

Fri. Mar 25, 2022

B201

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

[B201-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kei Murakoshi, Hajime Ohtani

9:00 AM - 11:40 AM B201 (Online Meeting)

[B201-3am-01] Studies on Multiple-Photon Responses of Molecules in Condensed Phase by Ultrashort Pulsed Lasers

○Hiroshi Miyasaka¹ (1. Osaka Univ.)

9:00 AM - 9:50 AM

[B201-3am-02] Development of Functional Organic Dyes and Paper-Based Analytical Devices for Chemical and Biochemical Sensing

○Daniel Citterio¹ (1. Keio University)

9:50 AM - 10:40 AM

[B201-3am-03] Development of precisely controlled structures with typical metal elements for superatoms

○Tetsuya Kambe¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

10:40 AM - 11:10 AM

[B201-3am-04] Development of Functional Metal Nanoparticles by Solid Solution and Phase Control through Non-equilibrium Synthesis Methods

○KOHEI KUSADA^{1,2} (1. Kyoto University, 2. JST-PRESTO)

11:10 AM - 11:40 AM

B101

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

[B101-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Masahiro Kamata, Yasunao Kuriyama

9:00 AM - 10:00 AM B101 (Online Meeting)

[B101-3am-01] Promotion of Education for Human Resources Development in Science through Collaborative Projects between High Schools and Universities

○Norikazu Miyoshi¹ (1. Tokushima University)

9:00 AM - 9:30 AM

[B101-3am-02] Education for Developing Scientific

Potential of Children Born and Raised in Hokkaido

○Koji Takamura¹ (1. NIT(KOSEN), Asahikawa College)

9:30 AM - 10:00 AM

B201

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

[B201-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takashi Kubo, Youhei Takeda, Fumitaka Ishiwari

1:00 PM - 3:40 PM B201 (Online Meeting)

[B201-3pm-01] Development of Electrodeposition Coating for Solid Oxide Fuel Cells Interconnector

○Takayuki Nakao¹, Shuichi Inoue², TadashiSaito², Shigefumi Nishimura³, TetsuroFujimoto⁴ (1. Osaka Gas, 2. Osaka Gas Marketing, 3. Shimizu, 4. Kyocera)

1:00 PM - 1:30 PM

[B201-3pm-02] Self-Assembly of Highly-Entangled Nanostructures by Collaborative Metal π -Coordination

○Yuya Domoto¹ (1. Sch. of Engineering, The Univ. of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[B201-3pm-03] Molecular manipulation by confinement in a hollow complex for reaction control

○Hiroki Takezawa¹ (1. The University of Tokyo)

2:00 PM - 2:30 PM

[B201-3pm-04] Development of novel π -conjugated molecules designed by inner modification

○Norihito Fukui^{1,2} (1. Nagoya Univ., 2. JST PRESTO)

2:40 PM - 3:10 PM

[B201-3pm-05] Dearomative Functionalization of Benzenoids through Benzyl Palladiums

○Kei Muto¹ (1. Waseda University)

3:10 PM - 3:40 PM

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

[B201-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kei Murakoshi, Hajime Ohtani

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B201 (Online Meeting)

[B201-3am-01] Studies on Multiple-Photon Responses of Molecules in Condensed Phase by Ultrashort Pulsed Lasers

○Hiroshi Miyasaka¹ (1. Osaka Univ.)

9:00 AM - 9:50 AM

[B201-3am-02] Development of Functional Organic Dyes and Paper-Based Analytical Devices for Chemical and Biochemical Sensing

○Daniel Citterio¹ (1. Keio University)

9:50 AM - 10:40 AM

[B201-3am-03] Development of precisely controlled structures with typical metal elements for superatoms

○Tetsuya Kambe¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

10:40 AM - 11:10 AM

[B201-3am-04] Development of Functional Metal Nanoparticles by Solid Solution and Phase Control through Non-equilibrium Synthesis Methods

○KOHEI KUSADA^{1,2} (1. Kyoto University, 2. JST-PRESTO)

11:10 AM - 11:40 AM

超短パルスレーザーによる凝縮相分子系の多重光子応答過程の研究

(阪大院基礎工) ○宮坂 博

Studies on Multiple-Photon Responses of Molecules in Condensed Phase by Ultrashort Pulsed Lasers

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Hiroshi Miyasaka

Molecules in electronically excited states play important roles in light energy conversion, artificial and natural photosyntheses, and many photo-functional processes. Reactions of excited state molecules start by the light irradiation as a time origin and, accordingly, detailed dynamics and mechanism can be directly elucidated by time-resolved measurements in principle. Information obtained from these studies can lead to the acquisition of rational principles for the design of advanced systems and the progress of basic chemical reaction theories. From these viewpoints, we have developed time-resolved detection methods using ultrashort pulsed lasers and applied these to the elucidation of elementary photochemical reactions as well as mechanisms of photo-functions in molecular systems. On the basis of these results, we have explored new responses induced by multiphoton absorption and multiple excitation, many of which are beyond the restriction of “one-photon, one-response of one-molecule in the lowest excited state”. In this lecture, some of our results relating to above subjects will be introduced.

Keywords : Photochemistry; Ultrafast Phenomena; Time-resolved Detection; Multiple Excitation; Multiphoton Absorption

電子励起状態分子は、光エネルギー変換や人工および天然光合成など、多くの光機能発現過程において中心的かつ重要な役割を果たしている。電子励起状態分子の反応は光照射を時間原点として進行するため、その詳細なダイナミクスやメカニズムを時間分解測定により直接的に解明できる場合も多い。これらの測定から得られる知見は、より優れた光応答分子系の合理的設計指針の獲得、一般の反応のモデル系として基礎的な化学反応論の発展などにも寄与する。我々は上記の観点から、超短パルスレーザーを光源とする計測手法や装置を開発応用し、主に凝縮相分子系を対象に詳細な光反応のダイナミクス、メカニズムに関わる研究を展開するとともに、これらの知見に基づき、パルスレーザーを積極的に利用した多光子吸収、多重励起の手法を応用して、凝縮相における高位電子励起状態を中心とした新たな光応答・反応過程の開拓に関わる研究を行ってきた。ここでは、これらの研究結果のいくつかを紹介する。

1. 凝縮相における光化学反応・光機能発現過程の直接的解明

時間分解測定による研究の一例として、有機固体系の光電導初期過程の解明と応用に関する結果を示す。芳香族化合物を含む固体系には、ゲスト電子受容体分子Aと芳香族分子（あるいは基）Dの間の光誘起電荷分離によるイオン対生成と、続く芳香族分子間のカチオン状態の電荷シフトによるホッピング光電導を示すものが多い。この電導初期過程では光誘起電荷分離の後、イオン対の対内再結合と競争するカチオンの電荷シフト反応 ($A^+D^+DD \cdots \rightarrow A^+DD^+DD \cdots$) によりキャリアが生成する。この過程はクーロン引力に逆らう吸熱過程であるにもかかわらず、実際の系では高効率に進行する。我々は、この過程には電子移動反応に対する従来の速度のエネルギーギャップ依存性による制限を超える重要な因子が存在すると考え、同種 D 間の電荷シ

フト過程の選択的検出を可能とする手法として過渡吸収二色性検出を考案・応用し、フェムト秒からマイクロ秒に至るダイナミクスを測定した。その結果、電荷分離後100 fsから数psで進行するカチオンの非局在化過程により実効的な対間クーロン引力の軽減、電子移動反応の再配向エネルギーの低下が起こり、その後、数100 psから数 nsと高速に電荷シフトが可能となることが明らかとなった。さらにこれらの知見に基づき、芳香族高分子を用いて電荷シフトによる対間距離の増大とカチオン状態の捕捉が可能な不均一吸着系試料を作製し、定常光照射、室温においても8時間以上生存する電荷分離状態を実現した。これらの結果から、電子移動反応における従来のエネルギーギャップ依存性の制限を超える分子系の構築と機構を示すことができた。過渡二色性測定による同種分子間の特定電子状態移動過程の検出は我々の報告以降、国際的にも同種分子間の励起移動等の超高速直接検出に有効な手法として利用されている。

2. 多光子・多重励起によるイオン化とその応用

紫外レーザーによる2光子励起を用いて、凝縮系におけるイオン化レベルと同程度のエネルギーにある高位励起状態の反応挙動を詳細に決定し、液相におけるイオン化と再結合による励起状態の生成過程、溶媒和電子生成過程などのダイナミクスを明らかにした。これらの知見を基に、逐次2光子励起を用いて溶質分子の選択的な高位励起状態を生成し、イオン化直後の電子を超高速 (<100 fs) に捕捉することで、最低励起一重項状態より高エネルギーかつ数マイクロ秒以上の長寿命電荷分離状態が生成されることを示した。これにより、Zスキームとは異なる方法でも、高エネルギーかつ再結合の抑制された長寿命電荷分離状態が実現可能であることを実証した。

