

Sat. Mar 26, 2022

B101

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

[B101-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kohji Omata, Yoshiaki Uchida

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

[B101-4am-01] Development of high-performance ferrite magnets and their evolvement to next-generation electromagnetic wave absorbers

○Asuka Namai¹ (1. The University of Tokyo)

9:00 AM - 9:30 AM

[B101-4am-02] Approaches of molecular chemistry for self-propelled droplets in non-equilibrium states

○Taisuke Banno¹ (1. Keio University)

9:30 AM - 10:00 AM

B201

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

[B201-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun Terao, Takashi Hirose

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

[B201-4am-01] "Creation from Confusion" — Synthesis and Development of Confused Porphyrinoids

○Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu Univ)

9:00 AM - 9:50 AM

[B201-4am-02] Photo-induced elementalization reactions enabled by photoexcited reactive species

○Yuki Nagashima^{1,2} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. The University of Tokyo)

10:00 AM - 10:30 AM

[B201-4am-03] Synthesis of Molecular Systems with Tuned Charge Transfer Interaction for Control of Excited-State Dynamics

○Hayato Sakai¹ (1. Keio Univ.)

10:30 AM - 11:00 AM

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

[B201-4pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Shigenori Fujikawa, Koji Fujita

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

[B201-4pm-01] Film, recognition, and interface

○Katsuhiko Ariga^{1,2} (1. National Institute for Materials Science, 2. The Univ. of Tokyo)

1:00 PM - 1:50 PM

[B201-4pm-02] Development of a high-throughput CO₂ electrolysis cell toward achieving carbon neutrality

○Yusuke Kofuji¹ (1. Toshiba Corporation)

1:50 PM - 2:20 PM

[B201-4pm-03] Development of Environmentally Friendly Dehydrogenative Oxidation Reactions Using Multi-functional Heterogeneous Catalysts

○Kazuya Yamaguchi¹ (1. The University of Tokyo)

2:20 PM - 3:10 PM

[B201-4pm-04] Local structure and unique catalysis of *in situ*-generated metal complex species in zeolites

○Zen Maeno¹ (1. Hokkaido University)

3:10 PM - 3:40 PM

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

[B101-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kohji Omata, Yoshiaki Uchida

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 10:00 AM B101 (Online Meeting)

[B101-4am-01] Development of high-performance ferrite magnets and their evolvment to next-generation electromagnetic wave absorbers

○Asuka Namai¹ (1. The University of Tokyo)

9:00 AM - 9:30 AM

[B101-4am-02] Approaches of molecular chemistry for self-propelled droplets in non-equilibrium states

○Taisuke Banno¹ (1. Keio University)

9:30 AM - 10:00 AM

高性能フェライト磁石の開発と次世代電磁波吸収材への展開

(東大院理) ○生井飛鳥

Development of High-Performance Ferrite Magnets and the Advancement to Next-Generation Electromagnetic Wave Absorbers (*Graduate School of Science, The University of Tokyo*)

○Asuka Namai

Ferrite magnets are metal oxides that contain iron as a constituent element, and are the most widely used magnetic material due to their chemical stability and cost. Due to their low magnetic anisotropies, the coercive field (H_c) of magnetic ferrites is generally low. If the magnetic anisotropy of ferrite magnets can be improved, the applications is considered be greatly expanded, and thus, the development of ferrite magnets with large magnetic anisotropy is one of the important issues. Epsilon iron oxide ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a ferrite magnet that has attracted attention since it exhibits the highest H_c value among metal oxides at room temperature. Herein, I will present our research on the development of high coercivity magnetic materials based on $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by chemical synthesis, observation of high frequency millimeter wave absorption, design and development of thin millimeter wave absorbers.

Keywords : *Nanomagnet; Natural resonance; Millimeter wave; High coercive field; Epsilon iron oxide*

フェライト磁石は、鉄を構成元素に含む金属酸化物であり、化学的な安定性やコストなどの観点から最も広く用いられている磁性体である。フェライト磁石の磁気異方性は一般的に低く、保磁力はあまり大きくないが、磁気異方性が向上できれば用途が大きく広がることから、磁気異方性の大きなフェライト磁石の開発は物性化学分野において重要な課題の一つとなっている。イプシロン酸化鉄 ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) は、単なる酸化鉄にもかかわらず室温において金属酸化物として最大の保磁力を示すことから、大きな注目を集めているフェライト磁石である。我々は $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をベースとした、化学的合成手法を駆使した高保磁力磁性材料の開発、高周波ミリ波吸収の観測、薄型ミリ波吸収体の設計と開発を行った。

1. 高保磁力磁性材料の開発

ナノサイズ効果により安定相として得られる $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が 20 kOe という大きな保磁力を示すことに着目し、新しい高保磁力磁性材料の開発を行い、鉄イオンの一部を他の金属イオンで置換することにより、保磁力を自在に制御することができることを見出した。例えば、 $\epsilon\text{-Al}_{0.40}\text{Fe}_{1.60}\text{O}_3$ では保磁力は 10 kOe まで減少する一方、 $\epsilon\text{-Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ では保磁力は 27 kOe まで増大し、更に結晶方位を揃えることにより、35 kOe という極めて大きな保磁力を示すことを見出した。この保磁力はフェライト磁石の中で最大の値であり、希土類磁石にも匹敵する値である。この大きな磁気異方性により、10 nm を切る領域まで微小化が可能であり、史上最小のハードフェライト磁石として、次世代塗布型磁気メモリ材料への展開が期待されている。

2. 高周波ミリ波吸収の観測

磁気モーメントと電磁波の相関によって生じる自然共鳴現象 ($k = 0$ のマグノンによる共鳴現象) では、共鳴周波数が磁気異方性に比例することに着目し、合成した $\epsilon\text{-}$

