動させるかにあると考えられる。以上の考察に基づき、多電子移動能を有する多核金属錯体を用いた触媒開発を行った。その結果、条件が異なるために厳密な比較は難しいものの、天然の活性中心である OEC を凌駕する反応速度で酸素発生反応を駆動する触媒分子を創出した（左図 a）[1]。更に、触媒活性点近傍に電子移動サイトを導入可能なポリマー型触媒の開発についても検討し、温和な条件下での酸素発生反応に成功した（左図 b）[2]。



(1) (a) M. Okamura, M. Kondo, R Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature,* **2016**, *530*, 465. (b) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, 2140.
(2) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 5965.

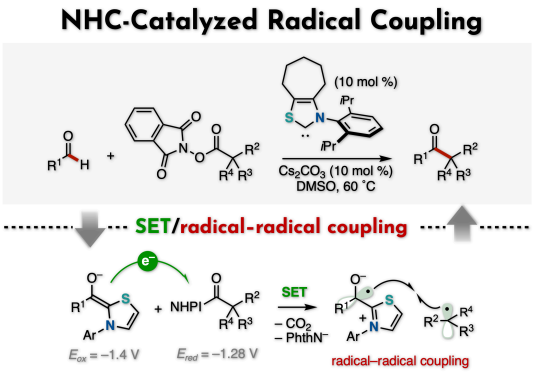
© The Chemical Society of Japan

ラジカル介在型 N-ヘテロ環カルベン触媒

（京大化研）大宮 寛久
Radical N-Heterocyclic Carbene Catalysis (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
Hirohisa Ohmiya

This paper reports on our discovery of radical N-heterocyclic carbene (NHC) catalysis. Specifically, we developed NHC-catalyzed decarboxylative radical cross-coupling between aldehydes and aliphatic carboxylic acid derived-redox active esters. The reaction involves single electron transfer (SET) from the enolate form of the Breslow intermediate derived from an aldehyde and NHC in the presence of a base to the redox active ester, followed by radical–radical coupling between a persistent ketyl radical and a transient alkyl radical.
Keywords : N-Heterocyclic Carbene Catalysis; Radical; Photoredox Catalysis

我々は、ラジカル反応を制御する N-ヘテロ環カルベン触媒系を構築し、有機合成反応の開発に繋げている[1,2]。たとえば、単純な元素である炭素・窒素・硫黄・水素で構成される N-ヘテロ環カルベン触媒を用いて、容易に入手可能なアルデヒドとカルボン酸誘導体からケトンを合成した。 本研究の成功の鍵は、（１）塩基存在下、含窒素複素環カルベン触媒とアルデヒドから形成されるエノラート中間体が、対応するエノール中間体より高い還元能をもち、電子受容体への 1 電子移動を起こすこと、（２）1 電子移動によって形成されるラジカル同士の選択的なカップリング（ラジカルーラジカルカップリング）が、N-ヘテロ環カルベン触媒を合理的かつ精密にデザインにすることで制御できること、という 2 点を見出したことであった。本反応は、（１）高い反応性を持つラジカルが介在することから、嵩高い分子を反応基質として用いることができる、（２）金属触媒や酸化・還元剤を必要としない温和な条件で実施できるため、官能基許容性や基質適用範囲に優れた手法であるという有機合成化学的な利点を有する。したがって、これまで困難であった複雑かつ嵩高いケトンの合成が可能となった。



1) a) Ohmiya, H. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6862–6869. b) Ishii, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5630–5636.
2) a) Ishii, T.; Kakeno, Y.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3854–3858. b) Ishii, T.; Ota, K.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc*. **2019**, *141*, 14073–14077. c) Matsuki, Y.; Ohnishi, N.; Kakeno, Y.; Takemoto, S.; Ishii, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3848. d) Sato, Y.; Goto, Y.; Nakamura, K.; Miyamoto, Y.; Sumida, Y.; Ohmiya, H. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12886–12892.

© The Chemical Society of Japan

光触媒を利用した高分子機能材料開発の展開

（九大院工）三浦　佳子
Development of Polymer Functional Materials using Photocatalysts (*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) Yoshiko Miura,

Polymer synthesis is indispensable for materials development, but synthetic systems have not yet been developed to meet society's demands for diverse functions. Polymerization method, which combines photoelectron/energy transfer (PET) and reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, allows for precisely controlled polymerization in the presence of oxygen.[1] We investigated polymer libraries by PET-RAFT polymerization, where we synthesized a library of biofunctional polymers to bind the cholera toxin protein.[2,3] The PET-RAFT polymerization system can also be applied to a continuous distribution process with an immobilized photocatalyst, and new developments in the creation of functional materials can be expected by using a photocatalytic redox system.
Keywords : Polymer library; Photo Electron/Energy Transfer; Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization

高分子は有機材料や機能性有機分子の代表であり、機能性分子の開発には欠かせない。高分子の中でもビニル系モノマーの付加重合は重合が容易で、一つの重合反応で多様な分子を生み出せる面白さがある。従来の付加重合では、高分子の分子量や組成を制御することは難しかったが、リビングラジカル重合などの制御ラジカル重合では、付加重合を制御して、ほぼ均一な分子を創り出すことができ、多様な機能性分子の開発手法として有用である。しかし、制御ラジカル重合では脱気操作が必要であるため、制御ラジカル重合を用いた分子開発の実践的な応用の妨げとなっている。

光触媒を用いて系中から原理的に酸素を取り除く手法として、光触媒を用いたレドックスプロセスを組み込む手法が開発されている。特に光電子/エネルギー移動（PET）と可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合法を組み合わせた PET-RAFT 重合法は、酸素存在下で精密に制御された重合を行うことができる。[1]

先ず、我々は PET-RAFT 重合した、分子ライブラリー創製方法について検討した。生理活性糖を導入した、ビニル化合物を用いて、生体機能性高分子ライブラリーを合成した。SPR イメージングと組み合わせることで、コレラ毒素タンパク質に強く結合する、機能分子をスクリーニングすることができた。[2,3] この手法は、現在他の生理活性分子の開発、機械学習と組み合わせた分子システム創製の手法として展開している。また、PET-RAFT 重合システムについては、光触媒を固定化した連続流通プロセスへの展開も可能であり、光触媒によるレドックスシステムを用いることで、機能性材料創製の新しい展開が期待できる。

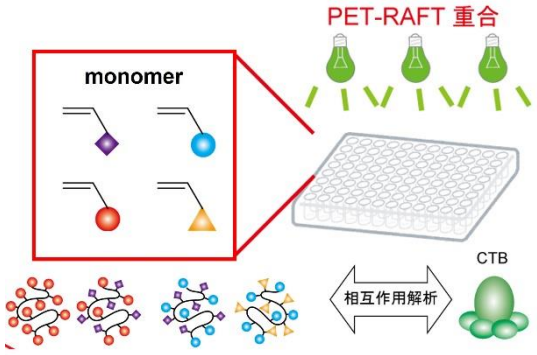


Figure 1 Polymer library by PET-RAFT system.

1) Phommalysack-Lovan, J. et al. *Chem Commun,* **2018**, *54*, 6591, 2) Nagao, M. et al. *Chem Commun*, **2021**, *57*, 10871. 3) Nagao, M. et al. *ACS Omega*, **2022**, *7*, 13254.

© The Chemical Society of Japan

活性種の同定と直接観測に基づくラジカル反応の機構解明

（広島大院先進理工[1]）安倍　学[1]

Elucidation of the mechanism of radical reactions based on the identification of active species and direct observation ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) Manabu Abe[1]

In reaction systems involving open-shell species such as short-lived and highly reactive radicals and electronically excited states, the reaction mechanisms have been discussed based on indirect experimental results such as product analysis, isotope effects, and solvent effects. However, the reaction mechanism that can satisfactorily explain the obtained experimental results has not been clarified. If the reaction mechanisms of reaction systems involving reactive open-shell species are clarified, it will be possible to develop new efficient synthetic methods such as low resource consumption based on more efficient reaction design and reaction integration, and innovative development and deployment of synthetic chemical reactions are expected. In this study, we introduce the studies that have been carried out by using physicochemical methods such as electron spin resonance, transient absorption spectroscopy, and quantum chemical calculations to characterize short-lived open-shell chemical species that intervene in reactions, to investigate and clarify their structures and reaction behaviors, and to reveal the whole picture of reaction mechanisms in reactions involving open-shell chemical species. The research that has revealed the whole picture of the reaction mechanism of reactions involving open-shell species is presented.

Keywords : reactive intermediates, radicals, electronically excited states, electron spin resonance, transient absorption spectroscopy

短寿命で反応性が高いラジカルや電子励起状態などの開殻系化学種が介在する反応系では，これまで，生成物分析，同位体効果，溶媒効果などの間接的な実験結果からその反応機構が議論されてきたが，添加物の効果など不明な点が多く，得られている実験結果を満足に説明できる反応機構は明らかにされていない。反応活性な開殻系化学種が関与する反応系の反応機構が判明すれば，より効率的な反応設計に基づく低資源化，更には，反応集積化など新たな効率的合成手法の開発が可能となり，合成化学反応に革新的な発展と展開が期待される。本研究では，電子スピン共鳴法(ESR)，過渡吸収分光法，並びに，量子化学計算などの物理化学的手法を駆使し，反応に介在する短寿命な開殻系化学種を捉え，その構造と反応挙動を精査し明らかにして，開殻系化学種が関与する反応の反応機構の全貌を明らかにしてきた研究を紹介する。

© The Chemical Society of Japan

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

[K403-2am] XAFS for Chemists— Basic Guidance and the Cutting-Edge Applications

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma

Thu. Mar 23, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-2am-01] Fundamentals of XAFS

○Tetsuya Shishido[1,2,3] （1. Tokyo Metropolitan University, 2. ESICB, Kyoto University, 3. ReHES, Tokyo Metropolitan University）

9:05 AM - 9:55 AM

[K403-2am-02] Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS

○Seiji Yamazoe[1,2] （1. Tokyo Metropolitan University, 2. PRESTO）

9:55 AM - 10:25 AM

[K403-2am-03] XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts

○Yuta Hashiguchi[1,2], Isao Nakamura[3], Tetsuo Honma[4], Toshiyuki Matushita[1], Haruno Murayama[2], Makoto Tokunaga[2], Tadahiro Fujitani[3] （1. UBE Corporation, 2. Kyushu University, 3. AIST, 4. JASRI）

10:25 AM - 10:50 AM

[K403-2am-04] Application of XAFS in organometallic chemsitry

○Yuta Uetake[1,2,3] （1. Osaka University, 2. ICS-OTRI Osaka Univ., 3. RIKEN BDR）

10:50 AM - 11:15 AM

[K403-2am-05] Operando XAFS imaging analysis of real solid materials

○Hirosuke Matsui[1] （1. NagoyaUniversity）

11:15 AM - 11:40 AM

©The Chemical Society of Japan

XAFS の基礎の基礎　－　XAFS の基礎と先端応用

（東京都立大学[1]・ESICB[2]・ReHES[2]）宍戸哲也

Introduction to XAFS – Fundamentals and Advanced Applications of XAFS

(*Tokyo Metropolitan University*[1]・*ESICB*[2]・*ReHES*[2])○Tetsuya Shishido

XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy is an element-selective analytical technique to identify the local structure and electronic state of target atoms in materials. It is an attractive technique with a wide range of applications for chemists, including the ability to obtain structural information on amorphous materials as well as crystals, to analyze samples of various shapes and states, and to change the environment (atmosphere, temperature, etc.) is performed. In fact, XAFS spectroscopy has been applied in a wide range of fields such as catalysts, batteries, environment, cultural assets, surfaces, complexes, etc. Linked to the development of synchrotron radiation, XAFS spectroscopy is further expanding its range of applications as the measurement methods become more sophisticated and diversified. In 2024, the next-generation synchrotron radiation facility "NanoTerrace" will be put into operation, and the range of applications is expected to expand with further advancement, including improvement of time and spatial resolution.

In this talk, I will give an introductory talk about the fundamentals of measurements and analysis of XAFS. In addition, advanced applications will be briefly introduced.

Keywords : X-ray absorption fine structure

XAFS(X-ray absorption fine structure)分光法は、物質中に含まれる対象原子の局所構造・電子状態を調べることができる元素選択的な分析手法である。結晶だけでなく非晶質物質の構造情報が得られる、様々な形状・状態の試料を分析できる、測定の環境（雰囲気・温度など）を変化させることができるなど化学者にとって応用範囲が広い魅力的な手法である。実際、触媒、電池、環境、文化財、表面、錯体など幅広い分野で応用されている。XAFS 分光法は、放射光の進化とリンクし、測定法の高度化・多様化が進むとともに応用範囲もさらに広がりを見せている。2024 年には、次世代放射光施設「ナノテラス」の運営が開始されるなど、今後、さらに時間分解能・空間分解能の向上を含む高度化が進み、その利用範囲は拡大すると考えられる。

本講演では、XAFS の基礎として、一般的な測定法と解析法を解説し、参加者にごく一般的な XAFS 実験とデータ解析のイメージを掴んでいただきたいと考えている。さらに、先端的な応用事例を簡単に紹介する予定である。

1) 日本 XAFS 研究会編，“XAFS の基礎と応用”（2017）.
2) 東北大学　国際放射光イノベーション・スマート研究センター
https://www.sris.tohoku.ac.jp/

© The Chemical Society of Japan

in-situ XAFS による金属酸化物クラスター触媒の解析

（都立大院理[1]・さきがけ[2]）山添 誠司[1,2]
Analysis of metal oxide cluster catalysts by *in-situ* XAFS ((1*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*, 2*Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency*) Seiji Yamazoe,[1,2]

It is significant to elucidate the electronic and geometric structures of active sites on the metal oxide surface to understand their catalysis. X-ray absorption fine structure (XAFS) is a powerful tool that can elucidate the electronic state and geometric structure of catalysts during reactions. Recently, time-resolved XAFS measurements by QXAFS and high-energy resolution measurements by HERFD-XANES have been developed and changes in the electronic state and geometric structure of catalysts during reactions can be investigated. We have found that group V (Nb, Ta) metal oxide clusters (polyoxometalate, POM with uniform size and geometric structure worked as strong base catalysts with high activities for Knovenagel condensation reactions and carbon dioxide fixation reactions. In this presentation, we report recent results on the elucidation of active catalysts and active species for catalytic reactions using POM by *in-situ* XAFS, QXAFS, and HERFD-XANES.
Keywords : X-ray absorption fine structure, *in-situ* XAFS, HERFD-XANES, metal oxide cluster, polyoxometalate

金属酸化物表面での触媒作用を理解する上で、触媒表面での分子活性化状態や反応中の活性サイト周辺の構造変化を明らかにすることが極めて重要である。放射光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)は、元素選択的に反応中における金属や金属酸化物触媒の電子状態や幾何構造を解明できる強力な測定手法である。最近では QXAFS による短時間計測（時間分解能 1 s 以下）や HERFD-XANES による高エネルギー分解計測が可能になり、反応中における触媒の電子状態や幾何構造の変化を追跡することが可能になってきている。我々は V 族（Nb, Ta）の金属酸化物クラスター（ポリオキソメタレート、POM）が Knovenagel 縮合反応や二酸化炭素固定化反応に高い活性を示す強塩基触媒であることを見出している[1,2]。本講演では、上記の XAFS 測定法を駆使することで明らかにした、$[Nb_6O_{19}]^{8-}$が示す耐水性超強塩基の起源、スチレンオキシドへの二酸化炭素固定化反応における二酸化炭素活性化機構、ニトロ基の水素化反応に高い活性を示す担持金属－POM 複合触媒の二元機能触媒作用[3]について報告する。

1) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 29398.
2) S. Kikkawa, M. Tsukada, K. Shibata, Y. Fujiki, K. Shibusawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Symmetry*, **2021**, *13*, 1267.
3) S. Kikkawa, S. Fukuda, J. Hirayama, N. Shirai, R. Takahata, K. Suzuki, K. Yamaguchi, T. Teranishi, S. Yamazoe, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 9018.