3. 多光子・多重励起による異性化反応と新規光機能への展開

フォトクロミック材料の典型例として知られる、光誘起 6π 電子系環開閉異性化反応を示すジアリールエテンやフルギド誘導体の光異性化反応の研究において、逐次2光子吸収により生成した高位励起状態から50から90%程度の高い収量で開環異性化が進行すること、一方、紫外1光子吸収ではこのような反応の増強は起こらないことを見出した。この2光子選択反応の機構解明のため、多くの誘導体の2光子反応挙動を測定するとともに、フェムト秒2波長2パルス励起による反応収率測定法を開発し適用した。その結果、高効率で反応が進行する高位電子励起状態も基本的には軌道対称性に基づきその反応挙動が理解できることを示した。また誘導放出を利用した反応の抑制も行い、高度な反応制御をも可能とした。更に非共鳴多光子吸収による異性化反応にも研究を展開し、禁制電子励起状態からの新たな反応経路を見出すとともに、近赤外 1.28 μm フェムト秒レーザー光による非共鳴1波長2光子及び3光子吸収を用いた環開閉の双方向反応制御を実現した。これらの研究結果はKasha則を超克する光応答の実現に対する基礎的指針としての意義に加え、閾値光応答機能分子系、非破壊的光読み出しと光消去可能な分子光メモリー材料、レーザー光強度分布を用いた1波長着脱色空間パターンニングなどの機能展開にも重要な視点を与えることができた。

これらの研究結果の一部は、以下の解説に示した。

- [1] H. Miyasaka, H. Sotome, S. Ito, in *Photosynergetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates*, pp. 3-28, Eds. H. Miyasaka, K. Matsuda, J. Abe, Tsuyoshi Kawai, Springer (2020).
- [2] 宮坂 博, 五月女 光, *光化学*, 52 (2021), 46-53.

Development of Functional Organic Dyes and Paper-Based Analytical Devices for Chemical and Biochemical Sensing

(Graduate School of Science and Technology, Keio University) ○Daniel Citterio

Keywords: Optical sensing; Imaging; Paper microfluidics; Inkjet printing; Point-of-care-testing

(Bio)Chemical sensors are indispensable tools in analytical chemistry allowing to selectively detect target compounds without the need for prior separation even in complex mixtures. This presentation will introduce two major topics related to (bio)chemical sensing: 1) the design and synthesis of functional organic dyes for application to optical chemical sensors and for imaging, and 2) the development of microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs) for point-of-care testing (POCT) applications.

Functional organic dyes play important roles in optical (bio)chemical sensing by selectively converting chemical information into an optically detectable signal in the form of color (absorbance, reflection), fluorescence or bioluminescence. In addition, they are widely applied for biological imaging. The near-infrared (NIR) spectral range is of particular interest, due to the absence of intrinsically light absorbing and emitting interfering species and deeper penetration of NIR light through biological tissues. We have developed various types of fluorescent dyes such as squaraine and boron dipyrromethene (BODIPY) derivatives. The main feature of these dyes is that they combine strong absorption/fluorescence emission properties with sharp spectra in the NIR region. In particular, fluorescent dyes based on BODIPY show very high molar absorption coefficients and fluorescence quantum yields, narrow spectral widths, and high stability.¹ We are also focusing on the development of NIR bioluminescent substrates. The emission wavelength range of conventional bioluminescence systems has been limited to the visible region. Most previous approaches aimed at extending the wavelength of light emission based on bioluminescence resonance energy transfer (BRET) systems, resulting in a significant decrease in luminescence due to energy loss. We developed NIR emitting luciferins by modifying the molecular structure of the natural luciferin chromophore itself through rational molecular design, and successfully applied it to in vivo imaging.²

In recent years, microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs) have evolved into a very active research field in analytical chemistry.³ The primary attractiveness of paper lies in its ability to spontaneously transport liquids through capillary forces without external pumping, in addition to low cost and widespread availability. Our group has been among the pioneers in this field, with the goal of creating single-use, low-cost analytical devices of highest user-friendliness applicable for point-of care-testing (POCT) by untrained end-users at any place (e.g. developing countries, home healthcare). We became first to use inkjet printing technology for the fully integrated fabrication (microfluidic patterning and assay reagent deposition) of such devices.⁴ Rapid, precise, and reproducible deposition of a broad variety of functional

materials, including analytical assay reagents and biomolecules, has made inkjet printing an effective tool for the fabrication of μ PADs.⁵ Inkjet printing-based approaches resulted in the highly reproducible fabrication of various types of PADs, as for example demonstrated by the first fully inkjet-printed potentiometric sensor combining an ion-selective electrode with an Ag/AgCl reference electrode on a single-use paper platform.⁶

More recently, we started focusing on the development of μ PADs for equipment- and calibration-free semiquantitative clinical assays, demonstrating that μ PADs can serve as alternatives to significantly more expensive and time-consuming conventional assays. One example is a μ PAD for “distance-based” readout of fluorescence signals, applied to the detection of the tear fluid glycoprotein lactoferrin.⁷ μ PADs for “distance-based” signaling enable analyte concentration readout by judging the length of a color-changed section of a microfluidic channel on paper, like a classical thermometer. Another example is a μ PAD enabling the direct visualization of the urinary albumin (Alb) index (albumin/creatinine ratio) by a graphical method, relying on the simultaneous naked eye detection of Alb and creatinine (Cre) on a single device.⁸ For the analysis of a different target in urine (8-hydroxy-2'-deoxyguanosin), a “text-displaying” approach for instrument-free semiquantitative readout of competitive lateral-flow immunoassays with high potential for general applicability was developed.⁹ In all these cases, inkjet printing plays an essential role for the successful realization of the devices. Finally, we have demonstrated μ PADs as a new platform for antibody detection by making use of bioluminescence resonance energy-transfer (BRET) switching sensor proteins.¹⁰ In contrast to intensity-based bioluminescence signaling, the BRET mechanism enables time-independent color change-based readout of bioluminescence with a digital camera or a smartphone.

- 1) a) K. Umezawa, Y. Nakamura, H. Makino, D. Citterio, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1550. b) K. Umezawa, A. Matsui, Y. Nakamura, D. Citterio, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1096. 2) Y. Ikeda, T. Nomoto, Y. Hiruta, N. Nishiyama, D. Citterio, *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 4235. 3) K. Yamada, H. Shibata, K. Suzuki, D. Citterio, *Lab Chip* **2017**, *17*, 1206. 4) K. Abe, K. Suzuki, D. Citterio, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6928. 5) K. Yamada, T. G. Henares, K. Suzuki, D. Citterio, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2015**, *54*, 5294. 6) N. Ruecha, O. Chailapakul, K. Suzuki, D. Citterio, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 10608. 7) K. Yamada, T. G. Henares, K. Suzuki, D. Citterio, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 24864. 8) R. Hiraoka, K. Kuwahara, Y.-C. Wen, T.-H. Yen, Y. Hiruta, C.-M. Cheng, D. Citterio, *ACS Sens.* **2020**, *5*, 1110. 9) K. Misawa, T. Yamamoto, Y. Hiruta, H. Yamazaki, D. Citterio, *ACS Sens.* **2020**, *5*, 2076. 10) a) K. Tenda, B. Van Gerven, R. Arts, Y. Hiruta, M. Merkx, D. Citterio, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2018**, *57*, 15369. b) K. Tomimuro, K. Tenda, Y. Ni, Y. Hiruta, M. Merkx, D. Citterio, *ACS Sens.* **2020**, *5*, 1786. c) R. Shimazu, K. Tomimuro, Y. Ni, C. Malegori, V. Hamedpour, Y. Hiruta, P. Oliveri, M. Merkx, D. Citterio, *Sens. Actuators, B* **2022**, *352*, 131002.

Development of Precisely Controlled Structures with Typical Metal Elements for Superatoms

(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

○Tetsuya Kambe

Keywords: Superatoms; Metallodendrimers; Typical Metal Elements

Metal particles consisting of several or a dozen metal atoms can behave like atoms. These substances, which are called superatoms, are expected to be new building blocks for materials. Although research on superatoms has been developed in theoretical science and synthesized successfully in gas-phase, solution-phase synthesis is still difficult. In this research, solution-phase synthesis of superatoms is investigated via the preparation of metallodendrimers with typical metal elements (Figure 1).¹⁻³ The solution-phase synthesis of superatoms was achieved by controlling the assembly of various typical metal elements to realize precisely quantitative control of atoms. Based on the assembly of typical metal elements, functional materials such as integrated illuminants and reducing capsules, 13-atom assembly and ratio control of metals were also developed.

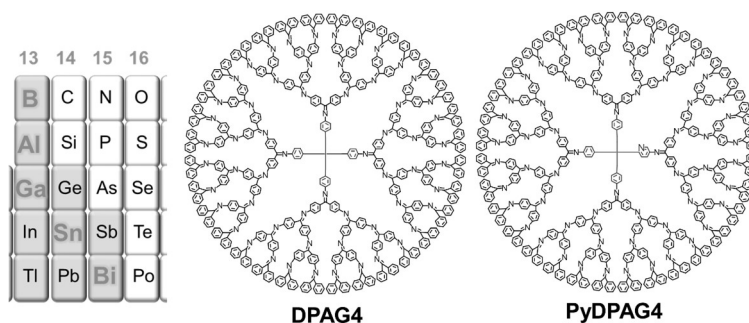


Figure 1. Typical metal elements and structures of DPAs.