Fe₂O₃ および金属置換型イブシロン酸化鉄 ϵ -M_xFe_{2-x}O₃ (M = Al, In, Rh 等)の磁気光学効果の研究を行った。テラヘルツ時間領域分光法により電磁波吸収特性を調べた結果、これらの材料がミリ波 (30~300 GHz) と呼ばれる高周波領域に共鳴吸収を示すことが明らかとなった。 ϵ -Fe₂O₃ は 182 GHz に吸収を示し、この共鳴周波数は球状ナノ粒子でもロッド状ナノ粒子でも同じであり、 ϵ -Fe₂O₃ の大きな磁気異方性が形状磁気異方性によるものではなく、結晶磁気異方性によるものであることを明らかにした。また、 ϵ -M_xFe_{2-x}O₃ (M = Al, In, Rh 等)では、保磁力の増減に伴って共鳴吸収ピークが変化し、Al や In 置換では低周波シフトし、Rh 置換では高周波側シフトすることを観測した。Rh 置換体は 222 GHz (ϵ -Rh_{0.19}Fe_{1.81}O₃) の自然共鳴周波数を示すなど、初めて 100 GHz を超える高周波化を達成した。また、着磁により磁気モーメントの方向が揃った ϵ -Fe₂O₃ および ϵ -M_xFe_{2-x}O₃ 試料を作製し、テラヘルツ時間領域分光法によりミリ波領域での偏光特性を測定することで、自然共鳴周波数近傍において偏光面が大きく回転し、直線偏光が円偏光に変換されることを見出した。このミリ波磁気回転効果は通常ファラデー効果とは異なり、電磁波による直接的な磁気双極子遷移に起因している。

3. 薄型ミリ波吸収体の設計と開発

ミリ波吸収特性の高性能化を目指し、位相整合による電磁波吸収制御とミリ波高誘電材料の開発に関する研究に取り組み、電磁波吸収特性の理論計算により、電磁波吸収体において生じる反射波の干渉を利用した薄型ミリ波吸収体の設計を行った。自然共鳴周波数近傍における誘電率と透磁率についてスピンの運動方程式を記述するランダウーリフシッツの式を用いて解析し、得られた誘電率と透磁率を用いて電磁波吸収量を計算した。その結果、位相整合による薄型化が可能であることを見出し、さらに、高誘電材料の添加等によって約 200 μ m の厚みで-20 dB (99%吸収)を超える高いミリ波吸収性能を達成した。現在利用が拡大しているミリ波レーダーといったミリ波デバイスにおけるノイズ抑制材料としての応用展開が期待されている。

この場を借りて大越慎一教授（東大）、研究室構成員の皆様、共同研究者の皆様に厚く感謝申し上げます。

1) (a) A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1170. (b) A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, *Nature Communications*, **2012**, *3*, 1035. (c) A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 5200. (d) S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Tarora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro, *Scientific Reports*, **2015**, *5*, 14414. (e) S. Ohkoshi, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, K. Tamazaki, K. Matsuno, O. Inoue, T. Ide, K. Masada, M. Goto, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11403. (f) A. Namai and S. Ohkoshi, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11880. (g) A. Namai, K. Ogata, M. Yoshikiyo, S. Ohkoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 20. (h) R. Kinugawa, K. Imoto, Y. Futakawa, S. Shimizu, M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi, *Adv. Eng. Mater.* **2021**, *23*, 2001473.

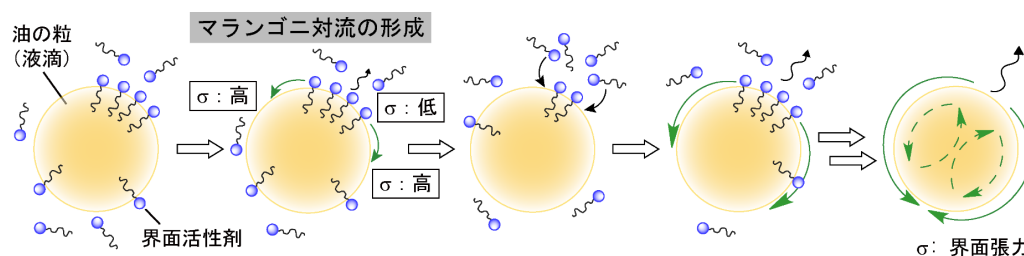
非平衡系でみられる液滴駆動現象に対する分子化学的アプローチ

(慶大理工¹) ○伴野 太祐¹

Approaches of Molecular Chemistry for Self-Propelled Droplets in Non-Equilibrium States
(¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Taisuke Banno¹

Self-propelled motion of objects is observed in the chemical systems under far-from-equilibrium conditions. So far, the taxis and intermittent motion of artificial objects, such as droplets and metal particles, have been found as characteristic motion modes in living system. However, there is no report on the viewpoint of which such biomimetic dynamics are designed and created from molecular chemistry. We previously found self-propelled motion of micrometer-sized oil droplets in surfactant solution. According to the bottom-up approaches, we have demonstrated that the driving force is due to the Marangoni convection based on heterogeneity of the tension at the oil-water interface. In this presentation, the concrete approach toward understanding the mechanism of self-propelled motion is introduced from the viewpoint of molecular chemistry. In addition, the molecular system where the phototaxis of droplets as an example of life-like dynamics emerges is also described. **Keywords** : Surfactants; Non-Equilibrium State; Marangoni Convection; Self-Propelled Droplets; Molecular Chemistry

平衡から遠く離れた条件下にある化学システムにおいては、物体が自発的に運動する現象が観測される。これまでに液滴や金属微粒子が一方向に動く、断続的に動くといった、生命にみられる特徴的な運動モードが見出されてきた。しかし、これまでのアプローチでは、生命にみられる動的な挙動を分子スケールからデザインしてつくり上げる視点は皆無であった。それに対して我々は、界面活性剤水溶液中を自己駆動する液滴を見出し¹、その機構が油水界面の界面張力勾配に基づくマランゴニ対流であることをボトムアップ的に提示してきた。また、系を構成する成分の分子変換や分子間相互作用に着目することで、分子の特性から液滴の運動モードを、階層性をもった分子システムとしてデザインし、制御するという新機軸を打ち出した。本講演では、液滴の駆動現象を分子化学的に理解し^{2,3}、さらに、液滴の走光性⁴を例にとって、生命らしいダイナミクスを誘導するための具体的なアプローチを紹介する。



- 1) T. Banno, R. Kuroha, T. Toyota, *Langmuir* **2012**, 28, 1190. 2) A. Hirono, T. Toyota, K. Asakura, T. Banno, *Langmuir* **2018**, 34, 7821. 3) Y. Kasuo, H. Kitahata, Y. Koyano, M. Takinoue, K. Asakura, T. Banno, *Langmuir* **2019**, 35, 13351. 4) S. Kaneko, K. Asakura, T. Banno, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2237.