© The Chemical Society of Japan

XAFS によるフロー合成コアシェル型ナノ粒子触媒の解析

（UBE[1]・九州大[2]・産総研[3]・高輝度光科学研究セ[4]）○橋口 雄太[1,2]・中村 功[3]・本間 徹生[4]・松下 敏之[1]・村山 美乃[2]・徳永 信[2]・藤谷 忠博[3]
XAFS analysis of flow-synthesized core-shell nanoparticle catalysts([1]*UBE Corporation*, [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University,* [3]*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,* [4]*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Yuta Hashiguchi,[1,2] Isao Nakamura,[3] Tetsuo Honma,[4] Toshiyuki Matsushita,[1] Haruno Murayama,[2] Makoto Tokunaga,[2] Tadahiro Fujitani[3]

Reducing the amount of Pt used as a cathode catalyst is essential for expanding the use of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), and core-shell catalysts are attracting attention as a solution. [1)] However, existing methods (e.g. copper under potential deposition (Cu-UPD) method) for the synthesis of core-shell have low productivity due to the complexity of the process and the batch reaction system. Therefore, there is a need to establish a highly productive core-shell catalyst synthesis process. Recently, flow synthesis has been attracting attention as a highly productive process capable of continuous production. We have therefore developed a flow synthesis method for Pd core-Pt shell (Pd@Pt) catalysts, aiming to establish a synthetic process for core-shell type catalysts with both high productivity and a high degree of catalyst structure control.

After investigating various process parameters, Pd@Pt/C catalysts have been successfully synthesized in a flow reactor using K_2PdCl_4 as a Pd precursor, H_2PtCl_6 as a Pt precursor, and $NaBH_4$ as a reductant. [2)] However, the oxygen reduction reaction (ORR) activity of the resulting flow-synthesized Pd@Pt/C was lower than that of the Cu-UPD synthesis catalyst. The reason might be the non-uniformity of the Pt shell structure which was proved by XAFS analysis. Therefore, we investigated the precise control of the Pt shell structure by optimizing various process parameters. Because of the wide range of process conditions to be optimized, we developed a high-throughput flow system and used it to rapidly evaluate various conditions. It was found that the reduction rate of the Pt precursor has a significant effect on the structure of the Pt shell. After optimization of the above conditions, one-atomic layered Pd@Pt_{1ML}/C was successfully synthesized with a uniform structure of Pt shell by using 2-MePy･BH_3 as a reductant. Then the Pd@Pt_{1ML}/C was evaluated for the ORR reaction, and it resulted in about three times higher mass activity than that of commercial Pt/C, which suggests that this flow method is an alternative to the Cu-UPD method for the synthesis of core-shell catalysts.

Keywords : XAFS; Pd@Pd core-shell catalysts; Flow synthesis; Oxygen reduction reaction; Fuel cell catalysts

固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及拡大には、カソード触媒として用いられている Pt の使用量低減が必要不可欠であり、その解決策としてコアシェル触媒が注目されている [1)]。しかし、銅ーアンダーポテンシャル析出(Cu-UPD)法等の既存法は工程が複雑かつバッチ式であるため生産性が低いという課題があることから、生産性の高いコアシェル触媒の合成プロセスの確立が求められている。近年、フロー合成は、連続生

© The Chemical Society of Japan

産が可能で生産性の高いプロセスとして注目されている。そこで我々は、高い生産性および高度な触媒構造制御を両立したコアシェル型触媒の合成法確立を目的として、Pd コア Pt シェル(Pd@Pt)触媒のフロー合成法の開発を行ってきた。

その結果、Pd 前駆体として K_2PdCl_4、Pt 前駆体として H_2PtCl_6、還元剤として $NaBH_4$ を用いることで、Pd@Pt/C 触媒のフロー合成に成功した[2]。しかしながら、得られたフロー合成 Pd@Pt/C の酸素還元反応(ORR)活性を評価したところ、Cu-UPD 法合成触媒に比べて低活性であった。XAFS による構造解析の結果から、低活性の原因は Pt シェル構造の不均一さに起因することが明らかになったことから、Pt シェル構造制御を検討した。最適化すべきプロセス条件は多岐にわたることから、ハイスループットフロー合成装置を開発し、各種条件を迅速に評価した結果、Pt 前駆体の還元速度が Pt シェル構造に大きな影響を与えることを見出した。さらに、条件の最適化を行った結果、還元剤として 2-MePy・BH_3 を用いることで、均一な 1 原子層の Pt シェルを有する Pd@Pt_{1ML}/C の合成に成功した。得られたフロー合成 Pd@Pt_{1ML}/C 触媒の分析結果を図 1 に示す。TEM-EDS 画像（図 A）より、この粒子が Pd コアと Pt シェル構造で構成されていることが確認された。また、XAFS 分析の結果、Pt-Pt 配位数が 5.6、Pt-Pd 配位数が 2.4 であることが示された。これらの配位数は Pd 上に 1 原子層の Pt シェルが形成された場合の理論値 （Pt-Pt 配位数は 6，Pt-Pd 配位数は 3）と一致することから、平均構造としても 1 原子層の Pt シェルを有することが確認された。

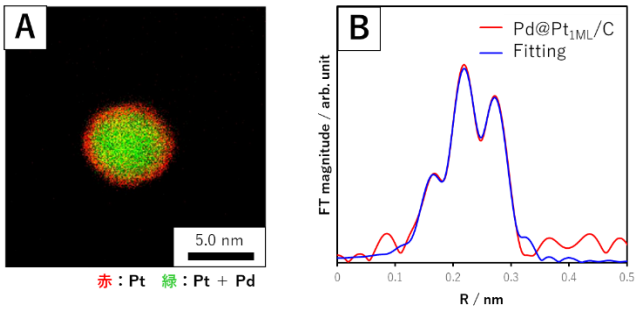


図 1. Pd@Pt_{1ML}/C 触媒の TEM および XAFS 分析結果

最後に、Pd@Pt1ML/C の ORR 活性評価を行ったところ、Pt/C の約 3 倍の重量活性を示した。これは Cu-UPD 合成触媒に匹敵する ORR 活性であることから、本フロー法は Cu-UPD 法の代替となりえるコアシェル触媒の合成法であることが確認された。

本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(P16010)の結果得られたものです。

1) R. Jiang, S.O. Tung, Z. Tang, L. Li, L. Ding, X. Xi, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Stor. Mater.*, **2018**, *12*, 260
2) Y. Hashiguchi, F. Watanabe, T. Honma, I. Nakamura, S. S. Poly, T. Kawaguchi, T. Tsuji, H. Murayama, M. Tokunaga, T. Fujitani, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*,**2021**, *620*, 126607

© The Chemical Society of Japan

有機金属触媒化学における XAFS の活用

（大阪大学[1]・阪大 ICS-OTRI[2]・理研 BDR[3]）○植竹 裕太[1,2,3]
Application of XAFS in organometallic chemistry ([1]*Osaka Univ.*, [2]*ICS-OTRI, Osaka Univ.*, [3]*RIKEN 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 and the electronic structure analysis in organometallic complexes have 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 show some examples from the previous studies that are considered to be useful for future XAS users in the field of organic chemistry.
Keywords：XAFS; homogeneous catalysts; electric structure analysis; local structure analysis

X 線吸収分光法（XAS, XAFS）は、不均一系触媒や固体物性研究などの分野において、その局所構造や電子状態を明らかにする有用なツールであり、広く用いられている。一方で、有機溶媒を用いる均一系触媒反応においては XAS の活用はまだまだ一般的ではない。その理由として、XAS からどのような物理情報が得られるかについてあまり知られていないことに加え、一般に不活性雰囲気が必要であることや、測定に必要な溶液セルについて情報公開・共有が行われて来なかったという背景がある。

本講演では、我々がこれまでに実施してきた XAS を用いた均一系触媒反応のメカニズム研究や、有機金属錯体の電子状態解析の研究例を中心に、XAS からどのような情報が得られ、どういった議論が可能なのかについて解説する[1–6]。もともと有機合成化学が専門で、放射光分析を専門としていなかった研究者（講演者）が XAS に取り組み、その過程で直面した問題や課題を共有することで、有機金属化学分野における XAS の利活用を促進できたらと思う。

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.
5) I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18508−18520.
6) I. M. DiMucci, C. J. Titus, D. Nordlund, J. R. Bour, E. Chong, M. D. Kosobokov, C. D. Martin, N. Nebra, D. A. Vicic, S. Yruegas, S. N. MacMillan, J. Shearer, K. M. Lancaster, *ChemRxiv* **2022**, 10.26434/chemrxiv-2022-z7tc5-v2.

© The Chemical Society of Japan

リアル固体材料のその場 XAFS イメージング解析

（名古屋大院理 [1]）○松井 公佑 [1]

In-situ XAFS imaging of real solid materials

([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*)○Hirosuke Matsui[1]

X-ray absorption fine structure (XAFS) is one of the most powerful methods to reveal the local coordination structures of any materials without crystalline structures. Conventional XAFS measurement is performed by using mm-sized hard X-rays as a probe and averaged structural information in the beam spot can be obtained. Recently, the development of X-ray imaging enables the spectroimaging combining hard X-ray imaging and XAFS spectroscopy. We developed the novel computed tomography XAFS, called CT-XAFS. In this talk, I will introduce our recent results of the *operando* spectroimaging of functional materials such as solid catalysts, polymer electrolyte fuel cells, gas adsorbates, and adhesion properties of rubber-metal interfaces at work. Also, I will introduce our latest collaboration work with informatics, utilizing the huge data sets of 3D spectroimaging data.

Keywords: XAFS, X-ray spectroimaging, Operand, solid catalyst, PEFC,

X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法は、空間的な周期性を有さない非晶質試料においても、局所構造を解析できる強力な手法である。通常の XAFS 計測では、mm サイズの X 線ビームが用いられ、X 線照射域の平均構造が議論されるが、最近では、X 線イメージング分野の発展が目覚ましく、空間分解能を有する XAFS 分光イメージングが可能である。我々は、3 次元のコンピュータートモグラフィー (CT) イメージングと XAFS 分光法を組み合わせた CT-XAFS 法を開発し、様々な機能性固体材料が作用している条件下でのオペランド計測への応用を行っている。講演では、固体触媒や固体高分子形燃料電池、ガス吸着剤、ゴム–金属界面の接着反応など、我々が最近扱っている機能性材料を対象とした、オペランド分光イメージングの応用例について紹介させていただく。また、イメージングデータに含まれる膨大なデータ点に着目し、データ科学分野との連携も進めており、最新の研究成果についても紹介させていただく。

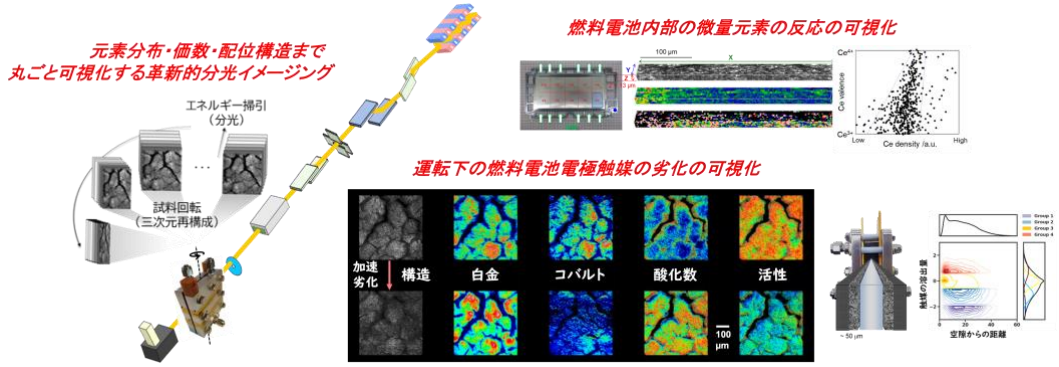


図 1. オペランド XAFS 分光イメージングによる固体材料の反応可視化。

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Special Program | Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

[K102-2pm] Frontier in photochemistry: interplay of syntheses, measurements, and functions!

Chair, Symposium organizer: Akinori Saeki, Hiroko Yamada, Yutaka Ie
Thu. Mar 23, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-2pm-01] Synthesis and Properties of Perfluorocubane with Electron Affinity

○Midori Akiyama[1] (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:20 PM

[K102-2pm-02] Light-Driven Radical Organocatalysis

○Hirohisa Ohmiya[1] (1. Kyoto University)

1:20 PM - 1:45 PM

[K102-2pm-03] Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System

○Harunobu MITSUNUMA[1,2], Hiromu FUSE[1], Yu IRIE[1], Masaaki Fuki[3], Yasuhiro KOBORI[3], Kosaku KATO[4], Akira TAMAKATA[4], Masahiro HIGASHI[5], Motomu KANAI[1] (1. The Univ. of Tokyo, 2. JST PRESTO, 3. Kobe Univ., 4. Toyota Technological Institute, 5. Kyoto Univ.)

1:45 PM - 2:05 PM

[K102-2pm-04] Photoregulation of the Membrane Potential of Living Cells with Ferrocene-Porphyrin-Fullerene-Linked Molecules

○Tatsuya Murakami[1,2] (1. Toyama Pref. Univ., 2. Kyoto Univ.)

2:05 PM - 2:30 PM

[K102-2pm-05] Visible-to-UV photon upconversion

○Nobuhiro Yanai[1] (1. Kyushu University)

2:30 PM - 2:55 PM

[K102-2pm-06] Ultrapure Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes

○Susumu Oda[1], Bungo Kawakami[1], Yuki Yamasaki[1], Masaru Horiuchi[1,2], Takuji Hatakeyama[2] (1. Kwansei Gakuin University, 2. Kyoto University)

2:55 PM - 3:15 PM

[K102-2pm-07] Role of Molecular Orientation and Structural Disorder in Organic Electronic Devices

○Keisuke Tajima[1], Kyohei Nakano[1] (1. RIKEN CEMS)

3:15 PM - 3:40 PM

©The Chemical Society of Japan

電子受容性を有する全フッ素化キュバンの合成と物性評価

（京大院工）秋山 みどり
Synthesis and Properties of Perfluorocubane Showing Electron Affinity (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Midori Akiyama

Fluorinated analogs of polyhedral hydrocarbons have been predicted to localize an electron within their cages upon reduction, which arises from a stabilized vacant orbital within the cage derived from multiple σ* orbitals of C–F bonds (Figure a).(1) This internal localization of electrons stands in stark contrast to common π-conjugated electron acceptors, which usually host electrons on their molecular surfaces. In the present study, we achieved the synthesis and characterization of perfluorocubane, a stable polyhedral fluorocarbon. The key to the successful synthesis was the efficient introduction of multiple fluorine atoms to cubane by liquid-phase reaction with fluorine gas. The solid-state structure of perfluorocubane was confirmed using x-ray crystallography, and its electron-accepting character was corroborated electrochemically and spectroscopically. The radical anion of perfluorocubane was examined by matrix-isolation electron spin resonance spectroscopy, which revealed that the unpaired electron accepted by perfluorocubane is located predominantly inside the cage (Figure b,c).[2] In addition, some preliminary results on photo-induced electron transfer using perfllluorocubane as an electron acceptor will be discussed in the presentation.
Keywords : Fluorine; Cubane; Electron-accepting molecules

多面体型分子の全ての頂点がフッ素化された分子は，還元するとその骨格内部に電子を内包することが予想されていた(1)。これは，全原子の中で最も電気陰性であるフッ素の影響で C–F 結合の σ *軌道が炭素側に大きく張り出しており，多面体の内部に σ *軌道の重なりが生じるためである（Figure a）。この電子受容の形式は分子表面での非局在化によって電子を受容するπ共役系電子受容性分子とは異なり，その性質に興味がもたれるが，これまで全フッ素化多面体型分子が安定な形で単離されたことはなかった。

このような背景のもと，我々はフッ素ガスを用いた液相フッ素化法(2)を用いて全フッ素化キュバンを合成した。合わせて，６つ／７つのフッ素が置換したヘキサフルオロキュバン／ヘプタフルオロキュバンも合成した。X 線構造解析により全フッ素化キュバンの構造を決定し，結合長が非フッ素化キュバンとほとんど変わらないこと，特異な分子間相互作用を示すことを見いだした。電気化学測定および光化学測定によって，全フッ素化キュバンおよびヘキサフルオロキュバン，ヘプタフルオロキュバンの電子受容性についての知見を得た。キュバン上の置換フッ素数が増えるに従って LUMO が下がり，電子親和性が増すことが確認された。さらに，マトリックス単離 ESR 法を用いることで，全フッ素化キュバンを還元したラジカルアニオン種の発生および観測に成功した。得られた ESR スペクトル（Figure c）より，ラジカルアニオ

© The Chemical Society of Japan

ン種のスピン密度は主に分子骨格内部に存在する（Figure b）と分かり，全フッ素化キュバン内部に電子が内包されていると結論づけた。

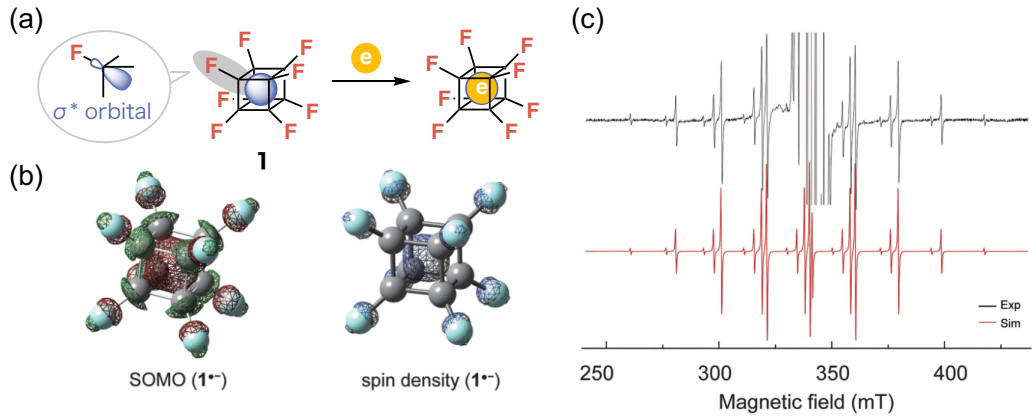


Figure (a) Electron accepting ability of **1**. (b) SOMO and spin density of **1**$^{\bullet-}$. (c) ESR spectra of **1**$^{\bullet-}$.