(1) Preparation of precisely controlled metallodendrimers with typical metal elements

A 4th generation dendrimer (Generation-4 Dendritic Polyphenylazomethines; DPAG4) with phenylazomethine sites on the skeleton possesses a gradient of electron density from the inner to the outer layers due to the π -conjugated branches. The potential gradient enabled the changes of basicity on the phenylazomethine sites which can coordinate with Lewis acidic units stepwisely. In this research, stepwise assembly of various typical metal elements to synthesis superatoms is investigated. In addition, unique functions have also been realized by using bismuth and boron species in DPAG4. Integration of photoluminescent units is achieved by the assembly of bismuth salts.⁴ The investigated luminous dendrimers are also developed for the application of solid-state emission and optical switching. A BH_3 assembled dendrimer is found to behave as a reducing capsule.⁵ It is useful for the synthesis of ultra-small metal particles due to the multi-electron reduction feature of the assembled reductants.

(2) Development of the controlled assembly

Metal hybrid assembly can be achieved by using the difference of basicity in assembling metal species. Here, the coordination strength and fashion were changed through counter anions of metals.^{4c} In addition, finely controlled assembly was developed by using an

asymmetrical 4th generation dendrimer (PyDPAG4) with a pyridine part in the core. The assembly for PyDPAG4 has realized the control of 1, 1, 3, 2 and 6 units from inner to outer.¹⁻³ This fine assembly enabled 13-atom assembly and 1-atom doping for the metal particles. Based on these features, full range metal ratio control in a dendrimer was also demonstrated.⁶ It was achieved by the reversed metal assembly in solvent conditions. This reversed-order assembly solves the inherent problem of increasing the number of assembled metals at the outer positions of dendrimers.

(3) Synthesis of superatoms in a solution-phase

PyDPAG4, which are similar to DPAG4 skeleton with a pyridine site in the core, was used for the synthesis of Al₁₃ superatom. The changes in the UV-vis absorption spectrum during assembling AlCl₃ were demonstrated. The spectral change is due to the complex formation, and an observed shift in the isosbestic point reflecting the difference in basicity for imines on each layer of PyDPAG4. This spectral behavior indicates the stepwise assembly starting from the inner imine sites. In particular, the isosbestic point of AlCl₃ assembly was clearly different before and after 13 equivalents, indicating the successful assembly of 13 molecules of AlCl₃ into the PyDPAG4. Then, the AlCl₃ was reduced to prepare a superatom consisting of 13 Al atoms (Figure 2).¹

According to the superatoms, a three-dimensional periodic table has been proposed considering the superatoms as new building blocks. In order to demonstrate it experimentally, prepared Ga₁₃ and Al₁₃ superatoms were compared.² Both of them are superatoms mimicking halogens in the same valence electrons, however, their electronic properties were found to be different. A newly prepared superatom consisting of three gallium atoms was also investigated through the elucidation of the electronic state and reactivity.

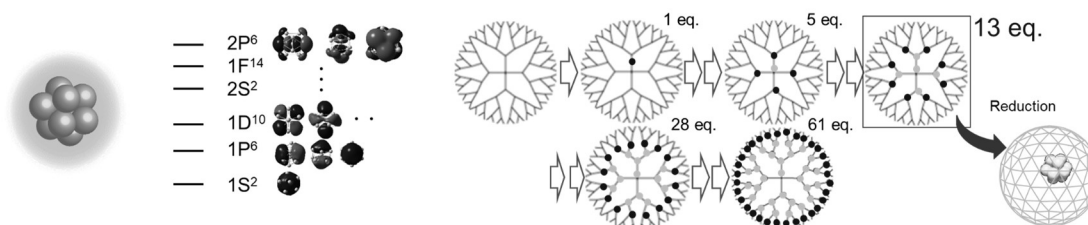


Figure 2. Al₁₃ superatom. Superatomic orbitals and a preparation method using a DPA template.

- 1) T. Kambe, N. Haruta, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nature Commun.* **2017**, 8, 2046.
- 2) T. Kambe, A. Watanabe, M. Li, T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1907167.
- 3) a) T. Kambe, K. Yamamoto, *Polym. J.* **2021**. b) K. Yamamoto, T. Imaoka, M. Tanabe, T. Kambe, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1397.
- 4) a) T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13151. b) T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2018**, 28, 463. c) T. Kambe, S. Imaoka, T. Imaoka, K. Yamamoto, *J. Nanopart. Res.* **2018**, 20, 118. d) T. Kambe, R. Hosono, T. Imaoka, K. Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2018**, 31, 311. e) T. Kambe, S. Imaoka, R. Hasegawa, T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Natsui, Y. Einaga, K. Yamamoto, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2020**, 30, 169.
- 5) T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16406.
- 6) T. Kambe, M. Li, T. Takamasa, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1648.

非平衡合成法を用いた固溶化と相制御による機能性金属ナノ粒子の開発

(京大白眉セ・JST さきがけ・京大院理・京大 iCeMS) ○草田 康平

Development of Functional Metal Nanoparticles by Solid Solution and Phase Control through Non-equilibrium Synthesis (*Hakubi Center, Kyoto Univ., JST-PRESTO, Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., iCeMS, Kyoto Univ.*) ○Kohei Kusada

Metal nanoparticles, which are small particles that range around 10^{-9} meters in size, show unique physical and chemical properties. Although many kinds of synthesis techniques controlling their particle size and shapes have been developed to tune their properties, it was difficult to obtain the nanoparticles having a nonequilibrium phase. We have developed nonequilibrium synthesis with chemical reduction methods and obtained a variety of novel metal nanoparticles such as solid-solution alloys consisting of immiscible elements in the phase diagram, multi-element solid-solution alloys, and metal nanoparticles with a selectively controlled crystal structure. These nanoparticles exhibit superior properties including catalysis to conventional metal nanoparticles. Their syntheses, structures, and properties will be introduced in the presentation.

Keywords : *Metal nanoparticles; Solid-solution Alloy; Phase control; Catalysis; Multi elements*

金属ナノ粒子は 10^{-9} m 程度の粒径を有する微粒子であり、バルクに比べ構成原子が少ないこと、比表面積が大きいことなどから、バルクとは異なる物理的・化学的性質を示す。これまでに、その物性制御を目的に、サイズ、形状などを精密に制御する合成方法が確立されている。しかし、その多くはバルクの金属状態図に従った物質開発であり、それを逸脱することで金属ナノ粒子における機能性新規物質開発の可能性があった。我々は、化学的な手法で非平衡合成法を開発することにより、バルクでは非混和な元素を固溶させたナノ合金や、多元素を固溶させたナノ合金、またバルク平衡状態図にない結晶構造を有する金属ナノ粒子などを多数開発し、古くから構築されてきたバルクの状態図から逸脱した新物質開発を推進している。これらの物質は従来の金属ナノ粒子とは異なる物性を示しており、金属ナノ粒子における新物質開発の有用性を見出した。本発表では関連する研究成果の中からいくつか取り上げ紹介する。

一つ目は、非平衡合成法を用いた新規固溶ナノ合金の合成と機能開拓である。我々の身の回りには様々な合金材料が存在し、快適な生活を支えている。しかしながら、元素周期表に利用可能な金属元素は約 60 種存在するにもかかわらず、実際にはそのほとんどは任意の組成で混ぜ合わせることができない。つまり、2 元系から多元系合金まで数えきれないほどの未開拓物質が存在する。我々は化学的還元法を利用して異種の金属イオンを瞬時に同時還元することで、これまで合成が不可能だった多様な固溶ナノ合金の合成に成功した。多様な元素を任意に混合できることにより、合金の電子状態を制御し、所望の物性を有する物質開発が可能となる。例えば、Rh は窒素酸化物の (NO_x) 還元の高い触媒活性を示し、大気汚染などの環境問題を引き起こす原

因となる自動車排ガスに含まれる NO_x、一酸化炭素 (CO)、未燃焼の燃料 (炭化水素) を同時に浄化する三元触媒に必須の元素である。しかしながら、Rh は希少元素の一つであり、その価格は近年高騰しているため、Rh に匹敵する性能を持つ代替物質の開発が求められている。元素周期表上で、Ru、Rh、Pd は順に並んでいることから、Pd と Ru が 1 : 1 で固溶した合金はその間に位置する Rh に類似した電子状態・物性を示すことが期待されるが、固溶体は得られていなかった。我々が合成した PdRu ナノ合金は Rh の電子状態に酷似していることが DFT 計算で明らかになり、その三元触媒反応における NO_x 還元能は天然の Rh を上回るものであることを発見した^{1,2)}。さらに、固溶体構造の熱耐久性を向上させるため、この PdRu に第 3 の元素を加え、多元素化することで配置エントロピーを増大させた種々のナノ合金の開発に成功した。PdRuIr ナノ合金は三元触媒反応の NO_x 還元において、PdRu および Rh よりも高活性かつ、高耐久性であることを発見した³⁾。また、多元素化による物質開発として、白金族全 6 元素を均一に固溶化した白金族ハイエントロピー合金ナノ粒子を初めて合成することにも成功し、極めて高い電気化学的エタノール酸化触媒活性があることを明らかにすることで、多元素ナノ合金が従来の合金ナノ材料と異なる物性を示すことを見出した⁴⁾。これらの固溶ナノ合金のフロー合成装置の開発にも成功した⁵⁾。