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

[B201-4am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun Terao, Takashi Hirose

Sat. Mar 26, 2022 9:00 AM - 11:00 AM B201 (Online Meeting)

[B201-4am-01] "Creation from Confusion" — Synthesis and Development of Confused Porphyrinoids

○Hiroyuki Furuta¹ (1. Kyushu Univ)

9:00 AM - 9:50 AM

[B201-4am-02] Photo-induced elementalization reactions enabled by photoexcited reactive species

○Yuki Nagashima^{1,2} (1. Tokyo Institute of Technology, 2. The University of Tokyo)

10:00 AM - 10:30 AM

[B201-4am-03] Synthesis of Molecular Systems with Tuned Charge Transfer Interaction for Control of Excited-State Dynamics

○Hayato Sakai¹ (1. Keio Univ.)

10:30 AM - 11:00 AM

「混乱から創造へ」— 混乱型ポルフィリノイドの創製と展開

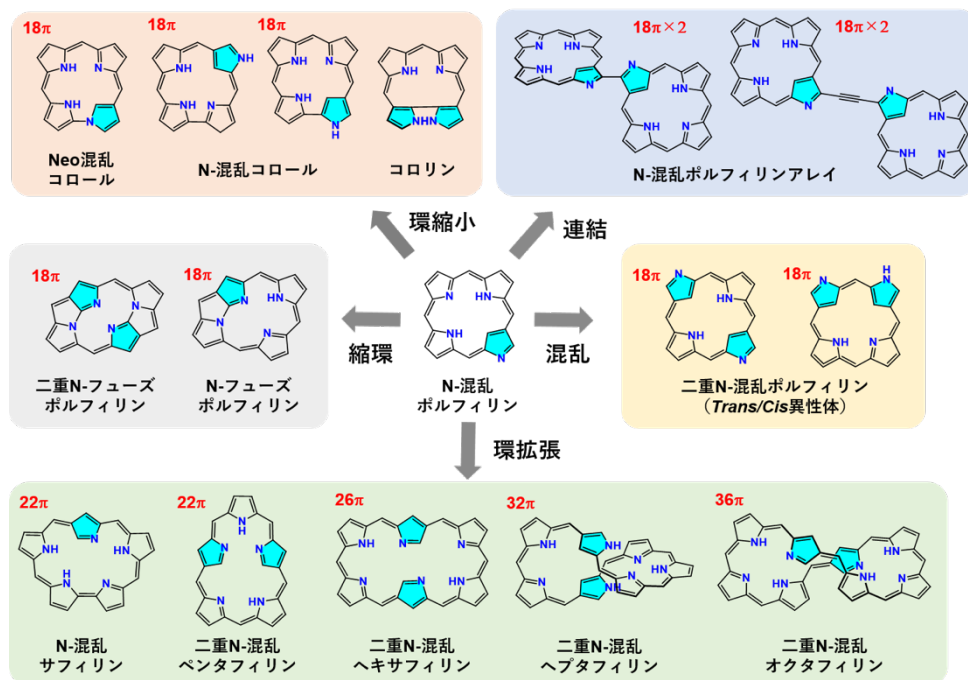
(九大院工) 古田弘幸

“Creation from Confusion” — Synthesis and Development of Confused Porphyrinoids
(Graduate School of Engineering, Kyushu University) Hiroyuki Furuta

A serendipitous finding of a novel porphyrin isomer, **N-confused porphyrin (NCP)**, in 1994 triggered off the research on the confused porphyrinoid chemistry. NCP has a peculiar structure, one of the pyrrole rings in the macrocyclic framework is connected to the *meso*-methine carbon atoms through the α, β' -positions, providing an NNNC inner core and outward-pointing N at the periphery. As a result, unique and parallel research compared with the chemistry of regular porphyrin, including metal coordination, photochemistry, catalyst, supramolecular chemistry, etc., has been staggeringly developed. Furthermore, the synthetic strategy to introduce the confused pyrrole in the porphyrin macrocycles enables access to the new porphyrinoids (confused, neo-confused, fused, mis-linked, etc.) with “isomeric”, “expanded”, and “contracted” frameworks. This presentation will overview the synthesis, physical properties, metal complexation, and functional application of various confused porphyrinoids with typical examples.

Keywords : N-Confused Porphyrin; Porphyrinoids; Isomer; Metal Coordination; Analogues

ポルフィリン環を構成するテトラピロールの連結位置が異なるポルフィリン異性体、「N-混乱ポルフィリン (NCP)」の発見を契機にこれまで展開してきた、新規ポルフィリノイドの創製研究に関して、異性体、環拡張体、環縮小体に構造分類し、それらの合成、物性、錯体化、および機能応用について具体例を交えて紹介する。



反応活性種の光励起状態を利用するヘテロ元素導入反応の開発

(東工大物質理工¹・東大院薬²) ○永島 佑貴^{1,2}

Photo-induced elementalization reactions enabled by photoexcited reactive species

(¹ Tokyo Institute of Technology, ² The University of Tokyo) ○Yuki Nagashima^{1,2}

Organoboranes, organosilanes, and organostannanes are ubiquitous and have attracted attention as synthetic building blocks, functional materials, and bioactive molecules. A wide variety of elementalization (borylation/silylation/stannylation) reactions have been developed using diverse reactive species and/or catalysts.¹⁻⁴⁾ Herein, I would like to present our developed photo-induced elementalization reactions by directly utilizing "photoexcited unstable reactive species": (1) multiple borylation of alkynes,⁵⁾ (2) illuminating stannylation of alkynes and fluoroarenes,⁶⁾ and (3) basic group-directed *ortho*-C–H borylation of arenes.⁷⁾

This photo-induced methodology provides various unprecedented intermediates, which show completely different reactivity and selectivity from conventional ones to enable various borylation/stannylation reactions above, which are difficult to achieve by traditional reactions.