電子供与性分子と電子受容性分子の間で起こる光誘起電子移動および逆電子移動は，有機太陽電池や有機発光素子といった機能性材料の機能発現にとって重要な素過程である。我々が合成した全フッ素化キュバンは電子受容の仕組みが異なるだけでなく，サイズや分子間相互作用の点においても特徴的な電子受容性分子と言え，ドナーとの相互作用も特異なものとなると考えられる。そこで，全フッ素化キュバンを用いた分子間および分子内における光誘起電子移動について検討を進めている。発表では，この予備的な結果についても紹介する。

1) M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki, T. Okazoe *Science*, **2022**, *377*, 756–759. 2) K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 983–988.

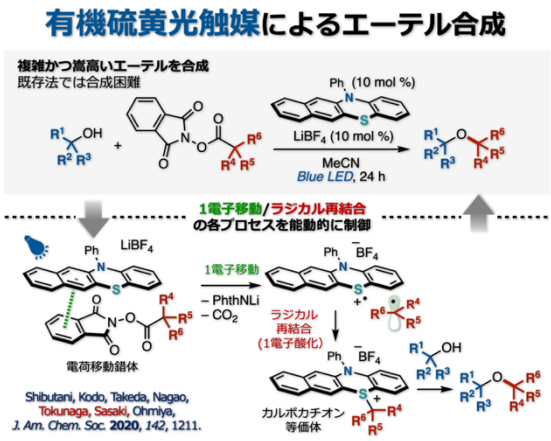
© The Chemical Society of Japan

光で駆動するラジカル制御型有機触媒

（京大化研）大宮 寛久
Light-Driven Radical Organocatalysis (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
Hirohisa Ohmiya

The visible light-mediated organosulfur catalysis enabled the decarboxylative coupling between simple aliphatic alcohol, amine or thiol nucleophiles and tertiary or secondary alkyl carboxylic acid-derived redox active esters to construct C(sp^3)–X–C(sp^3) (X = oxygen, nitrogen and sulfur) fragments. The organophotoredox catalysis involved the radical-polar crossover (RPC) process, which enables the generation of a carbocation from a carbon radical. The photochemically-generated carbocation under mild conditions can be regarded as a versatile and powerful alkylating reagent.
Keywords : Organosulfur Catalysis; Photoredox Catalysis; Radical

近年、sp^3 炭素に富んだ分子が、創薬シードおよびリード化合物として注目されている。たとえば、C(sp^3)–X–C(sp^3) 骨格（X = 酸素、窒素、硫黄など）は、医薬品もしくは医薬品候補化合物に不可欠である。我々は、可視光と有機硫黄触媒を活用した、嵩高い C(sp^3)–X–C(sp^3) 骨格構築法の開発に成功した[1]。具体的には、青色 LED 照射下、触媒量の *N*-アリールフェノチアジンを用いることで、脂肪族アルコールと第 2 級および第 3 級脂肪族カルボン酸誘導体の脱炭酸型 C(sp^3)–O 結合形成反応が進行し、目的とするジアルキルエーテルが得られた。可視光により高エネルギー（励起状態）の有機硫黄触媒を形成させ、1 電子移動を伴うラジカル反応を能動的に制御した。アルコールの代わりに、アミド、アゾール、チオール、フッ素のようなヘテロ元素反応剤を用いることで、さまざまな C(sp^3)–X 結合の形成も可能であった。開発された有機硫黄光触媒による C(sp^3)–X–C(sp^3) 骨格構築法は、温和な条件で実施可能であり、幅広い基質一般性と官能基許容性を示した。本研究は、製薬企業と共同で実施され、創薬研究の加速に繋げた。



1) a) Shibutani, S.; Kodo, T.; Takeda, M.; Nagao, K.; Tokunaga, N.; Sasaki, Y.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc*. **2020**, *142*, 1211–1216. b) Kodo, T.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2684. c) Nakagawa, M.; Matsuki, Y.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7953–7959.

© The Chemical Society of Japan

電荷移動錯体を利用した光駆動型有機水素原子移動触媒の開発

（東大院薬[1]・JST さきがけ[2]・神戸大[3]・豊田工大[4]・京大院工[5]）○三ツ沼 治信[1,2]・布施 拡[1]・入江 優[1]・婦木 正明[3]・小堀 康博[3]・加藤 康作[4]・山方 啓[4]・東 雅大[5]・金井 求[1]

Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System ([1]*The Univ. Tokyo*, [2]*JST PRESTO*, [3]*Kobe Univ.*, [4]*Toyota Technological Institute*, [5]*Kyoto Univ.*)
Kensuke Kiyokawa,[1] ○Tomoki Kosaka,[1] Satoshi Minakata,[1] Teruyuki Kondo[2] Harunobu Mitsunuma,[1,2] Hiromu Fuse,[1] Yu Irie,[1] Masaaki Fuki,[3] Yasuhiro Kobori,[3] Kosaku Kato,[4] Akira Yamakata,[4] Masahiro Higashi,[5] Motomu Kanai[1]

The carbon-hydrogen (C-H) bond is the most abundant chemical bond, and its direct conversion leads to highly efficient molecular synthesis. In recent years, visible light promoted hydrogen atom transfer (HAT) catalysis has been attracting attention. However, existing methods require photoredox catalysts such as organic molecules with complex structures and expensive metal complexes. In this study, we developed an organocatalytic system that mimics the electron transfer process of enzymes in vivo and promotes functionalization of stable C-H bond without photoredox catalyst. We designed a thiophosphoric acid catalyst that contains both a redox active binaphthyl moiety and a sulfur atom. We found that this catalyst forms charge-transfer complexes with electron-deficient heteroaromatics and catalytically produces thyil radical via multi-step electron transfer under visible light irradiation. Using this system, four types of transformations that previously required photoredox catalysts were successfully achieved using only simple organic molecules.

Keywords : Charge transfer complex; Hydrogen atom transfer catalyst; Thiyl radical

炭素－水素（C-H）結合は有機分子を構成する最も基本的な結合であり、直接的変換は高効率な分子合成につながる。近年、可視光のエネルギーを利用した水素原子移動（HAT）過程による方法が着目されているが、既存法では複雑な構造を有する有機分子や高価な金属錯体などの光レドックス触媒が必要であった（Figure 1a）。[1)]今回、生体内酵素の電子移動過程を模倣し、光レドックス触媒を用いない、安定な C-H 結合の活性化を進行させる有機触媒系を開発することとした。我々は酸化還元活性を有するビナフチル骨格と硫黄原子の双方を

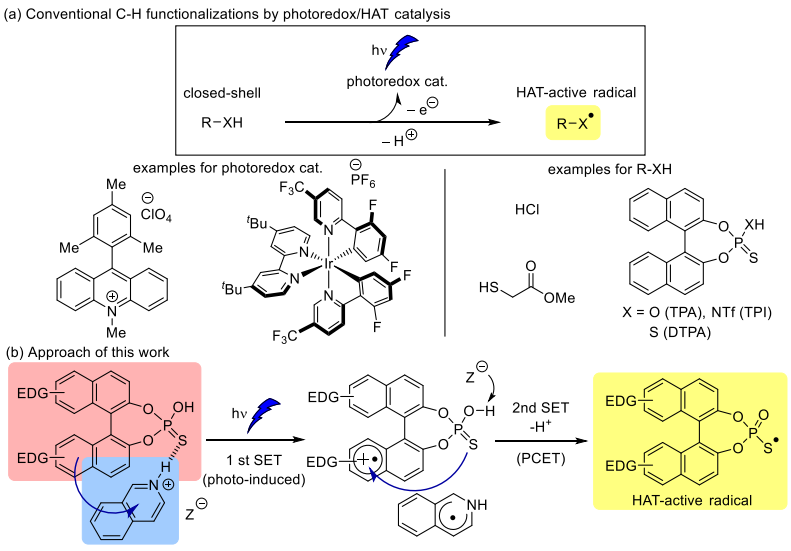


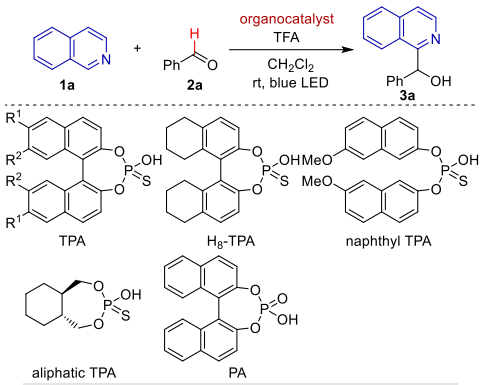
Figure 1. Generation of HAT-active radicals in C–H functionalization.

© The Chemical Society of Japan

有するチオリン酸触媒を設計した。この触媒は電子不足なヘテロ芳香環と電荷移動錯体を形成し、可視光照射下、多段階の電子移動を経て硫黄ラジカルを触媒的に生成するものと想定した（Figure 1b）。

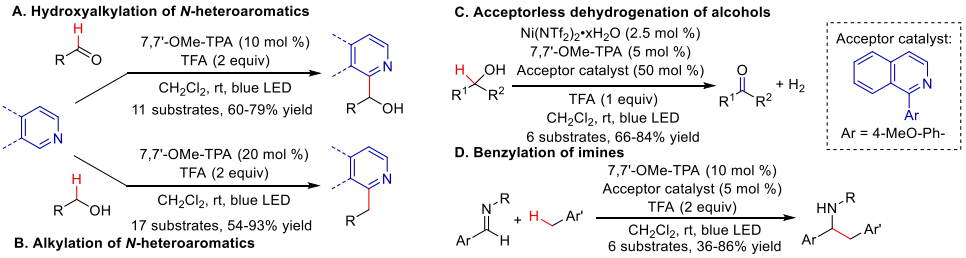
上記の設計に基づき、我々は光レドックス触媒非存在下で、活性 HAT 触媒種が生成するかを N ヘテロ芳香環に対するアルデヒドの Minisci 型反応で検討した（Table 1）。[2)]

検討の結果、TPA 触媒を用いた際に想定通り、生成物が 29%得られることが確認された（entry 1）。ドナーアクセプター間の相互作用を強めるべく、ビナフチル骨格に電子供与基を導入したところ収率が改善した（entries 2,3）。ハロゲンの導入や芳香環の飽和化は収率を著しく低下させた（entries 4,5）。また母骨格にナフチル基を持つ触媒や、脂肪族のチオリン酸、リン酸分子では顕著に反応性が低下したことから、剛直なビナフチル骨格に加え、硫黄原子の存在が反応の進行に必須であることが示された（entries 6-8）。この触媒を用い、C-H 結合活性化による N ヘテロ芳香環のヒドロキシアルキル化やアルキル化が進行することが明らかになった（Scheme 1A,B）。またヘテロ芳香環分子を触媒化することでアルコールの脱水素反応やイミンのベンジル化にも成功した（Scheme 1C,D）。電子移動過程に関するメカニズムは分光学、計算化学による手法にて確認しており、講演にて詳細を発表する。[3)]



entry	organocatalyst	R^1	R^2	**3a** (%)
1	TPA	H	H	29
2	6,6'-OMe-TPA	OMe	H	54
3	7,7'-OMe-TPA	H	OMe	80
4	6,6'-Br-TPA	Br	H	8
5	H_8-TPA	–	–	ND
6	naphthyl TPA	–	–	26

Table 1. Optimization of the organocatalyst.



Scheme 1. Applications to four types of C-H functionalization.

1) Photoinduced intermolecular hydrogen atom transfer reactions in organic synthesis. H. Cao, X. Tang, H. Tang, Y. Yuan, J. Wu, *Chem Cat.* **2021**, *1*, 523.
2) Photocatalytic redox-neutral hydroxyalkylation of N-heteroaromatics with aldehydes. H. Fuse, H. Nakao, Y. Saga, A. Fukatsu, M. Kondo, S. Masaoka, H. Mitsunuma, M. Kanai, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12206.
3) Identification of a Self-Photosensitizing Hydrogen Atom Transfer Organocatalyst System. H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kobori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, H. Mitsunuma, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6566.

© The Chemical Society of Japan

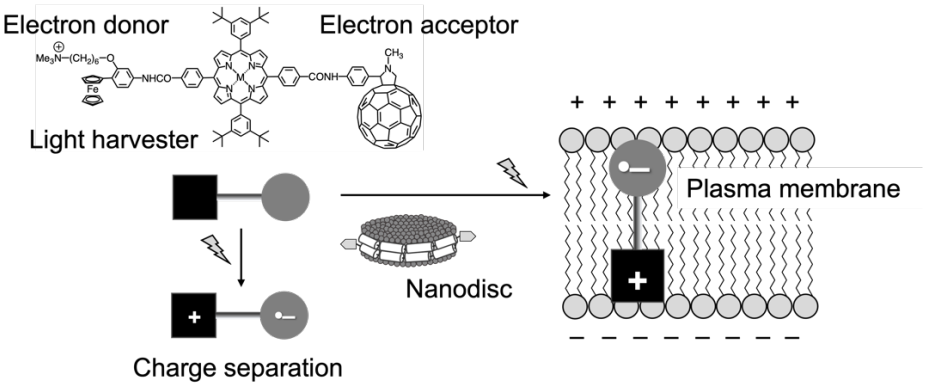
フェロセン–ポルフィリン–フラーレン連結分子による細胞膜電位の光制御

（富山県大院工・京大 iCeMS）村上 達也
Photoregulation of the Membrane Potential of Living Cells with Ferrocene-Porphyrin-Fullerene-Linked Molecules (*Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University*, *Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University*) ○Tatsuya Murakami

In living animal cells, there are a slight excess of cation and anion in the vicinity of the outer and inner surface of the cell membrane, respectively. Such a charge difference produces a membrane potential (V_m) across the plasma membrane. Neurotransmission is triggered by change in V_m. Ferrocene-porphyrin-fullerene-linked molecules are capable of generating an intramolecular long-lived charge-separated state under visible light irradiation, which can be regarded as a “nano-electric field”. We found that this state can be a novel tool to photocontrol V_m in neuronal cells.
Keywords : Photo-induced Charge Separation; Membrane Potential; Fullerene; Porphyrin; lipid nanoparticles

生きた動物細胞において、細胞膜の内外表層にはそれぞれアニオンとカチオンがわずかに過剰に存在している。この電荷の偏りは細胞膜に負の膜電位(V_m)を生じさせる。神経伝達はこの V_m の変化を起点としている。その際上記の偏りが解消され、V_m は増加する（脱分極）。フェロセン–ポルフィリン–フラーレン連結分子は、電子ドナー部位、光捕集部位、電子アクセプター部位が線上に並んだ分子であり、可視光照射下、長寿命電荷分離状態を分子内で生成する [1]。われわれはこの状態をナノ電場と捉え、神経細胞に作用させると、V_m を光制御できるのではないかと考えた（下図）。

この分子を可溶化して細胞膜に輸送するため、細胞膜親和性脂質ナノ粒子（ナノディスク）に搭載させた。この複合体を培養神経細胞に作用させ可視光照射すると、V_m が増加し、脱分極が誘導されることがわかった [2]。さらにこの光誘導脱分極は、可逆であることもわかった [3]。



© The Chemical Society of Japan

1) Modulating charge separation and charge recombination dynamics in porphyrin-fullerene linked dyads and triads: Marcus-normal versus inverted region. H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607.
2) Utilization of photoinduced charge-separated state of donor-acceptor-linked molecules for regulation of cell membrane potential and ion transport. T. Numata, T. Murakami, F. Kawashima, N. Morone, J. E. Heuser, Y. Takano, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, Y. Mori, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6092.
3) Elucidation of the mechanisms for the underlying depolarization and reversibility by photoactive molecule, T. Numata, R. Fukuda, M. Hirano, K. Yamaguchi, K. Sato-Numata, H. Imahori, T. Murakami, *Cell. Physiol. Biochem.* **2020**, *54*, 899.