2 つ目は金属ナノ粒子における選択的結晶構造制御と機能開拓である。多くの金属は体心立方構造 (bcc)、六方最密構造 (hcp)、面心立方構造 (fcc) の 3 つ構造の何れかを有し、それは各金属の全電子エネルギーによって決定される。結晶構造が異なればその電子状態は変化するため、物性も異なる。例えば、バルクの Ru は全温度領域で hcp しか存在せず、Ru ナノ粒子も hcp 構造を有し、CO 酸化反応に対して優れた触媒能を示すことが知られていた。我々は化学的還元法において金属前駆体の種類を変えることで、fcc の Ru ナノ粒子を初めて合成することに成功し、fcc は hcp よりも高い CO 酸化活性を有することを明らかにした⁶⁾。また、fcc の Au と hcp の Ru の固溶ナノ合金において、還元速度を精密に制御することでナノ粒子全体の結晶構造を選択的に制御できることを発見した⁷⁾。これらの結果から、これまで制御不可能と考えられていた「結晶構造」が金属ナノ材料設計の新たな自由度になり得ることを示した。

1) Solid Solution Alloy Nanoparticles of Immiscible Pd and Ru Elements Neighboring on Rh: Changeover of the Thermodynamic Behavior for Hydrogen Storage and Enhanced CO-Oxidizing Ability, K. Kusada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1864-1871. 2) A Synthetic Pseudo-Rh: NO_x Reduction Activity and Electronic Structure of Pd-Ru Solid-solution Alloy Nanoparticles, K. Sato, et al., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 28265. 3) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, K. Kusada, et al., *Adv. Mater.*, **2021**, 33, 2005206. 4) Platinum-Group-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles, D. Wu, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 13833-13838. 5) Nonequilibrium Flow-Synthesis of Solid-Solution Alloy Nanoparticles: From Immiscible Binary to High-Entropy Alloys, K. Kusada, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 458-463. 6) Discovery of Face-centered Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-controlled Synthesis using the Chemical Reduction Method, K. Kusada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5493-5496. 7) Selective control of fcc and hcp crystal structures in Au-Ru solid-solution alloy nanoparticles, Q. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 510.

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

[B101-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Masahiro Kamata, Yasunao Kuriyama

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 10:00 AM B101 (Online Meeting)

[B101-3am-01] Promotion of Education for Human Resources Development in Science through Collaborative Projects between High Schools and Universities

○Norikazu Miyoshi¹ (1. Tokushima University)

9:00 AM - 9:30 AM

[B101-3am-02] Education for Developing Scientific Potential of Children Born and Raised in Hokkaido

○Koji Takamura¹ (1. NIT(KOSEN), Asahikawa College)

9:30 AM - 10:00 AM

高大連携事業を通じた理系人材育成教育の推進

(徳島大院理工) ○三好 徳和

Promotion of Education for Human Resources Development in Science through Collaborative Projects between High Schools and Universities (*Graduate School of Science and Engineering, Tokushima University*) ○Norikazu Miyoshi

Since moving to Tokushima University in April 1994, he has been Deputy Director of the General Education Center, which coordinates the first year education of Tokushima University, and Chairman of the Chemistry Education Council of the Chugoku and Shikoku Branch of the Chemical Society of Japan (CSJ). Became chairman of the Chemistry Grand Prix and Olympiad Committee of CSJ, and he has practiced collaborative projects from enlightenment activities for human resources in science on a nationwide perspective, to education for leading human resource joined to the Chemistry Grand Prix and the International Chemistry Olympiad.

Keywords : *Human resources, Chemistry Grand Prix*

演者は 1994 年 4 月に徳島大学へ赴任して以来、徳島大学の初年次教育をコーディネートする全学共通教育センター副センター長、日本化学会中国四国支部化学教育協議会委員長を歴任し、現在日本化学会化学グランプリ・オリンピック委員会委員長に就任し、全国的視野に立った理系人材育成のための啓蒙活動から、化学グランプリや国際化学オリンピック等の先導的人材育成にも発展する連携事業を実践している。

その中で 2010 年前後から徳島県内で現在も続く大きな 3 つの事業①県内の理系生徒育成事業として「大学受験にも役立つ出張講義」、さらに「科学への誘い—Advanced—」と題した先進的な実験教室、②「SSH および科学部課題研究研修会」として、120 名を超える生徒が参加するワークショップ、③最近全国で行われたが、最も古い徳島の「化学グランプリ講習会」への協力と参画を行っている。2020 年にはコロナ禍により種々の高大連携事業が実施困難になったが、いち早く Web によるリモート実施を探り、上記の事業も途切れることなく実施した。これらはネットワーク機器を用いた実践例のモデルとなりうると考えられる。

さらに、2016 年に化学グランプリ・オリンピック委員会委員長に就任し、国際科学オリンピック生徒派遣 7 団体による「日本科学オリンピック委員会」の創設を推進した。

一方、2020 年初頭よりコロナウイルスの感染拡大により、化学グランプリ事業の実施そのものが危ぶまれた。予断の許さない状況が続いたが、一次並びに二次選考共に Web 試験とすることで 2020 年並びに 2021 年共に何とか事業を継続することができた。また日本科学オリンピック委員会にて情報共有することにより、一次選考での他団体の欠点を化学グランプリでは補うことができ、逆に化学グランプリの工夫が、他教科の実施に参考になった。

これらの実践してきた内容について紹介する。

道産子の科学的潜在能力を伸長させる教育の充実

(旭川高専) ○篁 耕司

Education for Developing Scientific Potential of Children Born and Raised in Hokkaido.
(National Institute of Technology (KOSEN), Asahikawa College) ○Koji Takamura

In order to enhance children's abilities, I have pioneered educational methods in the field of science including chemistry. For example, I have practiced education that places importance on making students think by themselves. I have also worked on the improvement of teaching method in experiment class. Thus I have provided opportunities to develop their scientific abilities and nurture their dreams especially for children who were born and raised in Hokkaido known as "dosanko," including students at National Institute of Technology (KOSEN), Asahikawa College.

In this lecture, I will introduce you to three educational projects in which I played a leading role: "Hokkaido Junior Doctor Course", "Experimental Skills Project", and "Hokkaido Based Learning Project".

Keywords : Education, Science, Scientific Potential, Experiments

子どもたちの能力を伸ばすために「考えさせる」教育の実践や「実験」の授業改善に取り組み、化学分野を含む科学教育分野の教育方法を開拓してきた。旭川高専の学生をはじめ、道産子（北海道の子どもたち）に自身の科学の夢を近づけ実践する場の構築を行い、彼らの科学的潜在能力を伸長させる教育を充実させてきた。本講演では、先導的役割として関わった3つの教育プロジェクトの取り組みについて紹介する。

1. 北海道ジュニアドクター育成塾による小中学生の人材育成

早期の体験型科学教育を通じて傑出した人材を発掘する JST 委託事業「北海道ジュニアドクター育成塾」が、2019 年に北海道の高等教育機関として初めて採択され、未来を担う科学者の卵を育てている。北海道の小学5年生から中学3年生までの子どもたち毎年 40 名程度に、理数情報分野及び工学分野の体験型講座を通して科学的な能力・資質の伸長を図ってきた。月2回程度の活動を経て、「豊かな自然の中で育まれた子どもたちが、多くの学びと経験から自らの適性に気づき、疑問に思った現象の原因を探るべく主体的に行動できる人材育成」及び「なぜを深め、科学的思考と独自の技術アイデアを加えて未知の問題解決に取り組むことができる人材育成」を目指している。

地元北海道の子どもたちに科学（化学）に対する興味関心や洞察力を深めるための工夫と講師が教えすぎないことを心がけた継続的な講座を行うことにより、子どもたちの意欲や能力が飛躍的に向上していることを確認した。また、コロナ禍前から遠隔授業の導



図1：JST 委託事業北海道ジュニアドクター育成塾

入により北海道の広範囲からの逸材の可能性を持った子どもたちを集めることができている。さらに体験型講座でのチーム会話や施設見学、化学分野の特別講演（2019年度は北海道で初めてのノーベル化学賞受賞者鈴木章先生）を通じて興味関心やコミュニケーション力を育成している。