Keywords : Organic Photochemistry, Excited State, Main-group Element Compound, Borylation/Silylation/Stannylation, Theoretical Calculation

ホウ素・ケイ素・スズなどの電気陽性な元素を有する有機ヘテロ元素化合物は、重要合成中間体・機能性材料・生理活性分子の構造単位としての利用が近年注目されており、その効率的で多様な合成法が求められている。これまでに、様々な試薬や触媒の開発によって、多様な極性反応や触媒反応が見出されてきた¹⁻⁴⁾。一方で私は、「活性の高い反応中間体をさらに光励起させる」という反応設計によって、励起状態の有する特異な反応性・選択性を引き出し、従来法では困難であった多様なホウ素化・スズ化反応を実現してきた。本講演では、以下の3反応に関して紹介する。

(1) 有機ホウ素アート錯体の光励起: 「末端アルキンの四重ホウ素化反応」⁵⁾

ジボロン (B–B) は、塩基を配位させてアート錯体とすることでホウ素アニオン等価体として振る舞い、求核的なホウ素化反応が進行することが知られている¹⁾。このB–B結合の光励起状態を作り出すことで、強力に結合を活性化し、より高活性な求核的ホウ素化反応が実現できるのではないかと考えた。光を吸収できるアリーールアセチリドをジボロンと錯形成(アート錯体化)させ、紫外光を照射することで、B–B結合の光励起状態を作り出したところ、「**アルキンの四重ホウ素化反応**」が進行することを見出した。本反応は、通常の熱的反応では合成できなかった高度にホウ素化された有機化合物を与える。実験・理論計算の両面から、光によって直接B–B結合を活性化することで、高活性な「ホウ素アニオン等価体」を利用できることが示された。

上記の発見をきっかけに、「元素が光を吸収できれば、励起状態において新たな反応活性種を作り出せるのでは」と予感した。原子番号5のホウ素は光を直接吸収することは叶わなかったが、高周期軌道を有する原子番号50のスズや、遷移金属元素である原子番号45のロジウムならば、光を直接吸収できるのではないかと考えた。

(2) 有機スズアニオンの光励起: 「アルキン・フルオロアレーンのスズ化反応」⁶⁾

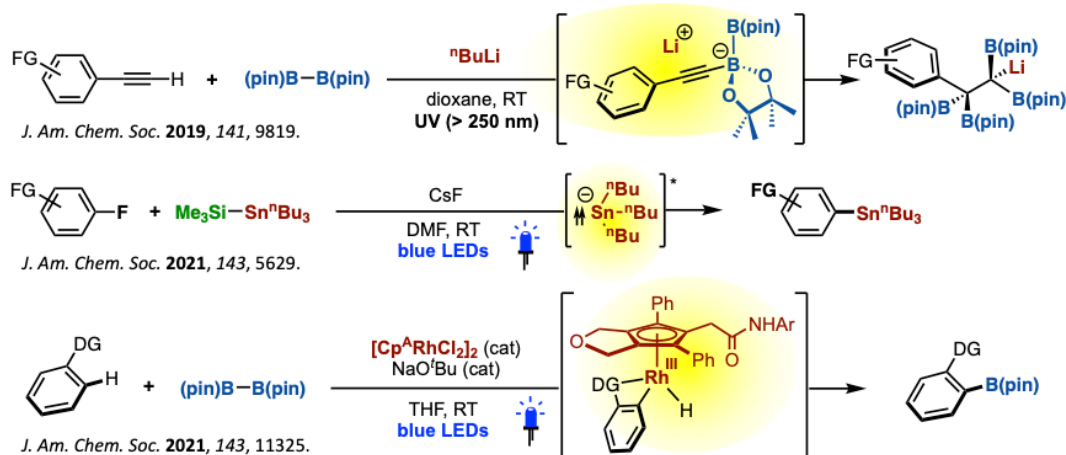
理論計算を用いた予測の結果、有機スズアニオンが青色光を吸収し、効率よく光励起できることが判明した。こうして生じる励起三重項状態は、2つの分子軌道に不対電子を一つずつ持つため、「スズジラジカル」と呼ぶことができ、高い1電子還元能を有することが期待された。スタニルシラン (Si-Sn) とフッ化物イオンの組合せから系中にて発生させたスズアニオン種を光励起することにより、通常の基底状態では困難な「アルキン・フルオロアレーンのスズ化反応」が進行することを見出した。

実験・理論計算の両面から、光励起によって生じる「スズジラジカル」がアニオン種やラジカル種とは全く異なる反応性・選択性を有することが示された。

(3) 有機ロジウム錯体の光励起: 「ベンゼン環 C-H 結合のホウ素化反応」⁷⁾

シクロペンタジエニル (Cp) ロジウム (Rh) 錯体は、配向基を有する芳香環の C-H 結合を選択的にメタル化し多様な官能基へと変換できる有用な触媒である⁸⁾が、ホウ素などの電気陽性元素の導入反応には用いられてこなかった。そこで、反応中間体であるアリールロジウム(III)を直接光励起させ、Lewis塩基性の高いアリールロジウム(II)アート錯体へと変換することができれば、Lewis酸性を有するジボロン (B-B) 試薬と強く相互作用でき、ホウ素化反応が促進されるのではないかと考えた。

触媒配位子 (Cp) や配向基を検討した結果、「塩基性配向基特異的な芳香環のオルト位 C-H ホウ素化反応」が可視光照射下でのみ選択的に進行することを見出した。



- 1) For a selected review: M. B. Ansell, O. Navarro, J. Spencer *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *336*, 54.
- 2) **Y. Nagashima**, R. Takita, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 18730.
- 3) **Y. Nagashima**, K. Hirano, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8532.
- 4) **Y. Nagashima**, D. Yukimori, M. Uchiyama, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *27*, 8053.
- 5) D. Yukimori, **Y. Nagashima**, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 9819.
- 6) K. Sakamoto, **Y. Nagashima**, K. Tanaka, M. Uchiyama, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5629.
- 7) J. Tanaka, **Y. Nagashima**, A. J. Araujo Dias, K. Tanaka *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11325.
- 8) **Y. Nagashima**, S. Ishigaki, J. Tanaka, K. Tanaka *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13591.

電荷移動相互作用の制御が拓く高効率光機能分子システム

(慶大理工¹) 酒井 隼人¹

Synthesis of Molecular Systems with Tuned Charge Transfer Interaction for Control of Excited-State Dynamics (¹*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University,*) ○Hayato Sakai¹

Charge transfer interactions play an important role in the control of excited state dynamics in organic molecules. Therefore, the close arrangement of electron donor (D) and acceptor (A) molecules induces highly efficient photofunctional properties in order to form an efficient charge transfer state. Based on these points, organic molecular systems such as single molecules and molecular assemblies in which D and A units are closely arranged, were synthesized. Within the synthesized molecular systems, photophysical properties such as circularly polarized luminescence, charge separation, and singlet fission, occurred. It was suggested that the molecular design in which D and A units are closely arranged is effective for the occurrence of various photophysical properties.