© The Chemical Society of Japan

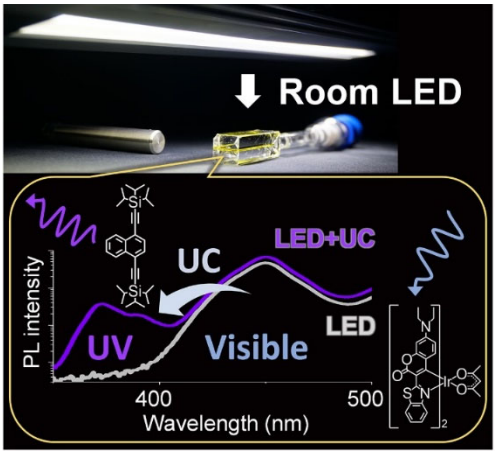
可視光から紫外光へのフォトン・アップコンバージョン

（九大院工）○楊井 伸浩
Visible-to-UV photon upconversion ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*)
○Nobuhiro Yanai

Ultraviolet (UV, λ < 400 nm) light is essential for various photochemical reactions, but is rarely found in sunlight, and light sources that generate UV light are inefficient and environmentally unfriendly. A solution to this problem is photon upconversion (UC) from visible (vis, λ > 400 nm) light to UV light. Among several mechanisms, UC based on triplet-triplet annihilation (TTA-UC) in particular has made remarkable progress in recent years, enabling efficient conversion of low-intensity visible light into UV light. In this talk, I will introduce the recent development of visible-to-UV TTA-UC, from the development of chromophores and their production into films to their application in photochemical reactions.
Keywords : Photon Upconversion, Photo-Excited Triplet State, UV Light

波長 400 nm 以下の紫外光は殺菌や排水処理、有用化合物の製造、人工光合成による水素製造など幅広い用途において重要である。しかし紫外光は太陽光にはほとんど含まれず、人工的に紫外光を生成する光源は効率や環境負荷の面に問題を抱えている。

その解決策の一つに、太陽光に多く含まれ、また人工的にも効率良く生成できる可視光を紫外光へと変換するフォトン・アップコンバージョンがある。中でも有機分子の三重項ー三重項消滅に基づくアップコンバージョン（TTA-UC）は、他の機構よりも弱い強度の光を変換可能であるという利点を有する。



可視光から紫外光への TTA-UC は 2006 年に初めて報告され [1)]、その後も精力的に研究が行われたが、効率が 10%以下と低く、太陽光よりも 1000 倍ほど強い強度の励起光が必要であった。我々は最近新しい色素材料の開発により 20%を超える TTA-UC 効率を達成し、太陽光や室内 LED といった弱い強度の可視光を紫外光へと変換することに成功した（右図）[2)]。本講演では重金属を用いない高効率な可視ー紫外 TTA-UC [3)]、波長 280~315 nm の UVB 光の発生と光化学反応への応用 [4)]、フィルム状態での可視ー紫外 TTA-UC、などの本分野の最近の進展を紹介したい。

1) W. Zhao, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11440.
2) N. Harada, Y. Sasaki, M. Hosoyamada, N. Kimizuka, N. Yanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 142.
3) M. Uji, N. Harada, N. Kimizuka, M. Saigo, K. Miyata, K. Onda, N. Yanai, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4558.
4) T. J. B. Zähringer, J. A. Moghtader, M.-S. Bertrams, B. Roy, M. Uji, N. Yanai, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.202215340.

© The Chemical Society of Japan

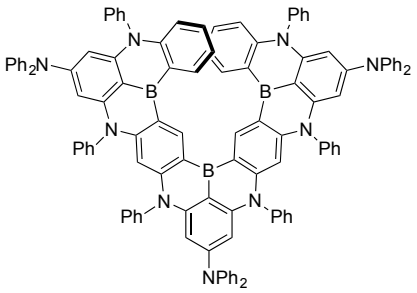
高色純度 MR-TADF 材料を用いた高効率有機 EL 素子の開発

（関西学院大院理工 [1]・京大院理 [2]）○小田 晋 [1]・川上 文吾 [1]・山崎 雄暉 [1]・堀内 優 [1,2]・畠山 琢次 [2]

Ultrapure Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes ([1]*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University,* [2]*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Susumu Oda,[1] Bungo Kawakami,[1] Yuki Yamasaki,[1] Masaru Horiuchi,[1,2] Takuji Hatakeyama[2]

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have attracted considerable attention since they have realized high internal quantum efficiency without employing any precious metals. However, the conventional TADF materials exhibit broad emission spectra, allowing poor color reproducibility and significant energy losses in the commercial displays. To overcome this problem, we developed an ultrapure blue TADF material (**DABNA**) using multiple resonance (MR) effect of boron and nitrogen atoms. However, the reported MR-TADF materials suffer from severe efficiency roll-off due to insufficient rate constants of reverse intersystem crossing process (k_{RISC}). Herein, we report a synthesis of novel MR-TADF material (**V-DABNA**) consisting of three DABNA subunits. The syntheses and properties of its analogs and the characteristics of OLED devices will be reported in this presentation.

Keywords : Organoboron Compounds; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Multiple Resonance Effect; Color Purity; Organic Light-Emitting Diodes



V-DABNA

近年，貴金属を用いず，最大で 100%の内部量子効率を可能とする新たな発光材料として，熱活性化遅延蛍光（TADF）材料が注目されている。しかしながら，TADF 材料は既存の発光材料に比べ，幅広な発光スペクトルを示すため，色純度の向上が望まれている。これに対し当研究室では，ホウ素と窒素の多重共鳴（MR）効果を利用することで，世界最高レベルの色純度を持つ青色 MR-TADF 材料（**DABNA**）の開発に成功している [1)]。これにより色純度の問題は解決されたが，**DABNA** の逆項間交差速度定数（k_{RISC}）は十分ではないために，有機 EL 素子を高輝度で駆動すると発光効率が大きく低下する（ロールオフ）という問題がある。そこで，今回，k_{RISC} の向上を目指して，3 つの **DABNA** 構造からなる新たな MR-TADF 材料（**V-DABNA**）の合成を行った [2)]。本講演では，類縁体の合成と物性，それを用いた有機 EL 素子の特性についても報告する予定である。

1) (a) Hatakeyama, T.; Shiren. K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777. (b) Kondo, Y.; Yoshiura, K.; Kitera, S.; Nishi, H.; Oda, S.; Gotoh, H.; Sasada, Y.; Yanai, M.; Hatakeyama, T. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 678.
2) (a) Oda, S.; Kawakami, B.; Yamasaki, Y.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Nakatsuka, S.; Hatakeyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 106. (b) Oda, S.; Kawakami, B.; Horiuchi, M.; Yamasaki, Y.; Kawasumi, R.; Hatakeyama, T. *Adv. Sci.* **2023**, 10, 2205070.

© The Chemical Society of Japan

有機電子デバイスにおける分子配向と構造ディスオーダーの役割

（理研 CEMS）○但馬 敬介・中野恭兵
Role of Molecular Orientation and Structural Disorder in Organic Electronic Devices (RIKEN CEMS) ○Keisuke Tajima, Kyohei Nakano

Molecular shape of semiconducting polymers greatly affects the optical and electrical properties of the organic devices through crystallinity and orientation in thin films. In addition, although structural disorder is often incorporated into conduction models, there are few experimental examples showing a correlation with electronic device performance. In this study, we aim to control the orientation and the structural disorder in organic thin films and correlate them with the performances in organic devices such as solar cells. We designed semiconducting polymers with both planar and zigzag structures and showed that the π-plane is oriented parallel to the substrate in the thin films. When used in organic solar cells, the polymers showed improved performance due to light absorption and high conductivity in the direction perpendicular to the thin film. We also varied the density of states distribution by mixing the polymers to reproduce the structural disorder of organic thin films and explored the correlation with performance in organic transistors.
Keywords : Semiconducting Polymers; Thin Films; Molecular Orientation; Structural Disorder; Organic Devices

半導体ポリマーの分子形状は、薄膜中の結晶性や配向性を通じて有機デバイスの光学的・電気的特性に大きく影響することが知られている。また構造のディスオーダーは伝導モデルにはよく組み込まれているものの、電子デバイス性能との相関を実験的に示した例は少ない。本研究では、有機薄膜中の配向性や構造ディスオーダーを制御し、有機太陽電池などの電子デバイスの性能との相関を明らかにすることを目的とした。平面性とジグザグ構造を併せ持つ半導体ポリマーを設計し、薄膜中でπ平面が基板と平行に配向することを示した。有機太陽電池に用いることで、光吸収と薄膜に垂直な方向の高い伝導性による性能向上が見られた。また、有機薄膜の構造ディスオーダーを再現するためにポリマー混合によって状態密度分布を変化させ、有機トランジスタにおける性能との相関を探った。

(1) Chen, F.; Nakano, K.; Kaji, Y.; Adachi, K.; Hashizume, D.; Tajima, K. Triphenyleno[1,2-c:7,8-c′]Bis([1,2,5]Thiadiazole) as a V-Shaped Electron-Deficient Unit to Construct Wide-Bandgap Amorphous Polymers for Efficient Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (48), 57743–57749.
(2) Nakano, K.; Chen, F.; Kaji, Y.; Tajima, K. Control of Molecular Orientations by Sequential Deposition to Enhance Organic Photovoltaic Performance. *Mater. Chem. Phys.* **2022**, *281*, 125849.
(3) Chen, F.; Nakano, K.; Kaji, Y.; Tajima, K. Design of Planar-Zigzag Semiconducting Polymers to Control Chain Orientation and Electronic Structure for Organic Photovoltaics. *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6* (20), 3062–3069.
(4) Nakano K.; Kaji Y.; Tajima K.; Impact of Narrowing Density of States in Semiconducting Polymers on Performance of Organic Field-Effect Transistors, *Small*, **2022**,DOI: 10.1002/smll.202205570.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Special Program | New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

[K403-3am] New Trends in Electrofunctional Materials via Dimensionality Control

Chair, Symposium organizer: Yoshiyuki Kuroda, Yusuke Ide

Fri. Mar 24, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3am-01] Progress in Nanosheet-based Supercapacitors

○Wataru Sugimoto[1] (1. Shinshu University)

9:05 AM - 9:35 AM

[K403-3am-02] Cooperation of Electrons and Protons in Functional Porous Ionic Crystals

○Sayaka Uchida[1] (1. The University of Tokyo)

9:35 AM - 10:05 AM

[K403-3am-03] Chiral van der Waals Superlattices for Spintronic Applications

○Masayuki Suda[1,2] (1. Kyoto Univ., 2. JST-PRESTO)

10:05 AM - 10:35 AM

[K403-3am-04] Game-changing electrode processes emerged from 2D π-conjugated frameworks

○Ken Sakaushi[1] (1. National Institute for Materials Science)

10:35 AM - 11:05 AM

[K403-3am-05] Advances in nanosheet synthesis and electronic functions

○Shintaro Ida[1] (1. Kumamoto Univ.)

11:05 AM - 11:35 AM

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

ナノシートを用いたスーパーキャパシタの現状と課題

（信州大繊維）○杉本　渉
Progress in Nanosheet-based Supercapacitors (*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*) ○Wataru Sugimoto

There is a strong demand for high surface area nanosized electrode materials for application in surface confined redox chemistry and electrocatalysis.[1] High electronic conductivity is an important factor for choice of electrode materials for applications that require rapid charge/discharge performance such as supercapacitors. Hence, electrodes based on conductive nanosheets such as noble metal oxides (RuO_2 and IrO_2) nanosheets, graphene, MXene, and transition metal dichalcogenides are attracting increased attention.

While these nanosheet materials have appreciable electronic conductivity, the extended two-dimensional morphology of nanosheets can inhibit migration of ions resulting in low power performance. Therefore, the orientation and stacking configuration of the nanosheets has a strong effect on the charge storage capability. For example, vertically aligned nanosheets exhibit several times higher power performance than horizontally aligned nanosheets.[2,3] The lateral size of nanosheets also affects the specific capacitance and rate performance.[4] In this talk, recent advances in the synthesis of conductive nanosheets, the orientational control of nanosheets, and methods to enhance the conductivity of electrodes with conductive nanosheets as binders will be briefly summarized and approaches to improve charge storage capabilities will be discussed.

Keywords : Nanosheet; Supercapacitor; Vertical alignment; Size effect

二次元ナノ材料のひとつであるナノシートの各種デバイスへの利用が検討されている[1]。我々は、各種導電性ナノシートの合成に取り組み、固液界面設計が材料特性やデバイス性能を大きく左右する電気化学キャパシタ（スーパーキャパシタ）や電極触媒などへの応用を展開してきた。

急速充放電性能が求められるスーパーキャパシタの場合、電子伝導性が高いことが重要となる。そこで貴金属酸化物、グラフェン、MXene や遷移金属カルコゲナイドなどの導電性ナノシートが注目される。一方で、ナノシートの二次元的な拡がりはイオンの移動を阻害する因子になり得る。そのため、ナノシートの配向や積層様式が性能を左右することがわかってきた。例えば、垂直配向ナノシートは水平配向ナノシートに比べて数倍の出力特性を示す[2,3]。また、ナノシートのサイズは容量にもレート特性にも影響することがわかってきた[4]。本講演では、これらの事例をもとに、理想的なナノシート電極構造について論じる。

© The Chemical Society of Japan

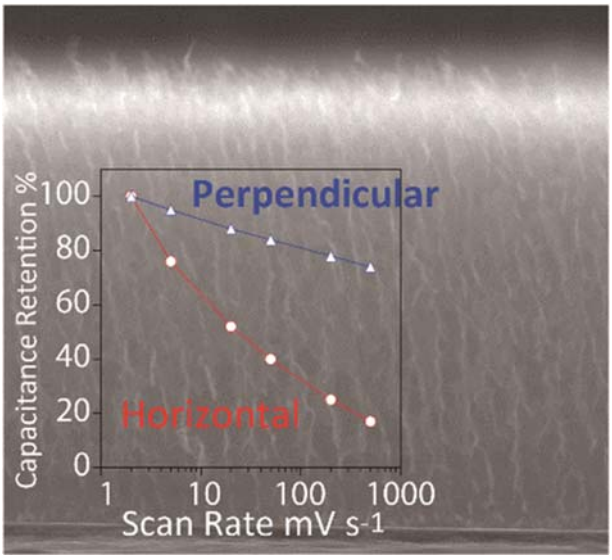


Figure. Vertically aligned graphene and its power performance compared to horizontally aligned nanosheets (inset). [2]

1) W. Sugimoto and D. Takimoto, *Chem. Lett*., **2021**, *50*, 1304.
2) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato, and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater*., **2019**, *2*(*2*), 1033.
3) T. Yoshida, D. Takimoto, D. Mochizuki, and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **2020**, *88*(*4*), 305.
4) J. Sato, Y. Takasu, K. Fukuda, and W. Sugimoto, *Chem. Lett*., **2011**, *40*(*1*), 44.