2. 実験スキルプロジェクトによる全国的な教育改善

高専機構教育改革推進事業「実験スキルプロジェクト」全国 51 国立高専の拠点校実務リーダーとして、化学分野を含む工学全般の実験・実習の評価指標の策定を行い、学生の到達レベルを意識した実験書モデルやスキル評価方法を作成する取り組みを行ってきた。本プロジェクトは、『到達レベルに応じた分野によらない実験スキルの評価』を実質化し、『実験スキルの見える化』に成功した事例である。機械系、材料系、電気・電子系、情報系、化学・生物系、建設系、建築系の 7 分野にわたり、作成した実験書モデル・スキル評価シート 200 部を使って、2,000 名を超える高専の学生の実践評価を行い、その有効性を確かめた。化学分野（一部生物分野を含む）では、57 部を作成した。これらは、全国でバラバラになっていた学生実験で学生が修得した実験スキルの質の保証に対する標準的なモデルを示したものである。このモデルにより既存実験の改善と高専学生の実験に対する意欲向上につながった。

3. 北海道ベースドラニングによる地域人材育成

「食品・農業・医療福祉を見据えた地域ベースドラニング型プログラム」は、専門を異にする学生が連携して、教員・道立研究機関研究員・企業技術者の指導のもとで現場の実課題を解決・発展し、新産業への芽を育てる旭川高専の実践的な取り組みである。旭川高専が持つ教育資源と北海道産業のニーズをもとに、機械システム工学科、電気情報工学科、システム制御情報工学科、物質化学工学科の 4 学科横断の「北海道ベースドラニング」と名付けた授業プログラムを企画実施している。地元北海道の産業を牽引する人材を育成するため、高専の専門教育によって身につけた人的資源をさらに北海道の課題発見・解決に役立てることを意識したため、学生自らの専門を活かす意識の向上につながった。本取り組みがきっかけで、学生主体で鷹栖町のトマトジュースのおいしさの秘密を解明する成果を得た。さらに、北海道大学の「ロバースト農林水産工学国際連携研究教育拠点構想」萌芽研究事業として継続展開に至っている。

謝辞：本賞は、プロジェクト遂行に関わった旭川高専の教職員をはじめ、高専機構本部、JST 等の教職員のご尽力および金銭的ご支援があつて得られたものです。この場を借りて心よりお礼申し上げます。

1)北海道ジュニアドクター育成塾－自然豊かな大地からの逸材発掘プロジェクト－,文部科学教育通信 No476, 20-22(2020)

2)教育の質の保証－実験スキルの可視化－, 文部科学教育通信 No477, 20-22(2020)

3)北海道ベースドラニング－地域を牽引する人材育成パッケージの作成－, 文部科学教育通信 No479, 34-36(2020).

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

[B201-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Takashi Kubo, Youhei Takeda, Fumitaka Ishiwari

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B201 (Online Meeting)

[B201-3pm-01] Development of Electrodeposition Coating for Solid Oxide Fuel Cells Interconnector

○Takayuki Nakao¹, Shuichi Inoue², Tadashi Saito², Shigefumi Nishimura³, Tetsuro Fujimoto⁴ (1. Osaka Gas, 2. Osaka Gas Marketing, 3. Shimizu, 4. Kyocera)

1:00 PM - 1:30 PM

[B201-3pm-02] Self-Assembly of Highly-Entangled Nanostructures by Collaborative Metal π -Coordination

○Yuya Domoto¹ (1. Sch. of Engineering, The Univ. of Tokyo)

1:30 PM - 2:00 PM

[B201-3pm-03] Molecular manipulation by confinement in a hollow complex for reaction control

○Hiroki Takezawa¹ (1. The University of Tokyo)

2:00 PM - 2:30 PM

[B201-3pm-04] Development of novel π -conjugated molecules designed by inner modification

○Norihito Fukui^{1,2} (1. Nagoya Univ., 2. JST PRESTO)

2:40 PM - 3:10 PM

[B201-3pm-05] Dearomative Functionalization of Benzenoids through Benzyl Palladiums

○Kei Muto¹ (1. Waseda University)

3:10 PM - 3:40 PM

固体酸化物形燃料電池用集電材向け電着コーティングの開発

(大阪ガス¹・大阪ガスマーケティング²・シミズ³・京セラ⁴) ○中尾 孝之¹・井上 修一²・齋藤 禎²・西村 茂文³・藤本 哲朗⁴

Development of Electrodeposition Coating for Solid Oxide Fuel Cells Interconnector (¹Osaka Gas, ²Osaka Gas Marketing, ³Shimizu, ⁴Kyocera) ○Takayuki Nakao,¹ Shuichi Inoue,² Tadashi Saito,² Shigefumi Nishimura,³ Tetsuro Fujimoto⁴

A coating on a Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) metallic interconnector is the key technology for the long-term durability of SOFC. In this research, we achieved a significant reduction in resistance and improved durability by improving the highly mass-producible electrodeposition coating method, one of the ceramic coating methods for the SOFC metallic interconnector. A high molecular weight anionic acrylic resin was synthesized and a self-crosslinking monomer was added to enable baking and curing at the same time. A silane coupling agent that reacted with the OH group was added, mixed with the ceramic particles, and the silanol group and the ceramic particles were coupled by hydrolysis, the dispersibility and uniform precipitation of the liquid was improved, and a uniform ceramic film was obtained.

Keywords : *Electrochemistry, Solid Oxide Fuel Cells, Electrodeposition Coating*

固体酸化物形燃料電池 (SOFC)の耐久性・信頼性と高効率化の実現には、集電材／セラミックスコーティング界面設計における低抵抗・低コスト・高耐久性が必要不可欠であった。コーティング技術として既に量産化が確立されている電着塗装法に注目した。しかし、SOFC 集電材向けコーティングとして適用するには、セラミックス成分を大幅に増加させた電着塗料の開発を行う必要があった。従来の同時析出法ではセラミックス微粒子の比率が増加したことで、電着液の分散性が低下、析出膜にムラが生じ、均一な成膜を得ることができなかった。そこで、液の分散性、析出膜の共析性を改善し、焼成前後の塗膜に剥離やクラックのない均一な膜を得るために、アニオン型電着塗料樹脂とセラミックス微粒子を一体化させることを考案した。実際に、高分子量化したアニオン性アクリル樹脂を合成し、自己架橋性モノマー (ブロックイソシアネート含有)を配合し焼付硬化を可能とした。OH 基と反応するシランカップリング剤を付加させ、セラミックス微粒子に混合し、加水分解によりシラノール基とセラミックス微粒子をカップリングすることで、一体化に成功した¹⁾。

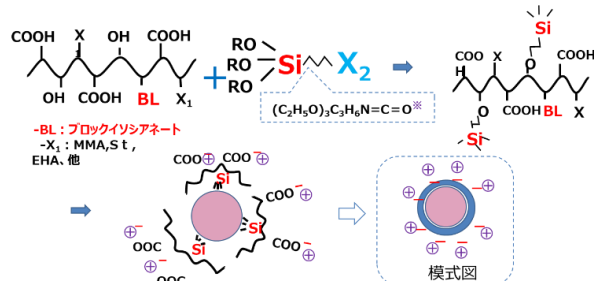


Figure 1. Image of integration between the anionic electrodeposition resin and ceramic fine particles.

アニオン電着塗料樹脂とセラミックス微粒子を一体化させて、電着塗装コーティングを施すことで、共析率を 50 %以上に大幅に改善でき、電着塗膜の外観にガスピットの発生もなく、焼成後の剥離を抑制することができた。焼成工程後の集電材／電着セラミックスコート断面観察を行った結果、セラミックス微粒子の含有率を高めても、集電材に良好に成膜できており、エッジも含めて均一な膜が形成できた。

コーティング材料には、高い電子導電性、構成材料と熱膨張係数が一致することが要求される。我々は候補材料として、Zn、Mn、Co を含む複合酸化物を選択し、組成の最適化を実施した。電着塗装コーティングによる緻密な塗膜の形成とコーティング材料の最適化により、集電材材料に安価な汎用ステンレス鋼材を用いても、SOFC 特殊合金と遜色ない耐久性を有することを確認した。

SOFC 集電材を実用化するにあたり、短期間で 10 年以上の耐久性を有することを確認する必要があった。劣化の主要因である SOFC 集電材の耐久試験として、集電材部材、セルスタック、システムの三段階で性能・耐久評価を実施し、それらの結果を総合的に判断した。我々は、短期間で 10 年以上の耐久性を確認するために、複数の高温加速条件下にて一定電流下で抵抗試験を行い、電着塗装コーティングした集電材の耐久性を加速試験評価した結果、数万時間レベルで劣化がほぼないことを確認した。

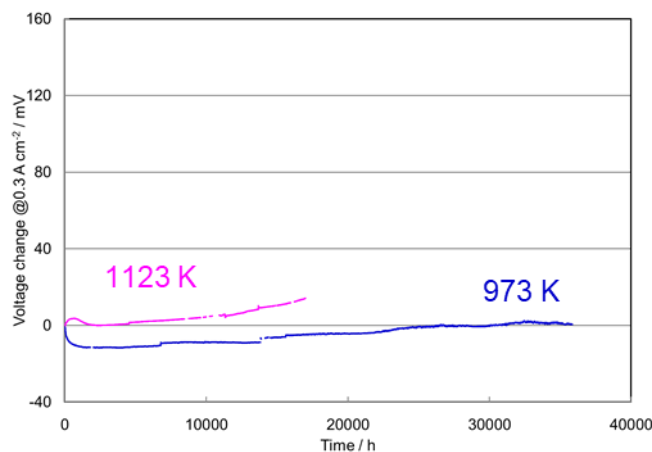


Figure 2. Voltage change for the electrodeposition coating on the 22Cr-Fe alloy at 973 K (blue line) and 1123 K (pink line), respectively (tested at $j = 0.3 \text{ A cm}^{-2}$ in air).