Keywords : Charge Transfer Interaction; Excited State Dynamics; Polyaromatic Compound

ベンゼンなど複数の芳香環が縮環した多環芳香族分子 (PAHs) は、 π 共役構造に起因する優れた光捕集能および電子移動特性を有することから、光機能性材料への応用展開が期待されている。PAHs の機能発現に至るダイナミクスに注目してみると、電荷移動 (CT) 状態が関与するプロセスが数多く報告されていることから、CT 相互作用と PAHs における光機能発現には、密接な関係があることが示唆される。つまり CT 相互作用が制御できれば、目的とする光機能発現の効率の制御が期待できる。一方、円偏光発光 (CPL)、電子移動反応 (ET) および一重項分裂 (SF) は三次元ディスプレイや光エネルギー変換系など新たな光機能性材料への応用展開が期待できることから、近年盛んに検討されている。しかしながら、いずれの光物性も最適な分子設計に関する知見は現在も不足している。以上を踏まえ、電子ドナー性分子と電子アクセプター性分子の距離や配向を緻密に考慮し CT 相互作用が精密に制御された有機分子システムを、異種および同種の分子を組み合わせることで構築される単分子から集合体に至るまで幅広く合成した。合成した分子および集合体を用いて CPL、ET あるいは SF に関して評価した。電子ドナー性分子と電子アクセプター性分子の距離や配向を最適化することで、各光物性が効率的に発現し、CT 相互作用の制御を基盤とする高効率光機能発現可能な有機分子システムの創出に成功した (Figure 1)。

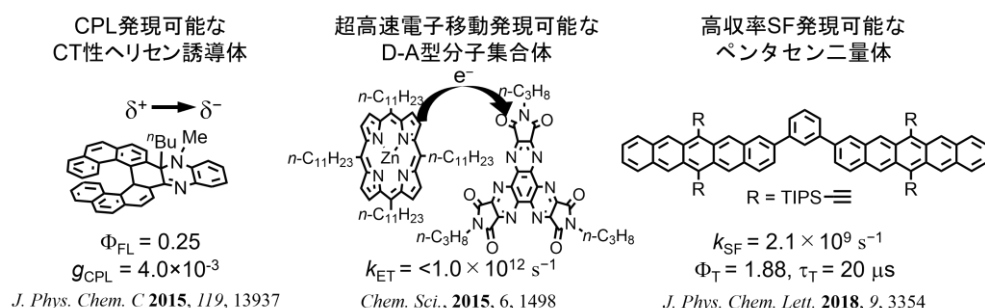


Figure 1. 高効率光機能発現可能な有機分子システム

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

[B201-4pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Shigenori Fujikawa, Koji Fujita

Sat. Mar 26, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B201 (Online Meeting)

[B201-4pm-01] Film, recognition, and interface

○Katsuhiko Ariga^{1,2} (1. National Institute for Materials Science, 2. The Univ. of Tokyo)

1:00 PM - 1:50 PM

[B201-4pm-02] Development of a high-throughput CO₂ electrolysis cell toward achieving carbon neutrality

○Yusuke Kofuji¹ (1. Toshiba Corporation)

1:50 PM - 2:20 PM

[B201-4pm-03] Development of Environmentally Friendly Dehydrogenative Oxidation Reactions Using Multi-functional Heterogeneous Catalysts

○Kazuya Yamaguchi¹ (1. The University of Tokyo)

2:20 PM - 3:10 PM

[B201-4pm-04] Local structure and unique catalysis of *in situ*-generated metal complex species in zeolites

○Zen Maeno¹ (1. Hokkaido University)

3:10 PM - 3:40 PM

膜と認識と界面

(物材機構 WPI-MANA¹・東大院新領域²) ○有賀 克彦^{1,2}

Film, recognition, and interface (¹WPI-MANA, National Institute for Materials Science, ²Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo) ○Katsuhiko Ariga^{1,2}

Methods and concepts focusing on self-assembly and supramolecular chemistry based on the control of the interfacial environment have been developed. Investigations on molecular recognitions at the air-water interface provide answers to mystery in biology, how bio-systems can accomplish molecular recognition through hydrogen bonding in highly polar aqueous medium. In addition, methodology to control of conformations of molecular machines embedded at the air-water interface has been demonstrated. This strategy enables us to operate molecular machines by macroscopic mechanical forces like hand motions. As versatile method to fabricate nanoscale thin films, alternate layer-by-layer (LbL) assembly was also pioneeringly developed. Its simple nature has strongly promoted the application of the LbL assembly method to a wide range of materials from quantum materials and nanomaterials to biological materials (even virus). Based on these accomplishments, I will report on the science of films, recognition, and interfaces.

Keywords : Thin Film; Molecular Recognition; Interface; Layer-by-Layer Assembly; Supramolecular Chemistry

生命における活動は、ある分子が特定の分子に認識識別されることによって成り立っている。しかし、超分子化学の考え方だけでは生命活動を説明できないことも事実である。その理由のひとつが、「生命現象は極性が極めて高い水を媒体として起こっている」一方で、「生体分子の認識の駆動力になっている水素結合などの分子間相互作用は水のような極性環境ではほぼ働かない」という矛盾する事実である。

気-水界面における単分子膜や水に分散されたミセルや脂質二分子膜などの膜界面における分子認識現象の系統的研究を行い、気-水界面における単分子膜においては、ペプチド、ヌクレオチドなどに対する分子認識が非常に効率よく行われるという実験事実を証明した。それと同時に、ナノ界面の環境を系統的に変化させた場合の分子間相互作用の強度を検討した。アミノ酸側鎖の官能基などの分子認識強度（結合定数）を調べたところ、ミセルなどの乱れのあるメゾスコピック界面では水分散系に対して $10^2 \sim 10^4$ 倍程度の増強、界面単分子膜などの精緻な界面では $10^6 \sim 10^7$ 倍程度の結合定数の増大がみられることを確立した。ナノ界面環境では水分散系に比べて分子間相互作用が大きく増強される。これが、水環境下の生体が分子認識現象を通して生命活動できている理由である。量子化学の理論研究者と共同で、近傍の膜などの非極性（低誘電率）媒体からの影響が無視しえず、低誘電率環境で有利な水素結合などの分子間相互作用が有効に働きうることを解明した。界面における分子認識などの分子間相互作用の極めて大きな増大という新事実は、センサー開発やウイルスと生体膜との系統的研究など様々な分野へ展開されている。