© The Chemical Society of Japan

電子とイオンの協奏による多孔性イオン結晶の機能創成

（東大院総合文化）内田さやか
Cooperative Effects of Electrons and Protons in Functional Porous Ionic Crystals (*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Sayaka Uchida

Considerable efforts have been devoted to developing oxygen evolution reaction (OER) catalysts based on transition metal oxides. Polyoxometalates (POMs) can be regarded as model compounds of transition metal oxides, and cobalt-containing POMs (Co-POMs) have received significant interest as candidates. Herein, we utilize porous ionic crystals (PICs)[1] based on Co-POMs, which enable the establishment of a composition–structure–function relationship to understand the origin of the synergistic catalysis. Specifically, a Keggin-type POM [α-$CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ and a Cr-complex $[Cr_3O(OOCCH_2CN)_6(H_2O)_3]^+$ are implemented as building blocks of PIC for OER under non-basic conditions. The PIC exhibits efficient and sustained OER catalytic activity while each building block is inactive. Electrochemical and spectroscopic studies clearly show that the synergistic catalysis originates from the charge transfer from the Cr-complex to [α-$CoW_{12}O_{40}]^{6-}$; the increased electron density of [α-$CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ may increase its basicity and accelerate proton abstraction as well as enhance electron transfer to stabilize reaction intermediates adsorbed on [α-$CoW_{12}O_{40}]^{6-}$.
Keywords : electron; proton; metal-oxo clusters

環境・エネルギー問題を解決する方策として，水素をエネルギーキャリアとする水素社会への移行が注目されている。なかでも地球に豊富に存在する水の電気分解（水電解：$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$, 1.23 V）により水素を製造する技術の確立は，水素社会の実現において急務な課題である。しかし，水電解の酸化側の半反応である酸素生成反応（Oxygen Evolution Reaction (OER)：$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$）は，反応速度が遅く活性化過電圧が大きい。OER は，貴金属酸化物触媒によって促進されることが知られ，持続可能性・低コスト化の観点からコバルト（Co）等の貴金属フリー触媒の探索が進められている。2010 年に Co を含有するポリオキソメタレート（POM）触媒が OER 活性を示すとの報告を発端として，様々な Co 含有 POM が合成されてきたが，分子表面に露出する Co 種の分解による活性低下という問題がある。我々は，Co 内包 POM $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$とカチオン性金属錯体$[Cr_3O(OOCCH_2CN)_6(H_2O)_3]^+$を構成ブロックとする多孔性イオン結晶 $K_2[Cr_3O(OOCCH_2CN)_6(H_2O)_3]_4[Co^{II}W_{12}O_{40}]\cdot 32H_2O$（**Cr-CN-CoW**）を合成した[2]。**Cr-CN-CoW** は，酸性から弱酸性条件において，構成ブロック単体の 40 倍以上の OER 活性を示した。この特異な活性の起源を明らかにするため，赤外分光，X 線光電子分光等の分光学的手法により多角的に検討を行ったところ，Cr 錯体から POM への電荷移動が活性の起源であることがわかった。電荷移動に伴う POM のフェルミレベルの上昇と POM の骨格酸素原子の塩基性向上が，OER の素反応として重要なプロトンの引き抜きを促進したと考えられる。

1) Y. Shimoyama, S. Uchida, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 21 (Highlight Review). 2) Y. Shimoyama, N. Ogiwara, Z. Weng, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2980.

© The Chemical Society of Japan

キラルファンデルワールス超格子の創製とスピン機能の開拓

（京大院工・JST さきがけ）○須田 理行
Chiral van der Waals Superlattices for Spintronic Applications (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, JST-PRESTO)○Masayuki Suda

In this work, novel van der Waals superlattices were designed by introducing molecular chirality into the van der Waals gaps of layered transition metal dichalcogenides. In this presentation, two kinds of their applicaions will be introduced. One is for the effective oxygen evolution reaction and the other is for the superconducting diodes..
Keywords : Chirality; Transition Metal Dichalgogenide; Spintronics; Superconductivity; Water electrolysis

本研究では、遷移金属ダイカルコゲナイドの層間にキラル分子をインターカレーションすることで、新たなキラルファンデルワールス超格子を創製し、キラリティ誘起スピン選択性に基づくスピン機能の開拓を行っている。本講演では、キラルファンデルワールス超格子を①スピン偏極電流による効率的酸素発生触媒、および②超伝導ダイオード効果を示すキラル超伝導体、へと応用した研究例について紹介する。

1) Z. Bian, M. Suda et al., *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2201063.

© The Chemical Society of Japan

二次元π共役高分子構造体が創発する革新的電極過程

([1] *Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science*) ○Ken Sakaushi,[1]

Keywords: π-conjugated Frameworks; Multielectron Transfer; Electrode Process

High-performance yet cost-effective advanced rechargeable battery is a game-changing device for effective use of electricity supplied from wind and sun and achieve “carbon neutrality”. The criteria of advanced battery are extraordinarily challenging: (1) Energy density of 500 Wh/kg in a battery pack form; (2) Price with < 100 $/KWh; (3) Duration with > 10 years.[1] In addition, because enormous number of devices are necessary, this battery should be constituted of sustainable elements. However, so far, there is no such battery system to satisfy whole these criteria. Here two-dimensional π-conjugated coordination frameworks (2DpCFs) are shown to be one of possible candidate electrode materials for such advanced batteries.[2-5] A key property in 2DpCFs is the designer electronic structure: we can tune their electronic properties by selection of metal cation and linkers;[6] therefore, we can also control the electrochemical properties of 2DpCFs. As the result, the bis(diimino)copper framework was found to show electron-transfer-number of 3.5 with cation/anion co-redox mechanism together with a dual-ion mechanism. In this talk, the role of the cation–anion interactions for this property will be shown by using an experiment/theory collaboration applied to a series of the model electrode systems based on different metal–nitrogen bonds. These models provide designer multielectron-transfer due to the tunable π-d conjugated electronic structures. In this work, we show that, in addition to tunable electronic structures, it is found that the specific cation-anion bonds in 2DpCFs show a unique reversible rearrangement upon electrochemical Li-intercalation. This dynamic structural change can be seen as an analogue to the well-known flexibility to host-guest interactions of this type of materials, for example, upon uptaking various small molecules,[7] and this dynamic process is also an essential for a significant reversible multielectron-transfer property.

1) M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, *Mater. Horiz*. **2020**, *7*, 1937. 2) K. Sakaushi, H. Nishihara, *Acc. Chem. Res*. **2020**, *54*, 3003. 3) K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2018**, *57*, 8886. 4) M. Amores, K. Wada, K. Sakaushi, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 9215. 5) D. Xia, K. Sakaushi, A. Lyalin, K. Wada, S. Kumar, M. Amores, H. Maeda, S. Sasaki, T. Taketsugu, H. Nishihara, *Small*, **2022**, *18*, 2202861. 6) K. Sakaushi, In *Functional Organic and Hybrid Nanostructured Materials: Fabrication, Properties, and Applications*, Li, Q. (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 419-444 (2018). 7) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev*. **2005**, *34*, 109.

© The Chemical Society of Japan

ナノシート合成の進展と電子機能

（熊本大学[1]）○伊田 進太郎[1]
Advances in Nanosheet Synthesis and Electronic Functions ([1]*Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University*)○Shintaro Ida[1]

Two-dimensional materials are known to exhibit different physical properties compared with the bulk materials, such as quantum size effects originating from dimensionality reduction. The 2D-materials have attracted attention in the research on electrode materials for batteries, capacitors and fuel cells, and nanosheet materials with electronic conductivity, ionic conductivity and catalytic functions are being investigated. For example, the conductivity of graphene oxide changes from proton conductivity to electronic conductivity depending on the type and amount of surface oxygen functional groups, making it possible to create carbon devices such as all-carbon capacitors where the electrode and electrolyte are entirely made of graphene oxide by controlling the surface oxygen functional groups. In addition, new 2D materials such as metal oxynitride nanosheets, metal nitride nanosheets and metal nanosheets has also attracted attention. In this presentation, the synthesis of such graphene oxide and oxynitride nanosheets and their characteristics will be introduced, as well as research on their application to fuel cells, capacitors and electrocatalysts as related to their electronic functions.
Keywords : Nanosheet; graphene oxide; oxynitride; fuel cell

二次元構造を持つ物質は次元性の低下に由来する量子サイズ効果のようなバルク材料とは異なる物性を示すことが知られており、多方面で研究が発展している。電池、キャパシタ、燃料電池の電極材料の研究においても二次元材料は注目されており、電子伝導性、イオン伝導性、触媒機能などを有するナノシート材料の研究が進んでいる。例えば、酸化グラフェンは表面酸素官能基の種類や量によって、伝導性がプロトン伝導性から電子伝導へと変化するため、表面酸素官能基を制御することによって、電極と電解質がすべて酸化グラフェンからなるオールカーボンキャパシタなどのカーボンデバイスを創製することが可能となっている。また、金属酸窒化物ナノシート、金属窒化物ナノシート、金属ナノシートなどの新しい二次元物質の研究も盛んになりつつある。

本発表では、このような酸化グラフェンや酸窒化物ナノシートなどの合成やその特徴について紹介するとともに、その電子機能関連として、燃料電池、キャパシタ、電極触媒等への応用研究を紹介する。

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Special Program | Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

[K403-3pm] Colloidal Dispersion and Aggregation for Future Battery and Electronic Material Technologies

Chair, Symposium organizer: Shinich Takeda, Tetsu Yonezawa
Fri. Mar 24, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K403 (K403, Lecture Hall Bldg. [4F])

[K403-3pm-01] Powder-film-formation Process Informatics for autonomous exploration of multi-dimension process parameters

○Keisuke Nagato[1] (1. The University of Tokyo)
1:05 PM - 1:35 PM

[K403-3pm-02] High-resolution printed electronics for high-throughput and large-area devices

○Yasuyuki Kusaka[1] (1. AIST)
1:35 PM - 2:05 PM

[K403-3pm-03] Numerical simulation of the formation and response of colloidal structures during fabrication process: dispersing, coating, and drying

○Rei Tatsumi[1] (1. UTokyo)
2:05 PM - 2:35 PM

[K403-3pm-04] Mixing process and dispersion state of electrode slurry for Lithium-ion battery

○Maiko Kawakubo[1] (1. PRIMIX Corporation)
2:35 PM - 3:05 PM

[K403-3pm-05] Particle Design for Copper-based Paste in Electronic Component and Electrodes : Low-Temperature Sintering and Oxidation Resistance

○Hideya Kawasaki[1] (1. Kansai University)
3:05 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

多次元プロセスパラメータの自律探索のための粉体成膜プロセスインフォマティクス

（東大工）○長藤 圭介
Powder-film-formation Process Informatics for autonomous exploration of multi-dimension process parameters
(*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Keisuke Nagato

The final performance of both new materials developed through Materials Informatics and conventional materials changes greatly depending on the cooking method, that is, the process. Process development, which is one of Japan's strengths, is required to have high throughput in the DX era. “Process Informatics” is expected as one of the solutions. I introduce the case of autonomous exploration of powder-film-formation process, whose phenomena is complexed and have combinatorial explosion while is essential for manufacturing of fuel cells or batteries realizing for the next-generation carbon-neutral society.
Keywords : Process Informatics; Powder-film-formation; autonomous exploration; Bayesian Optimization

マテリアルズインフォマティクスで開発された新材料も，従来の材料も，その料理方法，すなわちプロセス次第で，最終性能が大きく変わります．日本の強みであるプロセス開発は，DX の時代でハイスループット化が求められています．その一つの解決策としてプロセスインフォマティクスが注目されています. 複雑現象でかつプロセス組み合わせ爆発が起きつつあるものの, 今後カーボンニュートラル社会に欠かせない燃料電池・蓄電池のものづくりに必須な粉体成膜プロセスの自律探索を紹介します.

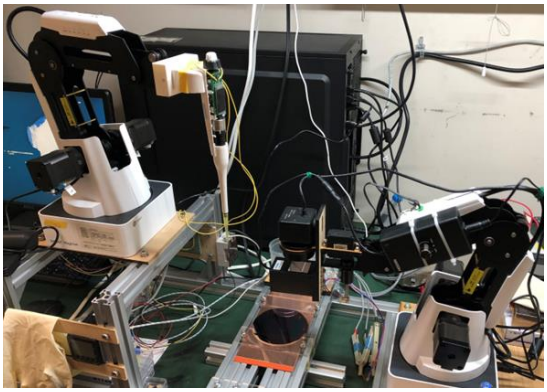


図　自律プロセス探索実験装置の概要（左が滴下ロボット，右が撮影ロボット）

1) 長藤圭介ほか「粉体成膜プロセス研究のハイスループット化のためのデータ駆動型粉体プロセス・インフォマティクス」機械の研究，2020 年 7 月号，511-516.
2) K. Nagai, T. Osa, G. Inoue, T. Tsujiguchi, T. Araki, Y. Kuroda, M. Tomizawa, K. Nagato, “Sample-efficient parameter exploration of the powder film drying process using experiment-based Bayesian optimization”, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 1615. https://doi.org/10.1038/s41598-022-05784-w
3) YouTube video; https://youtu.be/z1pIU1X_jW8

© The Chemical Society of Japan

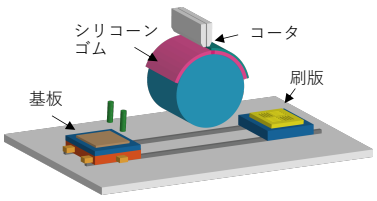
超微細回路を簡便・高速・大面積に印刷できる新原理の印刷技術

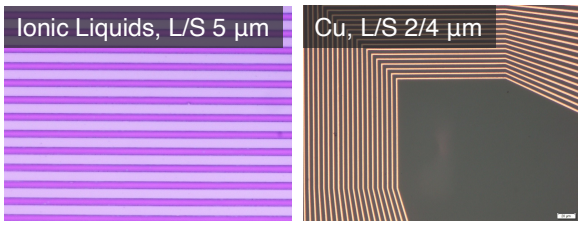
（産総研センシングシステム研究センター）○日下 靖之
High-resolution printed electronics for high-throughput and large-area devices ([1]*Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Science and Technology*) ○Yasuyuki Kusaka

Printed electronics gathers attention as it realizes a facile, large-area, cost-effective patterning of nanomaterials for electronic device fabrications. By selectively transferring an applied ink layer that has dried on a silicone sheet to exhibit an elastoplastic behavior, single-micrometer level patterns can easily be patterned[1)]. We have revealed that an optimal solid content at the dried state to this printing is around 45 vol% and higher content reduced the adhesiveness of the ink layers, implying an upper limit for successful patterning[2)]. By using ionic liquids as the drying state controller, a fine patterning of semi-solid electrolytes is also enabled[3)]. By formulating nano-colloid inks, various devices are demonstrated such as thin-film thermistors, thin-film transistors and micro-supercapacitors.
Keywords : Printed electronics; Colloid; Drying; Rheology

各種機能性ナノコロイド材料をインク化し、印刷法によってパターニングすることで様々な電子デバイスを大面積かつ簡便に製造可能になる。しかしスクリーン印刷やインクジェット印刷は、フォトリソと比べて解像性及び膜厚安定性が劣り、応用先が限定される。一方、シリコーンゴムの溶媒吸収選択性を利用してナノ分散液を弾塑性が発現するまで乾燥させたのちに、付着力と膜破断によってパターニングすると、膜厚一定かつ一桁ミクロン解像度の微細回路が容易に形成できる [1)]。

モデルインクによる検討から、半乾燥時固形分率が 45 vol%程度で最適な印刷が可能であることが明らかになった [2)]。この考え方に基づき、残存溶媒としてイオン液体を用いることで半固体電解質の微細パターニングに成功した [3)]。また各種ナノコロイドインクを開発することで温度センサ、マイクロスーパーキャパシタ、薄膜トランジスタなどの応用デバイス開発をおこなった。





1) Recent advances in reverse offset printing: an emerging process for high-resolution printed electronics, Y. Kusaka et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, SG0802.
2) Micro-transfer patterning of dense nanoparticle layers: roles of rheology, adhesion and fracture in transfer dynamics, Y. Kusaka et. al., *Soft Matter* **2020**, *16*, 3276-3284.
3) High-resolution patterning of silica nanoparticle-based ionogels by reverse-offset printing and its characterization, Y. Kusaka et. al., *Flex. Print. Elec.* **2020**, *7*, 035013.