SOFC 開発は、セル数を削減しながら、発電効率を向上させるというトレードオフを解消する必要があった。電着塗装コーティングを SOFC 集電材のセラミックスコーティングに適用したことで、性能と耐久性を大幅に改善できたことから、従来では考えられなかったコストダウンを可能にしながら、高性能化・高効率化を確立したブレークスルー技術であった。本技術は 2016 年度に SOFC セルスタックに採用され、2022 年 1 月現在では本技術が搭載された 10 万台以上の固体酸化物形燃料電池システムが発電を行っている。

本技術によりコーティングされた集電材は低炭素社会に貢献する SOFC セルスタックの高効率・高耐久性を実現するだけでなく、高温で作動する固体酸化物形電解セルスタックにも本技術は展開でき、脱炭素社会を実現するにあたって、今後のエネルギー産業における技術的貢献が期待される。

1) T. Nakao, S. Inoue, T. Saito, Z. Tsukamoto, S. Nishimura, T. Fujimoto, *Electrochemistry* **2021**, 89(6), 500.

金属 π 配位の協働による高度に絡まった構造をもつナノ空孔錯体群の創製

(東大院工) ○堂本 悠也

Self-Assembly of Highly-Entangled Nanostructures by Collaborative Metal π -Coordination
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Yuya Domoto

In this lecture, our recent efforts toward development of a new strategy for synthesis of huge coordination structures with higher molecular complexity will be presented. Collaborative works of inherently weak and loosely directed π -coordination, between metal ions and carbon-carbon unsaturated bonds, with other coordination bonds realize unique nanostructures determined by synchrotron X-ray and NMR analyses. Mainly discussed discrete $(M_3L_2)_n$ ($M = Cu(I), Ag(I)$) polyhedra with propeller-shaped tripodal ligands (L) exhibited highly entangled structures based on trifurcate motifs, which are beyond the conventional molecular entanglements including knots and links, probably derived from highly tolerant and flexible nature of the metal-acetylene π -coordination.

Keywords : Self-assembly; Coordination; Silver; Acetylene; Supramolecules

金属配位を駆動力としたナノサイズ自己集合は近年、様々な性質や機能を示す分子構造の形成を可能としてきたが、用いられる配位ドナーは強い結合力と方向規定性を示す少数の複素環や含酸素ドナーにはほぼ限られてきた。これに対し我々は最近、金属イオン(M)と炭素-炭素不飽和結合間にはたらく π 配位に着目し、比較的結合力が弱いものの緩やかな方向規定性をもつ π 配位の集積、および他の配位との協働を基盤とした自己集合を開拓している。

当初、プロペラ型の三座配位子 L と 1 価金属イオン ($M = Cu^I, Ag^I$) を重ニトロメタン中において錯形成させたところ、 M_6L_4 組成の錯体 (Fig. 1, $M = Cu^I$) が形成されたことが溶液中における NMR、および単結晶 X 線構造解析から明らかとなった^[1]。本錯体は三つ又配位子からなる[2]カタナンと類似した構造を示すものの、銅-アセチレン π 配位により全てのユニットが連結されている点で全く異なる類の 3 次元構造を有する分子であることがわかった。一方で M_6L_4 構造は、2 つの配位子が重なったサブユニット M_3L_2 が π 配位により安定化され、これが 2 量化した構造 $((M_3L_2)_2)$ と捉えることができる。

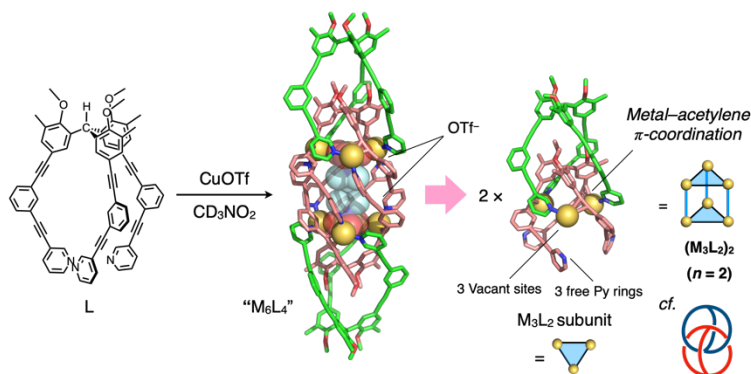


Fig. 1

この知見に基づき、 M_3L_2 サブユニットのさらなる多量化自己集合について探索を行うことで、さらに高次の $(M_3L_2)_n$ ($n = 4$ ($M = Cu^I$), 6 ($M = Ag^I$)) ディスクリート錯体をそれぞれ選択的に構築することに成功した (Fig. 2a)。さらには、硝酸イオンへの対アニオン交換による M_3L_2 ユニットのさらなる安定化を経ることで、立方体型の $(M_3L_2)_8$ 錯体 ($M = Ag^I$) を得ることができた^[2,3]。また放射光 X 線構造解析から、一連の多面体構造に特異な点として、高度に絡まった 3 次元骨格を有することが明らかとなった (Fig. 2b)。すなわち、多面体の各頂点に配置された M_3L_2 ユニット同士が内側-外側の配位子同士でそれぞれ連結することにより、(特に $n \geq 4$ では) 各面上にトレフォイルノットあるいはソロモンリンクに類似した構造を含んだ絡まりが生じている。このような三つ又モチーフに基づく絡まり構造はこれまで系統的な合成例がほぼなく、従来のノットやリンクを含む分類を超えた新たなトポロジーに関連しており興味深い^[4,5]。

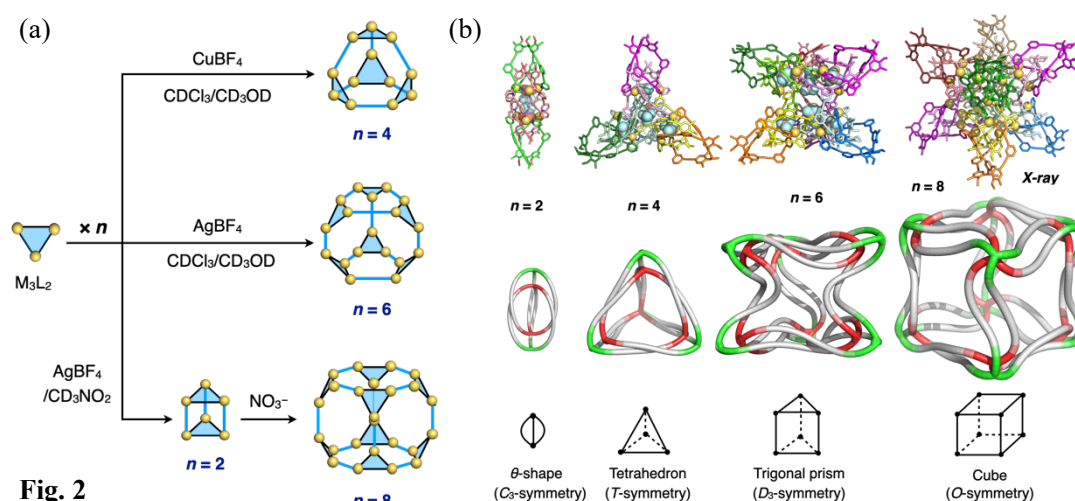


Fig. 2

本講演ではさらに金属 π 配位の柔軟性および許容性に基づく展開として、(i) $(M_3L_2)_n$ 多面体錯体の結晶相における無限ネットワークへの組み込み^[6]、(ii) 小さな不斉官能基の多数集積によるトポロジー的にキラルな多面体のらせん制御^[7]、(iii) 多面体への追加的金属挿入による構造変換、についても述べる。今後は、金属 π 配位に基づくナノ構造の構築戦略をさらに一般化することで、新たな未踏構造群や機能の創出を実現したい。

- [1] Y. Domoto, M. Abe, T. Kikuchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3450-3454.
- [2] Y. Domoto, M. Abe, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8578-8582.
- [3] A. W. Heard, N. M. A. Speakman, J. R. Nitschke, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 824-826 (Highlight).
- [4] O'Keeffe, M. Treacy, M. M. J. *Acta Cryst. A*, **2020**, *76*, 611-621.
- [5] S. T. Hyde, M. E. Evans, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, *119*, e2110345118.
- [6] Y. Domoto, M. Abe, K. Yamamoto, T. Kikuchi, M. Fujita, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10457-10460.
- [7] Y. Domoto, K. Yamamoto, S. Horie, Z. Yu, M. Fujita, *submitted*.