さらに、気-水界面場における分子マシンの駆動や分子レセプターの機能チューニングという野心的な研究テーマにも取り組んできた。界面場を用いることにより人間の手の動きのようなマクロスコピックな変位で分子マシンを駆動できる世界初の技術や、分子レセプターのコンフォメーションを界面でチューニングすることにより外部圧力に応じたアミノ酸の不斉認識、グルコースの光学識別、DNA/RNA では不可能なウラシルとチミンの高感度識別に成功している。これまでの超分子化学や分子認識の基本的な概念は、結晶構造などをもとに構築されてきた。界面で分子コンフォメーションを連続的に変えて動的に最適構造あるいは目的に応じた構造を探し出すという新手法は、分子認識の世界に動的な考え方を取り込むための有力な手段を提供するものとなり、人工レセプター分子の設計の世界に新しい考え方を導入することになる。更に最近では、界面における力学的な相互作用を制御することによって、幹細胞の分化を誘導試薬なしで制御するという新技術も開発している。

気-水界面に作成される単分子膜に加えて、自在に積層型ナノ薄膜を作製する方法として交互積層法 (Layer-by-Layer Assembly) 法を標準的な実験手法として世界中でよく用いられているものとして発展させた。Decher が提案した静電的な吸着によって交互にナノ薄膜を積層していくという交互積層法の基本概念は、高分子電解質や界面活性剤の積層膜作成を中心に実証されていた。しかし、膜生成の過程を逐一X線回折などの方法で評価していたため、広く普及することはなかった。そこで水晶振動子マイクロバランス法によるその場分析と組み合わせることで、交互積層法の実用性を飛躍的に上げた。その結果、交互吸着法による膜作成と評価をラボベンチの上でその場で行うことを可能とし、まさしく「ピンセットとビーカーだけでできるナノ薄膜作成法」として交互積層法を確立した。その結果、交互積層法は世界中のあらゆる分野の研究者が用いることができる最も簡便なナノ薄膜作製として進展した。さらに、実験法の簡素化により、広い範囲の物質への交互吸着法の適用検討が強力に推し進められ、本方法は量子物質やナノ物質から生体物質までありとあらゆる物質のナノ薄膜を作製する手法として世界中に定着した。特に特筆される先駆的研究は、交互吸着法のタンパク質等のバイオ分子への展開である。広範囲の生体分子 (主にタンパク質分子) の交互積層挙動を系統的に検討し、場の pH とタンパク質の持つ等電点とのバランスをうまくとることにより、生体分子が普遍的にナノ薄膜化できる技術論を確立した。そのほか、シリカナノ粒子の交互積層膜、色素集合体の交互積層膜、クレイナノシートの交互積層膜などについても世界的に先駆的な実証を行った。

以上のように、界面分子認識や交互積層法など、「膜」と「認識」と「界面」を巧みに組み合わせた科学技術は、分子間相互作用の理解を促進し、センサー等のデバイス表面修飾、生体機能物質の組織化などの様々な分野に波及効果をもたらす。界面化学と超分子化学に新しい分野が築かれていくことが期待される。

カーボンニュートラルの実現に向けた CO₂ 電解セルの高スループット化技術開発

(株式会社東芝 研究開発センター) ○小藤 勇介

Development of a high-throughput CO₂ electrolysis cell toward achieving carbon neutrality
(Research & Development Center, Toshiba Corporation) ○Yusuke Kofuji

Toward carbon neutrality in 2050, the development for electrochemical conversion of CO₂ is required. In the practical application, it is important to improve the CO₂ conversion rate of the electrolysis cell, reducing the system cost.

In order to improve the CO₂ conversion rate, we developed electrolysis cell and catalyst layer of cathode. With a cell configuration that converts CO₂ gas with high diffusion coefficient, the conversion rate of the electrolysis cell was significantly improved. In addition, we developed a simple method to introduce pores in the catalyst layer when the catalyst is sprayed to form a catalyst layer on the substrate. In electrolysis cell where this cathode is applied, CO₂ diffusion throughout entire catalyst layer is promoted, and the elimination of excess water is expected. As the results these development, we have achieved an improvement in conversion rate that exceeds the value for practical use of CO₂ electrolysis cells.

Keywords : *Electrolysis; Carbon Dioxide; Carbon Monoxide; Electrode; Carbon Neutrality*

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、CO₂ を電気化学的に変換する技術の開発が求められている。中でも、合成ガスとして工業利用され、様々な化学品への変換が期待できる CO への変換が注目を集めている。本技術の実用化においては、電解セルの CO₂ 変換速度を向上させて装置の小型化を行い、装置コストを低減することが重要となる。

CO₂ 変換速度向上を目的として、電解セルの方式の転換、および電極触媒層の改良に取り組んだ¹⁾。拡散速度の大きい CO₂ ガスを電極に直接導入するセル構成へと切り替えることにより、変換速度は向上した。また、触媒を塗布して基材上に触媒層を形成する際に、触媒層内に簡便に空孔を導入する手法を開発した。このカソードを適用したセルでは、触媒層全体への CO₂ 拡散が促進されるほか、過剰に供給された水を排出する効果も期待できる。これらの施策により、CO₂ 電解セルの実用化に必要とされている基準²⁾を超える変換速度の向上を実現した。

- 1) Efficient Electrochemical Conversion of CO₂ to CO Using a Cathode with Porous Catalyst Layer under Mild pH Conditions. Y. Kofuji, A. Ono, Y. Sugano, A. Motoshige, Y. Kudo, M. Yamagiwa, J. Tamura, S. Mikoshiba, and R. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 482.
- 2) Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities. H.-R. Jhong, S. Ma, P.J. Kenis, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, 2, 191.