© The Chemical Society of Japan

コロイド系の動的構造形成・応答シミュレーション：分散から塗布・乾燥まで

（東大環安セ [1]）○辰巳 怜 [1]
Numerical simulation of the formation and response of colloidal structures during fabrication process: dispersing, coating, and drying ([1]*Environmental Science Center, The University of Tokyo*) ○Rei Tatsumi[1]

Various functional materials such as battery electrodes and electronic materials are produced from colloidal suspensions. In the fabrication of these materials, the non-equilibrium structure formation of colloidal particles is induced during the operations: dispersing, coating, and drying. Since the formed colloidal structures affect operational efficiency and material performance, we have developed a numerical simulator to understand the relationship between the structure formation and the operational conditions. We will discuss the results that have been obtained by the numerical simulations.
Keywords : Colloid; Direct numerical simulation; Langevin dynamics; Rheology

コロイド系の塗布・乾燥プロセスにより電池電極や電子材料などの様々な機能材料が作製される（図 1）. 材料性能は粒子が形成する高次構造により決定付けられるため，その制御が課題となる．また，構造形成はレオロジー特性や乾燥特性にも反映され，塗布・乾燥プロセスそのものにも影響を及ぼす.

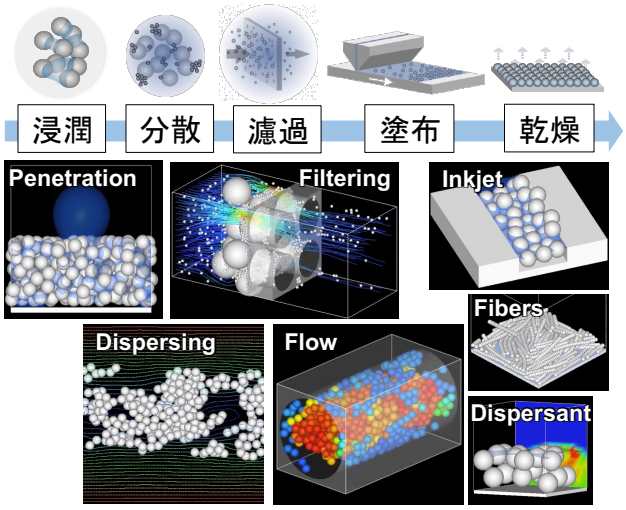


図 1. コロイド系からの材料作製プロセスと
各単位操作の SNAP による数値計算例.

コロイド系の構造形成については, DLVO 理論などの粒子間ポテンシャルに基づく平衡論・速度論を用いて分散・凝集がこれまで議論されてきた．しかし，塗布・乾燥プロセスでは，流動場や乾燥場（気液界面の作用）という外場が駆動する動的な構造形成を考える必要がある．そのための方法として，流動場・乾燥場の下での粒子の微視的運動から構造形成過程を解析・可視化する数値シミュレータ SNAP（Structure of NAno Particles）を開発し，考察を進めてきた [1-3]．本講演では，SNAP を通じてこれまでに得てきた知見を紹介する.

1) SNAP 研究会, https://www.product-innovation.or.jp/snap/index_snap2019.html.
2) 辰巳怜，色材協会誌 **94**(2), 52 (2021).
3) 辰巳怜，小池修，山口由岐夫，化学工学 **80**(3), 179 (2016).

© The Chemical Society of Japan

リチウムイオン二次電池用電極スラリーの調整方法とスラリー分散性に関する検討

（プライミクス株式会社）○川久保　舞子
Mixing process and dispersion state of electrode slurry for Lithium-ion battery (*PRIMIX Corporation*) ○Maiko Kawakubo

The electrode of lithium-ion battery is manufactured through the steps: mixing of electrode materials, coating on the current collector foil, and solvent drying and pressing. Especially, electrode slurry manufacturing process is important to produce high-performance and high-quality electrodes. We have developed a continuous slurry manufacturing process using a high-speed thin-film mixer. The viscosity of the cathode slurries prepared by a conventional batch-type mixer and the high-speed mixer are showed in Table. The slurry viscosity is affected by mixing equipment and manufacturing process even if the slurry combination is the same. In this presentation, I would like to report on verification of the slurry properties and dispersibilities of the prepared slurries through preparing electrode slurries under several mixing conditions using the high-speed mixer.
Keywords : Lithium-ion battery; Dispersion; Electrode Slurry; High-speed Mixer

リチウムイオン二次電池の電極は材料混合（スラリー製造)、集電箔への塗工、溶媒の乾燥、プレスといった過程を経て製造されるが、中でも電極スラリーの製造工程は電極性能や品質を左右する重要な工程の一つである。電極スラリーは一般的にバッチ式の混練装置で製造されるが、当社では薄膜旋回式の高速ミキサーを使用した連続式でのスラリー製造方法に関する技術開発を行っている[1)]。表にバッチ式ミキサーと高速ミキサーで作製した正極スラリーの粘度を示す。バッチ式ミキサーでは 5 分または 20 分間の固練り混練（固形分 85%）を行った後に所定の固形分（固形分 63%）まで希釈してスラリーを得た。高速ミキサーでは固形分 63%で予備混合を行い、0.5、1、3 分間の分散処理を実施した。同一配合でも使用する装置や製造工程が異なるとスラリー粘度に影響を及ぼす。スラリー粘度は次工程の塗工プロセスにおいて重要な指標であるが、一方でスラリー中の微細な分散状態を評価するには不十分であり、当社ではスラリーの分散性評価手法に関する検討を行っている。本講演では高速ミキサーを用いて種々の条件にて電極スラリーを調整し、そのスラリー性状や分散性について検証した事例を報告する。

Table Electrode slurries prepared under various dispersion conditions

Mixer	Dispersion condition			Total Mixing Time [min]	Slurry Viscosity [mPa・s]
	Solid content [%]	Mixing Speed	Time [min]		
Batch Mixer	85	60 rpm	5	69	9453
	85	60 rpm	20	86	6200
High-speed Mixer	63	25 m/s	0.5	5.5	9000
	63	25 m/s	1	6	8467
	63	25 m/s	3	8	5433

1)　冨桝, 川久保, 森安, 和仁, 神野, 第 62 回電池討論会要旨集, 3B21(2021)

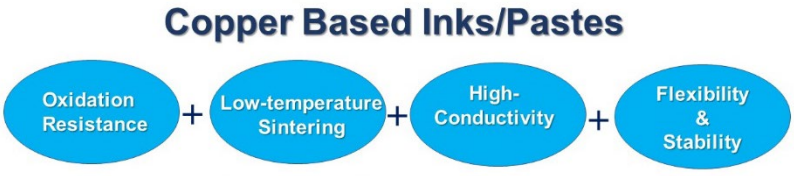
© The Chemical Society of Japan

電子部品電極用銅ペーストの粒子設計指針：低温焼成と耐酸化性の両立

（関西大化学生命工）○川﨑 英也
Particle Design for Copper-based Paste in Electronic Component and Electrodes : Low-Temperature Sintering and Oxidation Resistance (*Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials, and Bioengineering, Kansai University*)
Hideya Kawasaki

Copper (Cu) has been utilized as metal for fabricating metal-based inks/pastes for printed/flexible electronics. However, the disadvantages of Cu-based inks/pastes are their instability against oxidation under ambient conditions and the tendency to form insulating layers of Cu oxide. In this presentation, we summarize the surface and interface designs for Cu-based conductive inks/pastes, in which the strategies for the oxidation resistance of Cu and low-temperature sintering are applied to produce highly conductive Cu patterns/electrodes on flexible substrates.
Keywords：Copper-based inks/pastes, Oxidation resistance, Low-temperature sintering

金属ナノインク・ペーストをインクジェットやスクリーン印刷などで印刷・塗布し，低温焼成で金属ナノ粒子が融合して配線を形成する印刷配線形成技術（プリンテッドエレクトロニクス）は，低コスト・配線形成の簡便性・環境保全・フレキシブルな高分子フィルムへの配線形成が可能など多くの利点がある。パワーエレクトロニクスの接合用導電性材料としても，金属ナノインク・ペーストは需要が高まっている。パワー半導体チップと絶縁体基板を接合する接合部には，高い熱伝導と電気伝導の特性を併せ持つ金属ナノインク・ペーストが適しているからである。これらの用途では低温プロセスが好ましいため，低温焼結可能な金属ナノインク・ペーストの開発が求められている。金属ナノインク・ペーストには銀系粒子が多く利用されているが，高コストやマイグレーションによる配線の欠落が課題となっている。これに対し，銅は導電性に優れ，価格も安く，マイグレーション傾向が小さいなど，導電性インク・ペースト材料として有用である。しかし，銅の酸化による電気抵抗率の上昇が大きな課題となっている。本章では，銅系ナノインク・ペーストを中心に，低温焼結と耐酸化性の両立に向けた粒子表面及び界面設計として，(1) 自己還元能を有する低温焼結性銅ナノインク，及び(2)耐酸化性付与した低温焼結性銅ナノインクを中心に紹介する[1-5]。



[1]Hokita et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 19382 (2015);[2] Akiyama et al. *Adv. Eng. Mater.* 19, 170025(2017);[3] Kanzaki et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 20852 (2017);[4] Tomotoshi et al. *Nanomaterials* 10, 1689 (2020);[5] Tomotoshi et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 20906(2021)

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Special Program | Protein Dynamics Chemistry: Chemistry and Materials Science for Visualizing and Manipulating Protein Dynamics

[K102-4am] Protein Dynamics Chemistry: Chemistry and Materials Science for Visualizing and Manipulating Protein Dynamics

Chair, Symposium organizer: Takahiro Muraoka, Tomohide Saio
Sat. Mar 25, 2023 9:00 AM - 11:40 AM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-4am-01] Protein conformational changes investigated by NMR and ESR using paramagnetic lanthanide tags

○Tomohide Saio[1] (1. Tokushima University)
9:05 AM - 9:30 AM

[K102-4am-02] Understanding the dynamic assembly of protein disulfide isomerase enzymes during their catalytic reaction

○Masaki Okumura[1] (1. FRIS, Tohoku univ.)
9:30 AM - 9:55 AM

[K102-4am-03] Protein Folding Promotion by Kinetically Controlled Multistep Reactions

○Takahiro Muraoka[1,2] (1. Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 2. KISTEC)
9:55 AM - 10:20 AM

[K102-4am-04] Visualizing the microscopic dynamics of biorelevant molecules by computational science

○Go Watanabe[1,2] (1. Kitasato Univ., 2. KISTEC)
10:20 AM - 10:45 AM

[K102-4am-05] Regulation of Spatio-Temporal Dynamics of Engineered Proteins in Vivo and Its Application for Ischemic Stroke Therapy

○Itsuki Ajioka[1,2] (1. Tokyo Medical and Dental Univ., 2. KISTEC)
10:45 AM - 11:10 AM

[K102-4am-06] Regulation of cytoskeletal dynamics in new neurons for brain regeneration

○Naoko Kaneko[1] (1. Doshisha University)
11:10 AM - 11:35 AM

©The Chemical Society of Japan

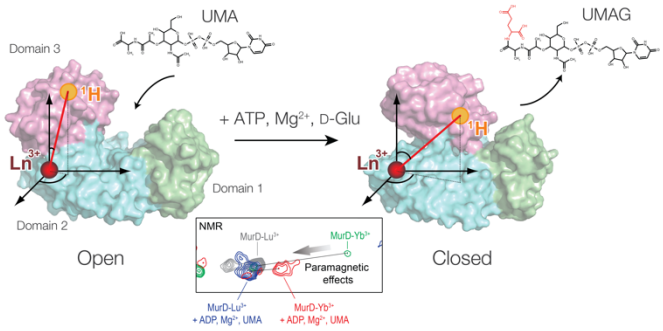
ランタノイドタグを用いた NMR と ESR によるタンパク質のコンフォメーション解析

(徳島大先端酵素 [1]) ○齋尾 智英 [1]
Protein conformational changes investigated by NMR and ESR using paramagnetic lanthanide tags ([1]*Institute of Advanced Medical Sciences, Tokushima University*) ○Tomohide Saio[1]

Despite the dynamic features of proteins in solution, the structural variations and changes of proteins in solution are poorly understood mainly because of the scarcity of the effective methods in solution structural study. Here in this study, paramagnetic lanthanide ions were exploited in NMR and ESR to investigate conformational variations and changes of a multidomain protein enzyme MurD. Paramagnetic lanthanide ions were immobilized on specific sites in MurD by a lanthanide-binding tag. In NMR, long-range structural information extracted from the paramagnetic effects highlighted ligand-driven conformational change of the protein. In ESR, the distance distribution between the lanthanide ions attached on the two different sites in MurD showed conformational variation of MurD.

Keywords : Protein conformational change; multi-domain protein; paramagnetic lanthanide ion; NMR; ESR

溶液中のタンパク質は動的であり，リガンド結合や翻訳後修飾などによって立体構造を変化させながら機能している．そのため，タンパク質の動的な姿を理解することは，そのタンパク質のメカニズムの理解に重要であるが，一方で，有効な手法の欠如のために，多くのタンパク質について動的な特性は十分に理解されていない．本研究では，常磁性ランタノイドイオンを用いた NMR と ESR によって，マルチドメインタンパク質 MurD の構造解析に取り組んだ．NMR 実験では，常磁性効果に基づいて，リガンド結合に伴う MurD のコンフォメーション変化を解析した [1]．ESR 実験では，2 箇所に導入した常磁性ランタノイドイオン間の距離分布を計測することにより，マルチドメインタンパク質のコンフォメーション分布を解析した [2]．



1) Ligand-driven conformational changes of MurD visualized by paramagnetic NMR. Saio T, Ogura K, Kumeta H, Kobashigawa Y, Shimizu K, Yokochi M, Kodama K, Yamaguchi H, Tsujishita H, Inagaki F. *Sci Rep.* **2015**, 5, 16685.
2) Conformational ensemble of a multidomain protein explored by Gd^{3+} electron paramagnetic resonance. Saio T, Hiramatsu S, Asada M, Nakagawa H, Shimizu K, Kumeta H, Nakamura T, Ishimori K. *Biophys. J.* **2021**, 120, 2943-2951.

© The Chemical Society of Japan

基質触媒における PDI 酵素群の動的会合体形成の理解

（東北大学際研[1]）○奥村　正樹[1]

Understanding the dynamic assembly of protein disulfide isomerase enzymes during their catalytic reaction ([1]*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University*)○Masaki Okumura[1]

In mammalian cells, nearly one-third of nascent proteins are destined to insert into the endoplasmic reticulum (ER) where they undergo disulfide bond formation, isomerization and reduction with the aid of more than 20 members of the Protein Disulfide Isomerase (PDI) family (PDIs). One likely reason for the presence of such a high number of PDI family chaperone/enzyme is the need to deal with a wide variety of secretory proteins under various conditions to maintain protein homeostasis in the secretory pathway. Therefore, recent structural and physiological studies on the diverse proteostasis network constituted by PDIs have been extensively undertaken.

So far, we have been accumulating the molecular actions of PDI family members by an interdisciplinary approach such as crystallography, SAXS, NMR, and high-speed AFM [1-2]. In this symposium, I introduce how the dynamic assembly of PDIs with distinct functions are regulated to guide client folding in the ER.

Keywords : PDI family; oxidative folding; structural dynamics

シャペロンや酵素は生理学的機能調節のため時折その会合状態を変調させ、環境に応答する。これまで小胞体内局在のフォールディング補助因子 PDI family の構造機能相関研究を進めた。近年ではこれら補助因子が自身の会合状態を変えることでフォールディング触媒に適した空間を創出し、基質のフォールディング状態を制御する反応場を提供することがわかった。異なる機能を持つ PDI family の動的会合体の形成機序について発表する。

1) A unique leucine-valine adhesive motif supports structure and function of protein disulfide isomerase P5 via dimerization. M. Okumura, S. Kanemura, M. Matsusaki, M. Kinoshita, T. Saio, D. Ito, C. Hirayama, H. Kumeta, M. Watabe, Y. Amagai, Y.H. Lee, S. Akiyama, K. Inaba K, *Structure.* **2021**, *29*, 1357.

2) Dynamic assembly of protein disulfide isomerase in catalysis of oxidative folding. M. Okumura, K. Noi, S. Kanemura, M. Kinoshita, T. Saio, Y. Inoue, T. Hikima, S. Akiyama, T. Ogura, K. Inaba K, *Nat Chem Biol.* **2019**, *15*, 499.