中空錯体内孤立空間への閉じ込めによる分子操作と精密反応

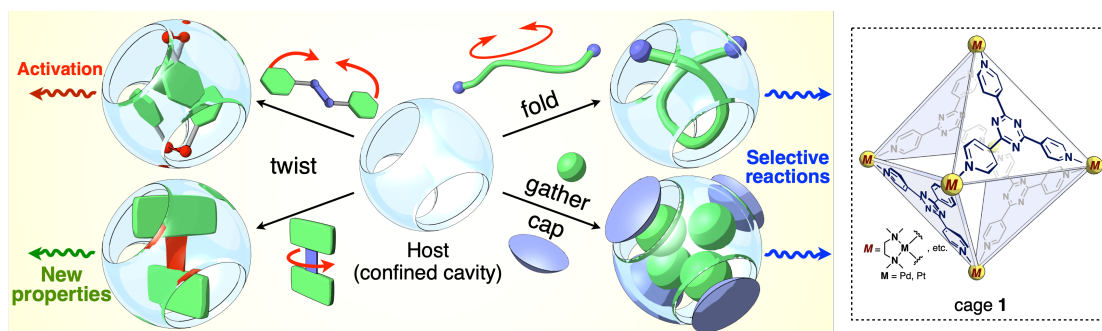
(東大院工) ○竹澤 浩気

Molecular manipulation by confinement in a hollow complex for reaction control (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Hiroki Takezawa

Chemical properties of organic molecules depend not only on the possessing functional groups and their connectivities but also on their conformations. Here, conformational manipulation utilizing molecular confinement in a cavity of a molecular coordination cage has been developed to disclose hidden reactivities of the substrates. The confinement effect enabled site-selective reactions and molecular activation via folding and twisting. This methodology provides a new mechanism to control organic reactions, which is difficult to be achieved by other conventional methods. New systems to widen a target scope and enhance the confinement effect have also been developed.

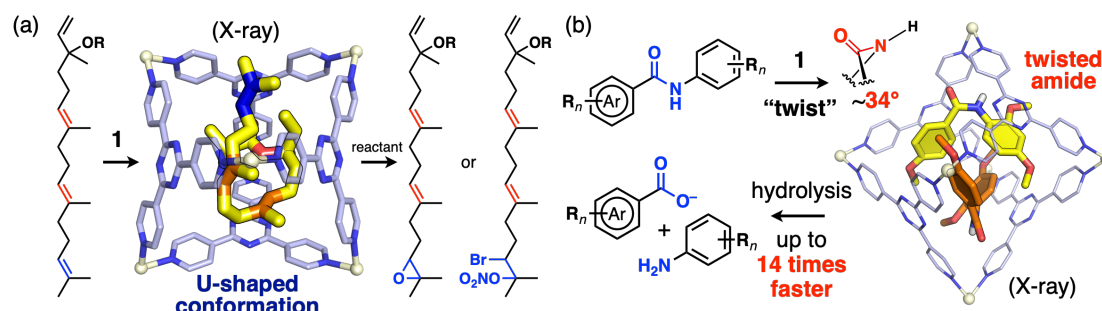
Keywords : *Molecular Confinement; Host-Guest; Molecular Recognition; Amide; Selective Reaction*

まるで分子模型を手で動かすように、分子をねじったり折り曲げたり、配座を自由に制御できれば、分子の性質をも自在に操れる。本講演では、自己組織化中空錯体の孤立空間への包接による分子操作が、配座固定による選択的反応、ねじれ誘起による反応促進など、分子の反応性を操る手法として様々な可能性を秘めていることを示す。また、より高度な分子操作を実現するための新奇包接系について議論する。



1. 柔軟分子の配座固定とサイト選択的反応

直鎖の柔軟な分子は溶液中で様々な配座を取るため、反応選択性の制御が難しい。人工ホスト錯体の制限された空孔に閉じ込めることで柔軟分子の配座を制御し、精密な有機反応が可能になる。一例として、直鎖ジテルペノイドのサイト選択的修飾反応を見出した¹⁾。直鎖テルペノイドは、生合成において様々な生理活性物質の共通の前駆体として重要である。しかし、前駆体となるテルペノイドは、似た反応性を示す官能基を分子内に複数保有しているため反応箇所の制御が難しい。直鎖ジテルペノイドを中空錯体 **1** に包接することで配座を制御し、分子内にある似た反応性を示す 3 つのオレフィンのうち末端のみを修飾できた(次図 a)。更に、包接による折り畳み構造誘起を利用して、直鎖オリゴアセチレン類の分子内環化反応の促進とサイト選択性の制御を達成した。



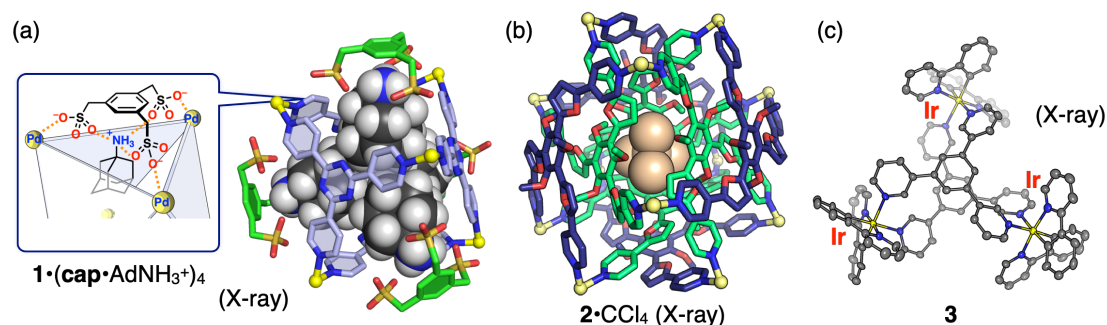
2. 分子閉じ込めによるねじれ誘起と基質活性化

歪みを持つ分子は、著しく高い反応性など特異な性質を示す。これまで、歪みは剛直な骨格や嵩高い置換基同士の立体反発などを利用する有機合成の手法によって作られ、その効果が検証されてきた。一方、化学修飾を用いずに歪みを与えられれば、分子の性質を簡便に操作できる。本研究では、中空錯体の孤立空間への閉じ込めによって分子に歪みを誘起できること、空孔包接によって分子を「ねじる」操作が、新しい基質活性化手法となることを示した²⁾。

アミドを中空錯体 **1** に包接させると、アミド結合がねじれた状態に制御された。このねじれにより、加水分解反応がバルク溶液中に比べ最大 14 倍に加速された(上図 b)。歪みを利用した有機反応は精力的に研究されているが、非共有結合的操作で歪みを生む手法はほとんど例がない。

3. 分子の精密操作に向けた新奇包接系の開拓

ホストの性質は構成成分や空孔形状により決まるため、性能不足の場合にはホスト設計をやり直さなくてはならない。そこで中空錯体の開口部に「蓋」をすることで、既存の中空錯体に対し簡便に性能向上・機能拡張を施す手法を開発した(下図 a)³⁾。また、剛直なホスト錯体 **1** では成し得ない動的な包接・空孔変形挙動を示す二重壁中空錯体 **2** (下図 b)^{4,5)}や、分子認識能と高効率な可視光応答性を併せ持つホスト錯体 **3** (下図 c)⁶⁾などの新奇な性質を持つホスト錯体構築にも成功した。



1) H. Takezawa, T. Kanda, H. Nanjo, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5112. 2) H. Takezawa, K. Shitozawa, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 574. 3) H. Takezawa, R. Tabuchi, H. Sunohara, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17919. 4) Y. Tamura, H. Takezawa, M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5504. 5) Y. Tamura, H. Takezawa, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 912. 6) H. Sunohara, K. Koyamada, H. Takezawa, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9300.

分子骨格内部の変換を指針とした新規 π 共役分子の創出

(名大院工¹・JST さきがけ²) ○福井 識人^{1,2}

Development of Novel π -Conjugated Molecules Designed by Inner Modification (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO) ○Norihito Fukui^{1,2}

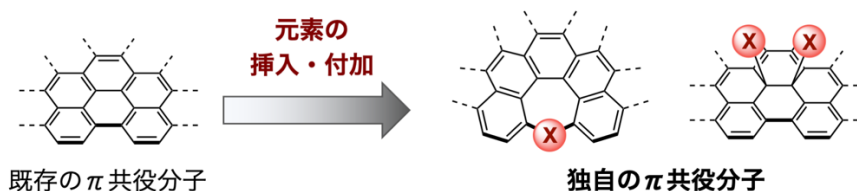
Development of novel π -conjugated molecules with unique properties is an important research theme in light of the creation of new functional materials. The presenter believes that the development of an original concept for molecular design is the key to provide unique molecules. With this belief, the presenter proposed a design concept; insertion and addition of elements into the inner positions of π -conjugated molecules. In the presentation, the details of his research based on this concept will be reported.