複合機能不均一系触媒による環境調和型脱水素酸化反応の開発

(東大院工¹) ○山口 和也¹

Development of Environmentally Friendly Dehydrogenative Oxidation Reactions Using Multi-Functional Heterogeneous Catalysts (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*)

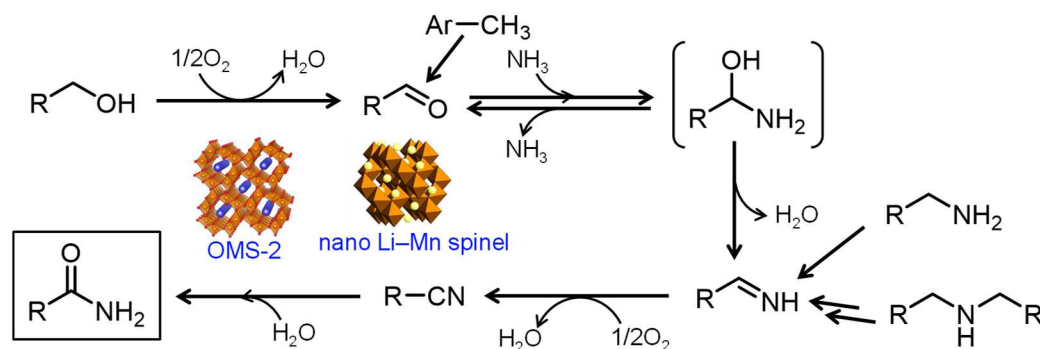
○Kazuya Yamaguchi¹

We have designed multi-functional heterogeneous catalysts and realized various green functional group transformations based on dehydrogenative oxidations. For example, oxidative amidation reactions of alcohols, amines, and methyl arenes were realized by utilizing the specific dehydrogenation and hydration abilities of crystalline nanomanganese oxides. We also designed multi-functional heterogeneous catalysts based on nanoparticles of Au and/or Pd and succeeded in developing various novel green functional group transformations.

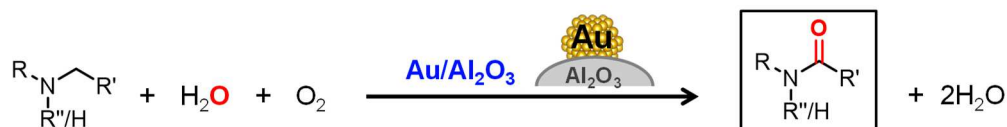
Keywords : *Multi-functional heterogeneous catalysts; Metal oxides; Metal nanoparticles; Dehydrogenative oxidation reactions*

不均一系触媒を用いた液相有機反応は、触媒の分離・回収・再使用や生成物への触媒成分の混入の回避などの利点を有することに加え、フロー合成などの発展により次世代の有機合成法として注目されている。我々は、ナノサイズ酸化物や合金を含む金属ナノ粒子などの特長を巧みに利用して複合機能不均一系触媒を独自の視点で設計し、不均一系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。

我々は、分子性酸化物クラスターやナノサイズの結晶性複合酸化物を精密設計する方法論（有機溶媒中での精密縮合や還元結晶化法など）を確立し、これらの手法で設計した不均一系触媒でしか実現できない新反応を開発した。例えば、2-プロパノールを還元剤兼溶媒として使用し、2-プロパノールに可溶な高原子価マンガンをリチウム源から室温でリチウムを取り込んだアモルファスマンガン酸化物前駆体を作り、その後温和な条件で結晶化することで、世界最小サイズの結晶性リチウム-マンガンスピネル型酸化物の合成に成功した¹⁾。本法で合成した結晶性ナノサイズマンガン酸化物が、バルクの酸化物にはない特異的な脱水素酸化能および水の活性化能（水和能）を有することを発見し、それらの複合機能を利用して、アンモニアを窒素源、分子状酸素を酸化剤とした、アルコール、アミン、メチルアレーンなどのタンデム型アミド化反応の開発に成功した¹⁾。

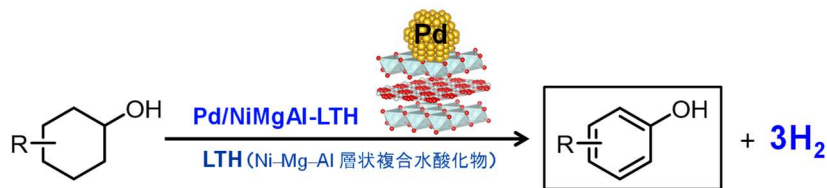


我々は、Au、Pd やそれらの合金ナノ粒子などの特異的な脱水素能を見出し、それらを巧みに利用して設計した複合機能不均一系触媒を用いて、いくつかの新反応の開発に成功した。例えば、担持 Au ナノ粒子触媒を用いると、広範な第二級、第三級アミンの α 酸素化がメチレン基選択的に進行し、対応する第二級、第三級アミドが高収率かつ高選択的に得られることを見出した²⁾。本反応は、Au ナノ粒子によるアミンの脱水素酸化反応→水和反応→ヘミアミナールの脱水素酸化反応からなるタンデム反応であること、熱力学支配でメチレン基選択性が発現することも明らかにした。



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不均一系触媒 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³⁾。また、Au ナノ粒子コア-ナノ PdO シェル構造を CeO₂ に担持した複合機能不均一系触媒 PdO-on-Au/CeO₂ 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を見出した⁴⁾。オーロンへの選択性制御は、基質の水酸基の CeO₂ 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、という不均一系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。

我々は、Pd ナノ粒子を基盤として設計した複合機能不均一系触媒を用いた、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⁵⁾。さらに、不均一系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、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不均一触媒反応系も開発した⁶⁾。



1) Y. Miyamoto, *et al.*, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 15011.

2) X. Jin, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7212.

3) T. Yatabe, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302.

4) T. Yatabe, *et al.*, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4969.

5) X. Jin, *et al.*, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5267; X. Jin, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13821.

6) K. Taniguchi, *et al.*, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2131; Y. Koizumi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10893; S. Takayama, *et al.*, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4074.

ゼオライト内に *in situ* 生成する新規金属錯体種の局所構造解析と触媒機能開拓

(北大触媒研) 前野 禅

Elucidation of local structures and catalytic functions of novel metal complexes *in situ* generated in zeolites (*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) Zen Maeno

Metal species on solid catalysts change their oxidation state and local structure depending on temperature and atmosphere. The study on structural analysis under reaction conditions is essential to elucidate the active species and reaction mechanism. In this work, *in situ* generation of unique metal species in zeolites was studied under high temperature reaction conditions. Their local structures were determined by a combination of *in situ/operando* spectroscopic measurements and theoretical investigations. I also revealed their catalytic functions for alkane transformations and NO adsorption properties as well as origins of their excellent functions.