© The Chemical Society of Japan

速度論効果を利用する多段階蛋白質フォールディング促進

（東農工大院工[1]・神奈川産技総研[2]）○村岡 貴博[1,2]
Protein Folding Promotion by Kinetically Controlled Multistep Reactions ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2] *Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*)○Takahiro Muraoka,[1,2]

Folding is a critical reaction of proteins to acquire the biological functions. In the oxidative protein folding, disulfide bond formation between the native cysteine pairs allows for folding to the native forms, while misfolded forms are produced by the disulfide bonding between non-native cysteine pairs. Therefore, promotion of not only disulfide bond formation but also its shuffling is important for encouraging the folding into the native forms. In this study, thiol-based synthetic protein folding promotors have been developed. Inspired by protein disulfide isomerase (PDI), an enzyme promoting oxidative protein folding, synthetic compounds bearing activated thiol units with enhanced nucleophilicity and oxidizability have been designed. These chemical characteristics of the thiol unit are effective for prompting the protein folding, which afforded the native form proteins with significantly high yields. Molecular design and biochemical characterizations of the thiol compounds will be presented.
Keywords : Thiol; Protein Folding; Kinetic Effect; Disulfide; Redox

タンパク質は生命活動の中心を担う生体高分子であり、近年では、医薬品開発の主要物質としても注目を集める。遺伝子改変技術や、計算科学など、タンパク質構造の精密エンジニアリングを可能にする生物学・物理学アプローチが発展しつつある。タンパク質の機能発現には、その立体構造が密接に関わる。立体構造形成（フォールディング）を制御、促進する技術は、遺伝子改変技術によって設計された一次構造を、計算科学で予測される三次構造へ導くものであり、目的の生化学的機能を得る上で必要不可欠である。我々は、タンパク質のフォールディングプロセスを有機化学的にとらえ、低分子化合物を基盤とする化学的なフォールディング促進技術の構築を目指している[1)]。

タンパク質フォールディングは、水素結合や疎水性相互作用などの非共有結合形成に加え、複数のシステイン残基を有する場合、共有結合であるジスルフィド(SS)結合形成を伴う。SS 結合形成を伴うフォールディングは酸化的フォールディングと呼ばれ、SS 結合を組むシステインペアによりタンパク質の立体構造は操作される。天然型システインペアによる SS 結合形成は天然構造を与える一方、非天然型システインペアによる SS 結合形成は非天然構造に導き、時に凝集体を形成する。SS 結合を有するタンパク質は、抗体やインスリンなど多種に及び、その効率的なフォールディング促進は、学術、産業分野において重要である。

細胞内では、複数酵素が段階的に翻訳タンパク質に作用し、そのフォールディングを促進していることが近年報告されている[2)]。中でも、主に次の 2 つの素反応の連携が示されている。

© The Chemical Society of Japan

i) SS 結合導入の促進：ERp46 が触媒。粗雑ながらタンパク質に SS 結合を迅速に組み込む。
ii) SS 結合組替えの促進：PDI が触媒。非天然型 SS 結合を天然型へと組み替える。

タンパク質が高濃度に密集する細胞内環境で酵素による多段階反応が行われており、我々はこの仕組みが、疎水部を表面露出した還元変性タンパク質の凝集を抑え、迅速なフォールディングを進めることに効果的であると着想した。つまり、ERp46 の作用により基質タンパク質を迅速に折り畳み、表面疎水性を低下させた後、PDI の作用により天然構造形成に至る多段階反応触媒の機序である。そこで本研究では、ERp46 と PDI それぞれ類似の作用を示す化合物を開発し、それらを連携させることで、凝集しやすい濃縮環境においてもフォールディングを促進する反応システムの構築を目指した。

Bovine Pancreas Trypsin Inhibitor (BPTI)をモデルタンパク質に用い、逆相 HPLC 分析によりフォールディング過程をモニターした。ERp46 模倣分子を加えたところ、添加後 1 分で還元変性体に対して迅速に SS 結合を導入する作用が観察されたが、殆どは非天然型へのジスルフィド結合の導入であった。PDI 模倣分子を用いたところ、ERp46 模倣分子と比較しゆっくりと還元変性体が減少し、60 分時点の天然構造収率が 66%まで向上した。興味深いことに、ERp46 模倣分子と PDI 模倣分子を段階的に加えることで、天然構造の収率が 98%まで飛躍的に向上し、両化合物の連携による相乗効果が示された。

次に、BPTI 濃度を 10 倍増加させた濃縮環境におけるフォールディング促進効果を評価した。還元変性体に対する PDI 模倣分子のみの添加では、反応開始直後に凝集体が形成された一方、ERp46 模倣分子添加では凝集が抑えられた。その後、PDI 模倣分子を添加すると、天然構造の収率が大きく向上した。単一化合物を用いる従来法に比べ、高い天然構造形成の収率だけでなく、高濃度条件でもフォールディングを促進する点で、本多段階反応システムの高い効果が示された。

1) S. Okada, M. Matsusaki, K. Arai, Y. Hidaka, K. Inaba, M. Okumura, T. Muraoka, *Chem. Commun.*, **55**, 759 (2019).
2) R. Kojima, M. Okumura, S. Masui, S. Kanemura, M. Inoue, M. Saiki, H. Yamaguchi, T. Hikima, M. Suzuki, S. Akiyama, K. Inaba, *Structure*, **22**, 431 (2014).

© The Chemical Society of Japan

計算科学で生体関連分子のミクロダイナミクスを視る

(北里大理[1]・KISTEC[2]) ○渡辺 豪[1,2]

Visualizing the microscopic dynamics of biorelevant molecules by computational science

([1]*School of Science, Kitasato University*, [2]KISTEC)

To understand the structure and function of biomolecules and artificial polymers possessing biocompatibility, it requires capturing those detailed dynamics at atomic or molecular level. All-atom molecular dynamics (MD) simulation is known as one of the useful tools to investigate the microscopic dynamics of the molecules. We present several important insights to elucidate the mechanism of function and related structural changes of biorelevant molecules by means of MD simulations.

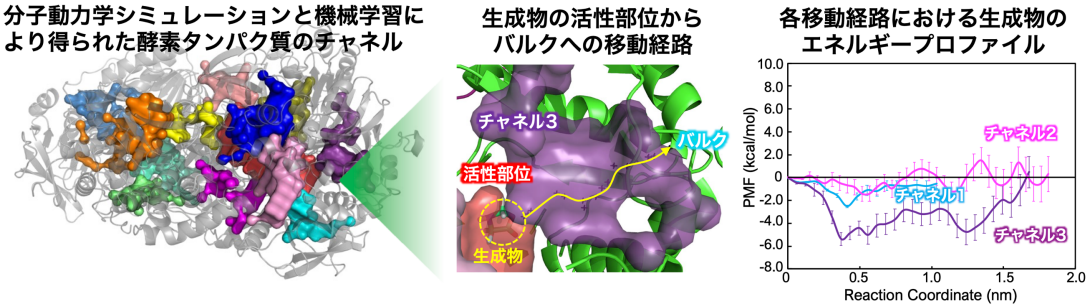
Keywords : biomolecules;biocompatible polymer; molecular dynamics simulation

ポリペプチドや蛋白質などの生体分子、生体親和性を有する人工高分子材料において構造や機能を理解するためには、原子・分子レベルでのダイナミクスを詳細に捉える必要がある。その際の有用なツールの一つとして、分子動力学(MD)シミュレーションが挙げられる。特に、分子を構成する全ての原子をあらわに扱う全原子モデルを用いることで、各原子の動きを可視化できる。

例えば、巨大な酵素タンパク質における生成物や反応物の移動経路は、X 線構造解析や生化学実験では明確にすることが困難であるが、MD シミュレーションを活用した自由エネルギー解析を基にして明らかにしている(下図)[1)]。

また、水中における超分子性ペプチドの自己集合化過程の追跡、集合構造の安定性評価を MD シミュレーションによって行ってきた[2), 3)]。

本講演では、全原子 MD シミュレーションを基盤とした計算科学的手法によって得られた、生体関連分子の機能発現機序の解明に関わる重要な知見を紹介する。



1) S. Yoneda, T. Saito, D. Nakajima, and G. Watanabe, *Proteins* **2021**, *89*, 811.
2) A. Ishida, G. Watanabe, M. Oshikawa, I. Ajioka, and T. Muraoka, *Chem. Euro. J.* **2019**, *25*, 13523.
3) A. Ishida, M. Oshikawa, G. Watanabe, H. Hiramatsu, N. Uchida, C. Hara, N. Kaneko, K. Sawamoto, T. Muraoka, and I. Ajioka, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6623.

© The Chemical Society of Japan

蛋白質の生体内局所放出ダイナミクス制御と脳梗塞治療への展開

（医科歯科大・脳統合機能研究センター[1]・神奈川県立産業技術総合研究[2]）○味岡 逸樹[1,2]

Regulation of Spatio-Temporal Dynamics of Engineered Proteins in Vivo and Its Application for Ischemic Stroke Therapy ([1]*Center for Brain Integration Research, Tokyo Medical and University*, [2]*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC)*) ○Itsuki Ajioka,[1,2]

Slow-releasing desired growth factors in the injured area is crucial for achieving cell-free regenerative therapy. Although chemically-crosslinked materials can regulate slow release, they become chemically-unidentified degradation products in vivo. For this reason, chemically-crosslinked materials face a problem in clinical application. In contrast, a self-assembling peptide hydrogel is widely used in clinical applications because of its biodegradability into chemically-identified non-toxic peptides. However, due to the requirement of incompatible molecular design for achieving growth factor binding and release, peptidic materials that slowly release growth factors for injured tissue regeneration have been critically lacking. In this session, I would like to introduce a novel peptidic supramolecular material that slowly releases growth factors and demonstrates therapeutic effects on the subacute-chronic phase of brain stroke, one of the most extensive unmet medical needs.

Keywords : Self-assembling peptide; Ischemic Stroke; Regenerative Medicine; Cerebral Cortex; Angiogenesis

セルフリー再生医療を実現するためには、所望の成長因子を損傷領域局所で徐放させることが重要な技術基盤となる。化学架橋された材料は徐放性を調節することができるが、生体内での分解産物の分子構造同定が難しく、臨床応用が困難な状況である。一方、自己組織化ペプチドハイドロゲルは、生体内での分解産物が元のペプチドに分解されるため、臨床応用に広く用いられている。しかし、成長因子の結合・放出を実現するためには、これら 2 つの相容れない機能を発揮する分子設計が要求されるため、損傷組織の再生促進を目的とした、成長因子を徐放するペプチド材料の開発は遅れている。本セッションでは、成長因子を徐放する新規超分子ペプチドゲルを紹介し、アンメットメディカルニーズの一つである亜急性期-慢性期の脳梗塞モデルマウスに対する治療効果を紹介する。

参考論文）Yaguchi A et al., Efficient protein incorporation and release by a jigsaw-shaped self-assembling peptide hydrogel for injured brain regeneration, *Nature Commun* 12:6623, 2021

© The Chemical Society of Japan

傷害脳を再生するニューロンの細胞骨格ダイナミクス制御

（同志社大院脳科学[1]）○金子 奈穂子[1]

Regulation of cytoskeletal dynamics in new neurons for brain regeneration

([1]*Graduate School of Brain Science, Doshisha University*) ○Naoko Kaneko[1]

In the adult brain, neurons are produced only in specific areas. The newly-generated immature neurons migrate rapidly within the mature brain tissue by actively changing the cytoskeleton of themselves and the glial cells in their migration pathway, and then mature at their final destination. Using a mouse model for ischemic stroke, we found that enhancing the neuronal migration toward the injured area led to efficient neuronal rewiring, suggesting that controlling neuronal migration is important for successful brain regeneration.

Keywords : Cytoskeleton; Neuronal regeneration

成熟した脳内では、特定の領域でしか新たな神経細胞（ニューロン）は産生されない。新しいニューロンは幼若な期間だけ移動能力があり、自身や移動経路に存在するグリア細胞の細胞骨格を活発に変化させて成熟した脳内を移動し、最終的な定着位置で成熟する[1)]。我々は、脳梗塞モデルマウスを用いて、新生ニューロンの傷害部へ移動を促進することにより、神経機能の再生効率が向上することを見出した[2)]。これらの結果から、新生ニューロンの移動制御は、脳傷害に対する再生医学的アプローチの確立に重要なステップであることが示唆される。

1) New neurons clear the path of astrocytic processes for their rapid migration in the adult brain. Kaneko N, Marín O, Koike M, Hirota Y, Uchiyama Y, Wu J, Lu Q, Tessier-Lavigne M, Alvarez-Buylla A, Okano H, Rubenstein J, Sawamoto K, *Neuron*. **2010**, 67, 213-23.
2) New neurons use Slit-Robo signaling to migrate through the glial meshwork and approach a lesion for functional regeneration. Kaneko N, Herranz-Pérez V*, Otsuka T*, Sano H*, Ohno N*, Omata T, Nguyen HB, Thai TQ, Nambu A, Kawaguchi Y, García-Verdugo JM, Sawamoto K., *Sci. Adv.* **2018**, 4, eaav0618.

© The Chemical Society of Japan

Symposium | Special Program | Luminescence Chemistry Ensemble: New Developments in Luminescent Sensing for Super Smart Society

[K102-4pm] Luminescence Chemistry Ensemble: New Developments in Luminescent Sensing for Super Smart Society

Chair, Symposium organizer: Jumpei Ueda, Junpey Yuasa, Shunpei Hitosugi, Suguru Ito, Toshikazu Ono, Yousuke Ooyama

Sat. Mar 25, 2023 1:00 PM - 3:40 PM K102 (K102, Lecture Hall Bldg. [1F])

[K102-4pm-01] Development of luminochromic systems and film-type sensors based on excitation-driven complexes

○Kazuo Tanaka[1] (1. Kyoto University)

1:05 PM - 1:35 PM

[K102-4pm-02] Electrofluorochromic Devices based on Photo-electro Functional Molecules

○Kazuki NAKAMURA[1] (1. Chiba University)

1:35 PM - 2:05 PM

[K102-4pm-03] Static electricity luminescence sensing technology

○Kazuya Kikunaga[1] (1. AIST)

2:05 PM - 2:35 PM

[K102-4pm-04] Development of pyrene-based bright probes for *in vivo* multi-photon excited fluorescence microscopy imaging

○Yosuke Niko[1] (1. Grad. Sch. of Int. Art. and Sci., Kochi Univ.)

2:35 PM - 3:05 PM

[K102-4pm-05] Application of flexible infrared-emissive surface light source to biological sensing technology

○Ryo Nakabayashi[1], Noriko Ueda[1], Shusaku Kon[1] (1. KONICA MINOLTA, INC.)

3:05 PM - 3:35 PM

©The Chemical Society of Japan

励起駆動型錯体を基盤とした発光クロミズム機構の構築とフィルムセンサーへの応用

（京大院地環・京大院工）○田中一生
Development of luminochromic systems and film-type sensors based on excitation-driven complexes (*Graduate School of Global Environmental Studies*, *Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kazuo Tanaka

Sensor development is attracting attention as one of the post-organic EL technologies. In order to achieve this, it is essential to develop solid-state luminescent materials with environmental responsiveness. However, it is still difficult to design desired organic materials due to concentration quenching.

Heteroatom-containing molecules that can move in the excited state are called excitation-driven complexes. In this presentation, recent examples on the development of luminochromic systems based on boron-containing excitation-driven complexes and applications of these complex-containig polymers for film-type sensors.

Keywords : Boron Complex; Luminescent Chromism; Film-type Sensor; Aggregation-Induced Emission; Polymer

ポスト有機 EL の技術の一つとしてセンサー開発が注目を集めている。その実現のためには、固体状態で環境変化を鋭敏に察知して発光特性を変える材料の開発が重要となる。一方、一般的な有機発光色素は固体状態では濃度消光により発光特性が失われ易い。特に、濃度消光の原因となる非特異的な分子間相互作用を阻害するために立体的な置換基を発光団に導入するという汎用的な戦略が挙げられるが、環境応答性が低下することから、現状では固体発光性と環境応答性の両立は困難な場合が多い。

励起状態で動くヘテロ元素含有分子を励起駆動型錯体と呼ぶ[1]。励起状態の分子の運動性は環境に大きく影響をうけるため、従来の材料では実現困難な弱い刺激を検知するセンシング材料を得ることができる。我々は最近、固体発光性の励起駆動型錯体を用いると様々な刺激応答性固体材料を得ることができた。本講演では、主にホウ素を含む機能性発光材料を紹介すると共に、これらを高分子化することでフィルムセンサーを得たので、それらの設計について説明する。

1) Concept of Excitation-Driven Boron Complexes and Their Applications for Functional Luminescent Materials, Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2019**, *92(1)*, 7−18.