Keywords : π -Conjugated Molecules; Inner Modification; Insertion; Addition; Molecular Design

ベンゼンやナフタレンに代表される π 共役分子は、私たちの身の回りの様々な場面で活用され、我々の生活を豊かにしている。これは、 π 共役分子の構造ならびに電子状態が多様で、分子設計しだいで多彩な分子構造や光・電子機能が実現することに由来する。従来、 π 共役分子における機能創発は外周部への置換基導入によって達成されてきた。しかし、この指針のみでは設計できる骨格に限りがある。したがって、真に革新的な機能性材料の創出には新たな分子設計指針の確立が不可欠である。

発表者はこれまで「新たな指針に基づき分子を設計すれば、自ずと魅力的な機能が付随するに違いない」という信念のもと、基礎学術的観点から新規機能性分子の創出に取り組んできた。具体的には、“分子骨格内部の変換”という視点に基づき、「元素の挿入・付加」という独自指針を掲げ、独自の π 共役分子を設計した (図1)。

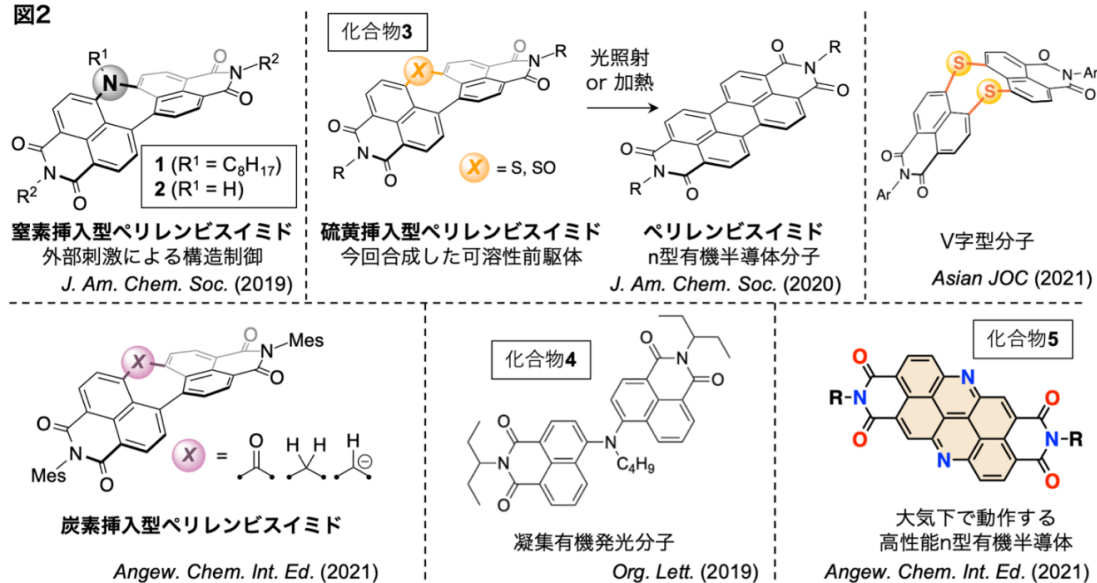
図1. 分子設計指針



「元素の挿入」に関しては、代表的な機能性 π 共役分子であるペリレンビスイミドに着目し、内部に窒素・硫黄・炭素が挿入された化合物を創出した (図2)^{1)~4)}。得られた化合物は、内部に含まれる非六員環に由来する歪みと元素固有の特性が協調した結果、興味深い物性を示した。例えば、窒素挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** は、外部電場や水素結合アクセプターに応答する分子構造変化を示した¹⁾。硫黄挿入型ペリレンビスイミド **3** は光照射や加熱によって硫黄を脱離させ、ペリレンビスイミドへ変化した²⁾。この反応性を活かせば、従来は真空蒸着を必要とする n 型有機半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することが可能となった。さらに、上記の研究過程で、新規凝集誘起発光分子 **4** の創出³⁾や大気下で動作する高性能 n

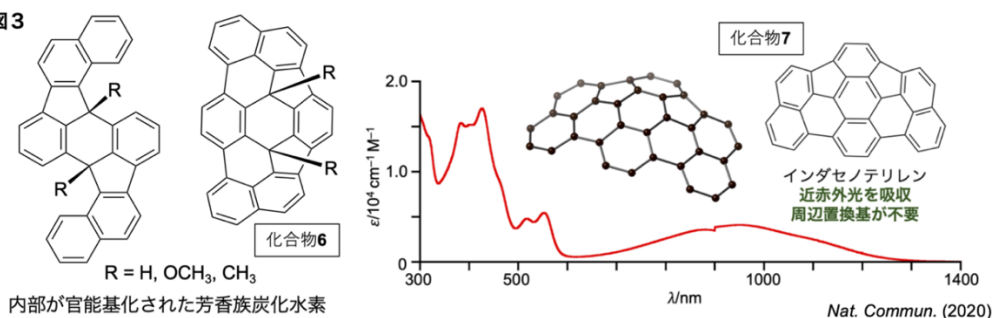
型有機半導体 **5** の開発⁶⁾も行なった。

図2



「元素の付加」については、内部が酸化された芳香族炭化水素類を創出した (図3)。このうちお椀型の分子 **6** は内部に付加した官能基に応じて最大で2倍近く大きな会合定数でフラーレンと相互作用した。つまり、 π 共役系内部への元素の付加により機能制御が可能であることを実証した。また、化合物 **6** を変換することで芳香族炭化水素 **7** に誘導すると、近赤外光を吸収するほど狭い HOMO-LUMO ギャップを有することを明らかにした⁷⁾。このインダセノテルリレンは 1300 nm までの近赤外光を効率的に捕集するにも関わらず、周辺置換基を有さずとも安定に存在するという、芳香族炭化水素としては異例の物性を示した。また、ごく最近化合物 **7** の部分構造であるインデノペリレンを創出したところ、可視光全域を吸収することも見出した⁸⁾。

図3



発表当日は上記の成果について詳細を述べる予定である。

1) *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19807. 2) *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11663. 3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15838. 4) *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 541. 5) *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9516. 6) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060. 7) *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3873. 8) *Chem. Eur. J.* in press.

ベンジルパラジウムを鍵とする不活性芳香族の脱芳香族的官能基化

(早大高等研) ○武藤 慶

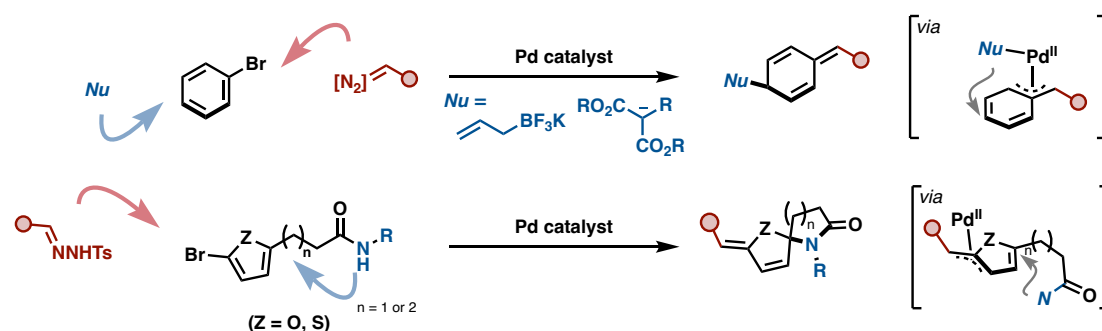
Dearomative Functionalization of Benzenoids through Benzyl Palladiums (*Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University*) ○Kei Muto

We have developed a series of Pd-catalyzed dearomative functionalization of haloarenes with diazo compounds and nucleophiles. The key for this methodology is the action of palladiums, haloarenes, and diazo species to generate benzyl-palladium intermediate. This intermediate can react with allyl metals, malonates, and amines (intramolecularly), achieving dearomative allylation, alkylation, and azaspirocyclization, respectively.

Keywords : Arenes; Dearomatization; Alicyclic Molecules; Palladium Catalyst; Benzyl Complex

脱芳香族的官能基化反応は、豊富な化学フィードストックである芳香族分子の構造的複雑性を高め、三次元構造をもつ脂環式分子を合成できる強力な手法である。当該手法はいくつか例があるものの、大半がフェノールやインドール、アジン類を対象とする。より一般的なベンゼンやナフタレンなどのベンゼノイド類は反応性が低く、その脱芳香族的官能基化には毒性金属反応剤や芳香環を過剰量用いる必要がある。

今回、我々は Pd 触媒によるハロアレンとジアゾ化合物、種々の求核剤との脱芳香族的官能基化反応の開発に成功した。ハロアレンとジアゾ化合物種がパラジウムと反応してベンジルパラジウムを生成することが鍵である。求核剤としてアリル金属やマロン酸エステル、アミドやアミン(分子内)を反応させるとベンジルパラジウムの芳香環上での結合形成反応が進行し、脱芳香族的アリル化やアルキル化、アザスピロ環化できることを見いだした¹⁻³⁾。いずれの反応も、一当量の低反応性ベンゼノイドやヘテロ芳香環など様々な芳香環に対して進行する。



- 1) Komatsuda, M.; Kato, H.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8991–8995.
- 2) Kato, H.; Musha, I.; Komatsuda, M.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8779–8784.
- 3) Yanagimoto, A.; Uwabe, Y.; Wu, Q.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10429–10435.