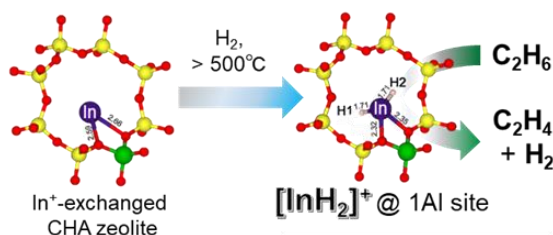
Keywords : Zeolites; *In situ/operando* spectroscopy; Metal hydrides; Alkane dehydrogenation; NO adsorption

固体触媒上の金属種は、温度や雰囲気によってその酸化状態や局所構造を変化させる。真の活性種を明らかにするには、反応条件下での構造解析に基づいた触媒研究が必須である。私は、種々の *in situ/operando* 分光測定により、高温・反応条件下でゼオライト内に生成する様々な金属錯体種を見出した。理論計算を用いて局所構造を決定し、さらには優れた触媒能・吸着能とその機能発現機構の解明に成功した。

1. ゼオライト内 In ヒドリド種の発見と選択的エタン脱水素触媒作用

固体材料中のヒドリド種は一般に不安定であり、固体材料は多様かつ複雑な構造を有するため、その存在の証明と構造解析は固体触媒の研究においてチャレンジングな課題の一つである。

本研究では、低原子価 In カチオン(In^+)を導入した CHA ゼオライト(In-CHA)を $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温で H_2 と反応させると、In ヒドリド種が生成することを *in situ* 分光測定により発見した。 D_2 を用いた種々の同位体実験と振動数解析より、その局所構造が $[\text{InH}_2]^+$ であることを決定した。遷移状態計算からは、ゼオライトの細孔によりヒドリド種が互いに隔離されることで、高温でも安定に存在できることが分かった。 In-CHA は選択的エタン脱水素触媒として機能し、90 h 以上の長時間反応でも失活しない。一方、既報の脱水素触媒である Ga 導入ゼオライトや Pt 系合金触媒は高い初期活性を示すが、コーキングにより選択性の低下と急速な失活を伴う。*Operando* 分光測定・速度論解析・遷移状態計算の協働により、 In^+ ではなく $[\text{InH}_2]^+$ が活性点であること、In 及び Ga ヒドリド種の局所構造($[\text{InH}_2]^+$ vs. $[\text{GaH}]^{2+}$)が選択性と密接に関わることを明らかにした¹。従来の均一系 In

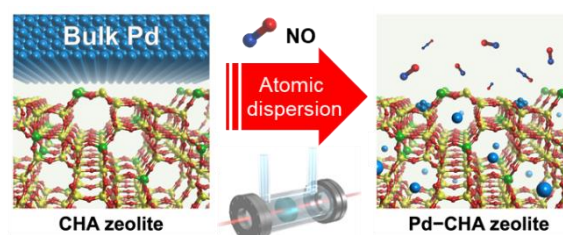


ヒドリド錯体は不安定であり、低温での構造解析・利用に限られていた。高温で安定なヒドリド種の設計により、非貴金属元素を基盤とする脱水素触媒が開発できる可能性を示した。現在、ゼオライト内に *in situ* 生成する Ga ヒドリド種を $[\text{GaH}_2]^+$ に制御することで活性と選択性を両立した高機能触媒を開発し、既報の非 Pt 系触媒を上回るエチレン生成速度を達成している²。

2. 高担持量 Pd 導入ゼオライトの固相合成と NO 吸着脱離特性の解明

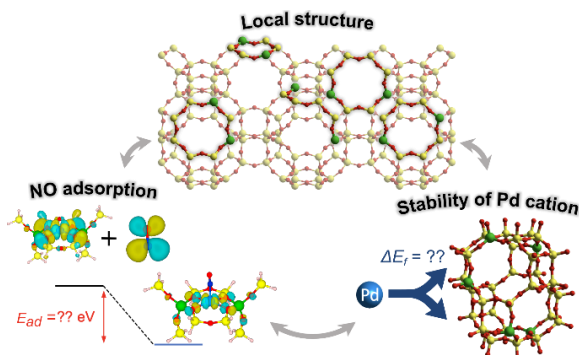
Pd 導入ゼオライトは低温での NO_x 吸蔵材として有用であり、自動車排ガス浄化に向けて実用化が検討されている。しかしながら、液相イオン交換ではゼオライトへ 1 wt% 以上の Pd 種を導入することが困難であり、NO_x 吸着容量の向上が課題であった。

本研究では、高温 NO 雰囲気下でのバルク金属 Pd の分散化現象を利用し、Pd 導入ゼオライトの固相合成法を開発した。液相イオン交換では困難であった Pd カチオン (Pd^{2+}) の導入が容易になり、最大導入量が大幅に向上し



(約 5 wt%)、優れた吸着容量を有する NO_x 吸蔵材の開発に成功した。高温下でのバルク Pd と NO の反応における *in situ* XAS 測定と *operando* DRIFT 測定から、固相反応が $\text{Pd}(0) + 2\text{NO} + 2[\text{H}^+]\text{-Oz}^- \rightarrow [\text{Pd}^{2+}]\text{-2Oz}^- + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (Oz^- : カチオン交換サイト) の式で表現できることを明らかにした³。

また、この *operando* 分光測定において、ゼオライトへの Pd^{2+} 導入量の増加に伴い、吸着 NO 種の脱離温度が高温化することも見出し、吸着容量のみならず吸着力も向上することが分かった。種々の 2 価カチオン交換サイト上の Pd^{2+} 生成及び NO 吸着の理論的検討により、不安定な Pd^{2+} がより高い NO



吸着力を有することが分かった。また、カチオン交換サイトの構造制御によって、NO 吸着脱離特性がチューニングできることも実証した⁴。

- 1) Z. Maeno, S. Yasumura, X. Wu, M. Huang, C. Liu, T. Toyao, K. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4820.
- 2) M. Huang, S. Yasumura, L. Li, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *Catal. Sci. Tech.* **2022**, in press. DOI: 10.1039/D1CY01799C.
- 3) S. Yasumura, H. Ide, T. Ueda, Y. Jing, C. Liu, K. Kon, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *JACS Au*, **2021**, *1*, 201.
- 4) S. Yasumura, T. Ueda, H. Ide, K. Otsubo, C. Liu, N. Tsunoji, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 22273.