© The Chemical Society of Japan

光・電気化学機能分子によるエレクトロフルオロクロミックデバイス

（千葉大院工）○中村一希
Electrofluorochromic Devices by Using Photo-Electrochemical Functional Materials (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Kazuki Nakamura

Electrofluorochromism is a phenomenon that controls photoluminescence through a change in the redox states of functional molecules, metal complexes, polymeric films, etc. Electrofluorochromic materials are considered prospective innovative materials because they can convert electrical input into intuitive visual signals. The electrofluorochromic reactions are mainly caused by energy/electron transfer process between redox active moiety and luminescent moiety. In this paper, the EFC devices investigated by our group will be introduced.
Keywords : Electrofluorochromism; Photoluminescence; Redox reaction; Energy transfer;

電気化学的な酸化還元によって発光性（発光強度・発光波長）が変化する現象をエレクトロフルオロクロミズム（EFC）と呼び，化学・バイオセンサーや表示媒体などへの応用が期待されている。EFC は，物質の電子状態の変化や電子・エネルギー移動などによって引き起こされ，二電極系のシンプルな構成での電気化学素子構築が可能である。我々はこれまで，エレクトロクロミック（EC）材料と発光材料を組み合わせることで，電気化学的刺激により吸収や発光特性を多様に制御する電気化学デバイスを構築してきた [1]。これらのデバイスでは，発光分子から着色状態 EC 分子への励起エネルギー移動を電気化学反応により制御することで光学特性の制御を可能とした。本発表では，複数の発光分子と EC 分子の混合系において，発光波長（発光色）を酸化還元反応によって制御可能な EFC デバイス（Fig. 1）に関して紹介する [2, 3]。

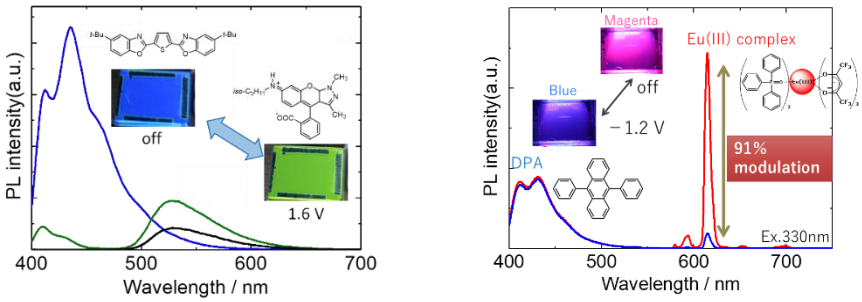


Fig. 1 Electrochemical luminescence control by controlling excitation energy transfer between luminescent materials and EC molecules.

1) Electrochemical photoluminescence modulation of functional materials and their electrochemical devices, K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2022**, *50*, 100486.
2) Electrochemical control of luminescence color using luminescent leuco dye derivatives, K. Nakamura, N. Yanagawa, N. Kobayashi, *J. Soc. Inf. Display*, **2022**, *30*, 15.
3) Magenta-Blue Electrofluorochromic Device Incorporating Eu (III) Complex, Anthracene Derivative, and Viologen Molecule, K. Nakamura, N. Yanagawa, N. Kobayashi, *Materials*, **2022**, *15*, 5202.

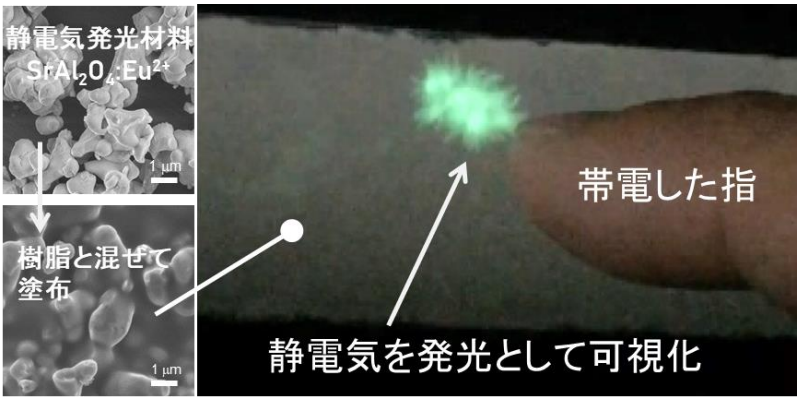
© The Chemical Society of Japan

目に見えない静電気の発光センシング技術

（産総研）○菊永 和也
Static electricity luminescence sensing technology (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Kazuya Kikunaga

Invisible static electricity may be a source of malfunction of electronic components and even cause explosion and fire. So far, there have been no reports on luminescent materials being responsive to low-energy charges under atmospheric pressure. We have reported on the technology of luminescence sensing of charge using $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ luminescent material[1,2]. The light-emitting particles are the smallest sensors existing in the world that emit light when charges are detected without requiring a power source. In this study, we introduce luminescence sensing technology targeting static electricity using such luminescent materials.
Keywords : Static electricity; luminescence; sensing; Visualization; Charge

目に見えない静電気は電子部品の故障、爆発や火災の原因になる。これまで大気圧下で低エネルギーの電荷に反応して発光する蛍光体の報告はなかった。そこで様々な蛍光体と電荷の関係を調査したところ、コロナ放電照射に伴って高輝度で発光する蛍光体（静電気発光材料：$SrAl_2O_4:Eu^{2+}$）を発見した[1,2]。このような発光材料は粒径が数 μm であり、電源を必要とせずに電荷を検知して光を出力することができる世界最小の電荷検出センサーである。この微粒子を塗布することで対象物にセンサー機能を持たせることが可能である。本講演ではこのような発光材料を使用して、静電気を対象とした発光センシング技術について報告する。また静電気発光は高電圧環境にも関係が深い現象であり、静電気発光を用いた新たなセンシング技術の可能性についても紹介する。



1) Demonstration of Static Electricity Induced Luminescence has been reported. K. Kikunaga and N. Terasaki, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 8524.
2) 産総研プレスリリース：目に見えない静電気分布を発光させることにより直接的な可視化に成功(2022/6/2) https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2022/pr20220602/pr20220602.html

© The Chemical Society of Japan

高輝度ピレン誘導体の開発と *in vivo* 多光子蛍光イメージングへの応用

（高知大院総合 [1]）○仁子 陽輔 [1]

Development of pyrene-based bright probes for *in vivo* multi-photon excited fluorescence microscopy imaging ([1]*Graduate School of Integrated Arts and Sciences Kochi University*)
○Yosuke Niko[1]

In vivo fluorescence imaging enables visualizing the living cells, tissues, and organs in model animals with high spatio-temporal resolution. However, what can be observed through the technique strongly depends on the performance of the fluorescent probes in use. In this presentation, the author will introduce recently developed bright probes based on pyrene and their application to *in vivo* imaging.

Keywords : Pyrene; In vivo Fluorescence Imaging; Multi-photon Fluorescence Microscopy

生体（*in vivo*）蛍光イメージングとは、動物体内の生きた細胞・組織・器官を低侵襲的に観察する技術の一つであり、その高い時空間分解能や複数の標的を同時に捉える多重染色性に特徴がある。中でも、蛍光プローブ（蛍光色素）の二光子吸収（あるいは多光子吸収）現象を利用した *in vivo* 二光子励起蛍光イメージング（*in vivo* 2PM）は生体深部の観察に優れ、さらに三次元的光学断層像の取得を可能とすることから、生物・医学分野を中心に広く利用されている。

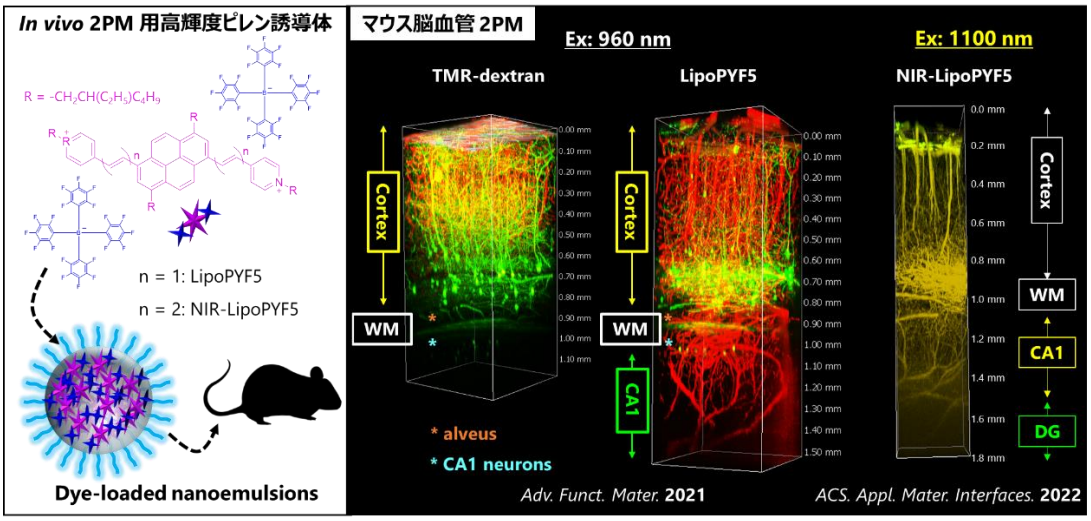
In vivo 2PM における重要な標的の一つとして、マウスの脳血管が挙げられる [1]。脳血管動態（血流速度、血管径など）は近傍の神経活性に応じて変化することが知られており、それらを詳細に観察する技術を開発することは神経－血管相互作用の理解とそれに関連する神経疾患や虚血性脳梗塞、悪性腫瘍等の病態解明、および治療法開発に繋がると期待されている。しかし、従来の *in vivo* 2PM ではマウスの脳新皮質領域（脳表面から 0.8 mm 程度）の血管を観察することができても、記憶・学習を司る海馬領域（> 1.0 mm）の血管を観察することは非常に難しい。仮に観察できたとしても、1 画像を取得するのに 1 秒以上かかってしまう（< 1 frame/s (fps)）場合が多く、血管動態の観察に十分な時間分解能を得られない点に問題がある。

上記の問題を解決するためのアプローチの一つとして、『高輝度な蛍光プローブを開発・利用する』ことが挙げられる。高輝度なプローブを用いることで、生体深部に侵達した微弱な励起レーザー光でも十分な蛍光シグナルを得ることができ、観察深度が向上すると予想される。特に、生体組織透過性が高い > 900 nm の領域で高い輝度（＝二光子励起発光効率：二光子吸収断面積×蛍光量子収率）を示し、さらに検出器の高感度帯で蛍光を放射できる色素を集積させた新規蛍光プローブが得られれば、*in vivo* 2PM における観察深度や時間分解能を飛躍的に向上できると期待される。

本講演者はこれまで、ピレンを基盤とした様々な *in vivo* 2PM 用高輝度蛍光プローブを開発してきた（下図参照）。2021 年には、ジカチオン性ピレン誘導体 LipoPYF5 を開発した [2]。LipoPYF5 は、*in vivo* 2PM に汎用されるテトラメチルローダミン（TMR）

© The Chemical Society of Japan

誘導体と比較して 25 倍以上の輝度を有することが明らかになっており、また汎用の蛍光検出器（GaAsP）の高感度帯にマッチした赤色蛍光を示す。同色素を高密度集積したナノエマルジョンを作成し、マウスに静脈投与することで、マウス脳表面から約 1.5 mm の血管を可視化することに成功した。また、レゾナントスキャナーを用いた高速イメージング（120 fps）を実施したところ、最深で脳表面から 1.1 mm の血管を観察することができ、当時世界で初めて、2PM によるマウス脳海馬 CA1 域の血流を直接観察することに成功した。なお、TMR を用いた場合の観察深度は 0.6~0.8 mm 程度であり、したがって本成果は高輝度蛍光プローブの開発・利用が *in vivo* 2PM の性能（観察深度・時間分解能）の向上に対する重要なアプローチであることを支持している。2022 年には、生体透過性の高い第二近赤外光（1100 nm）で効率的な二光子励起発光性を示すピレン誘導体 NIR-LipoPYF5 を開発した。同色素を高密度集積したナノエマルジョンを作成し、マウスへと静脈投与することで、神経新生の場である海馬歯状回領域（脳表面から約 1.8 mm）の血管の観察に成功した他、海馬 CA1 領域（1.1~1.5 mm 程度）全層の毛細血管を明瞭に描出することにも成功している [3]。



本講演者はこれまでに、上記した脳血管に加え、骨髄や皮膚組織など、様々なものを標的とした *in vivo* 2PM を実施してきた。本講演では、これまでに開発してきたピレンを基盤とした蛍光プローブとそれらを活用した *in vivo* イメージング、そして今後の展望について紹介したい。

1) K. Kisler, D. Lazic, M. D. Sweeney, S. Plunkett, M. El Khatib, S. A. Vinogradov, D. A. Boas, S. Sakadži, B. V. Zlokovic, *Nat. Protoc* 2018, *13*, 1377.
2) M. Takezaki, R. Kawakami, S. Onishi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Imamura, S. Hadano, S. Watanabe, Y. Niko, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 1.
3) H, Matsuura, R. Kawakami, M. Isoe, M. Hoshihara, Y. Minami, K. Yatsuzuka, T. Tsuda, M. Murakami, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Imamura, S. Hadano, S. Watanabe, Y. Niko, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 404810.

© The Chemical Society of Japan

近赤外発光フレキシブル面光源の生体センシング技術への応用

（コニカミノルタ株式会社）○中林亮・植田則子・金周作
Application of flexible infrared-emissive surface light source to biological sensing technology
(*KONICA MINOLTA, INC.*) ○Ryo Nakabayashi, Noriko Ueda, Shusaku Kon

Near-infrared (NIR) light has been used as the light sources of biological sensing including pulse oximeters owing to its excellent permeability for biological tissues. Organic light-emitting diode (OLED) possess great potential for biological sensing because of its thinness, high flexibility, and low joule heating. However, the application of OLEDs in those fields remains difficult due to the low quantum efficiency of the OLEDs emitting NIR light, and the elevated voltage under a high output condition.

In this work, we developed a NIR-light emitting flexible area light source by the combination of a newly developed organic film emitting NIR light and our commercially available flexible OLED panel emitting red light. This light source can convert red (630 nm) light to NIR (761 nm, 799 nm, or 834 nm) light. In this presentation, we report the properties of the light source and the application using it in the field of biological sensing.
Keywords : Organic semiconductor devices; Near-infrared; Down-conversion; Biological sensing

近赤外光は高い生体透過性を有しており、パルスオキシメーターなど生体センシング用の光源に用いられている。一方で、有機 EL は薄さ、柔軟性、低い熱発生などの特性から、生体センシングにおける新たな価値を秘めているが、近赤外発光では量子収率の低下、高出力時の駆動電圧上昇や素子寿命の低下などの課題があった。

そこで我々は新規開発した近赤外発光フィルムと、既に商品化している赤色発光フレキシブル有機 EL パネルを組み合わせることで、近赤外発光フレキシブル面光源を開発した。また、開発したフレキシブル面光源は 3 種類の近赤外発光フィルムを使い分けることで、630 nm の有機 EL の赤色光をそれぞれ 761 nm，799 nm，834 nm の光にダウンコンバートすることが可能である。本発表では、開発した近赤外発光フレキシブル面光源の特徴と生体センシング分野における展開について報告する。

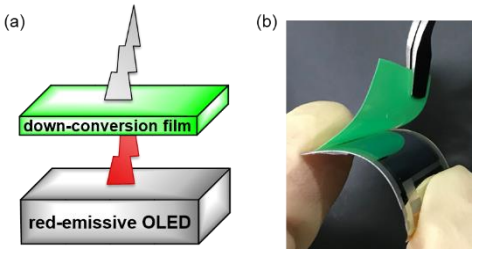


Fig.1 (a) Illustration and (b) picture of a near-infrared flexible surface light source by down-conversion film and red-emissive OLED.

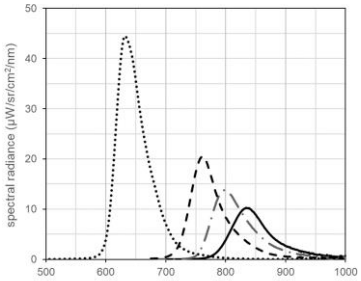


Fig.2 Emission spectra of red-emissive OLED (・ ・ ・) and red-emissive OLED covered with film A (- - -), B (- ・ -), and C (−) at 17.8 mA/cm2.

© The Chemical Society of Japan