Wed. Mar 23, 2022

B201

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

[B201-1am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Nobuaki Koga, Tetsuro Murahashi
9:00 AM - 11:20 AM B201 (Online Meeting)

[B201-1am-01] Development of computational methods for exploring unknown chemical reactions based on quantum chemical calculations
○Satoshi Maeda Maeda[1] (1. Hokkaido University)
9:00 AM - 9:50 AM

[B201-1am-02] Control of Metal Clusters and Their Application in Energy and Environmental Catalysts
○Yuichi Negishi[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)
10:00 AM - 10:50 AM

[B201-1am-03] Targeted Synthesis of Ligand-Protected Gold Superatoms and Exploration of Their Design Principles
○Shinjiro Takano[1] (1. The Univ. of Tokyo)
10:50 AM - 11:20 AM

B101

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

[B101-1am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Eiji Ihara, Chikara Ohtsuki
9:00 AM - 11:40 AM B101 (Online Meeting)

[B101-1am-01] Research on Polymer Reactions Based on Dynamic Covalent Chemistry
○Hideyuki Otsuka[1] (1. Tokyo Tech.)
9:00 AM - 9:50 AM

[B101-1am-02] Development of Polymers and Molecular Assemblies with Two-Dimensional Structures
○Fumitaka Ishiwari[1,2] (1. Osaka University, 2. JST PRESTO)
9:50 AM - 10:20 AM

[B101-1am-03] Development of High-performance, Highly Stable and Solution-processable Organic Semiconductors for Organic CMOS Integrated Circuits
○Toshihiro Okamoto[1] (1. The University of Tokyo)
10:20 AM - 11:10 AM

[B101-1am-04] Development and Industrialization of PBT/PC Co-Continuous High-Performance Nano-Alloy via Spinodal Decomposition
○Sadayuki Kobayashi[1], Hideki Matsumoto[1], Hideo Matsuoka[1], Sadanori Kumazawa[1], Shinichiro Ochiai[1] (1. Toray Industries, Inc.)
11:10 AM - 11:40 AM

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

[B101-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kumi Yoshida, Kenichi Goto
1:00 PM - 2:30 PM B101 (Online Meeting)

[B101-1pm-01] Improvement of Safety on Academic Activities of Universities and Institutes by Collaboration – Prevention of Chemical Hazards during Research and Education
○Shizuaki Murata[1] (1. Nagoya University)
1:00 PM - 1:30 PM

[B101-1pm-02] Development of Experimental Materials and Promotion of Inquiry-Based Study of Science.
○Masatada Matsuoka[1] (1. Fukuoka Univ.)
1:30 PM - 2:00 PM

B201

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

[B201-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Atsushi Shimoyama, Yasuhiro Kajihara
1:00 PM - 3:10 PM B201 (Online Meeting)

[B201-1pm-01] Radical-based cyclizations during natural product biosynthesis
○Richiro Ushimaru[1] (1. Grad. Sch. Pharm. Sci., The Univ. of Tokyo)
1:00 PM - 1:30 PM

[B201-1pm-02] Synthetic study of sugar-containing compounds on the basis of orthogonal transformation reactions
○Kazutada Ikeuchi[1] (1. Faculty of Science, Hokkaido University)
1:30 PM - 2:00 PM

[B201-1pm-03] Development of small-molecule ligands to

regulate proteins based on thermodynamics and kinetics
○Satoru NAGATOISHI[1] (1. The Univ. of Tokyo, IMSUT)
2:10 PM - 2:40 PM

[B201-1pm-04] Development of oligonucleotide-based mimetics of growth factors and their application as chemical tools.
○Ryosuke Ueki[1] (1. The University of Tokyo)
2:40 PM - 3:10 PM

B101

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

[B101-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Asako Yamayoshi, Yoshinori Takashima
4:10 PM - 6:50 PM B101 (Online Meeting)

[B101-1vn-01] Development of External Stimuli-responsive Dynamic Molecular Materials with Optical and Mechanical Functions
○Yuna Kim[1] (1. Hokkaido University)
4:10 PM - 4:40 PM

[B101-1vn-02] Boron-Based Monomer Design for Overcoming the Synthetic Limitations in Chain-Growth Polymerization
○Tsuyoshi Nishikawa[1] (1. Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ.)
4:40 PM - 5:10 PM

[B101-1vn-03] Development of π-Electron Molecular Architectures Based on a Novel Catalyst-Free Click Reaction
○Atsuro TAKAI[1] (1. National Institute for Materials Science (NIMS))
5:10 PM - 5:40 PM

[B101-1vn-04] Chemical Studies on the Structure and Function of Cancer- and Immunity-related Proteins
○Rui Kamada[1] (1. Hokkaido University)
5:50 PM - 6:20 PM

[B101-1vn-05] Development of dynamic bionanostructures based on peptides
○Hiroshi Inaba[1] (1. Tottori University)
6:20 PM - 6:50 PM

B201

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

[B201-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Junichiro Yamaguchi, Takanori Suzuki
4:10 PM - 6:40 PM B201 (Online Meeting)

[B201-1vn-01] Elucidation of the Inherent Potential of Heavier Main Group Elements Based on the Creation of Unexplored Molecules
○Norihiro Tokitoh[1] (1. Kyoto University)
4:10 PM - 5:00 PM

[B201-1vn-02] Development of dynamic supramolecular assemblies composed of rigid cylindrical molecules
○Taisuke Matsuno[1] (1. The University of Tokyo)
5:00 PM - 5:30 PM

[B201-1vn-03] Control of Structures and Physical Properties of Highly Strained π-Electronic Systems
○Yusuke Ishigaki[1] (1. Faculty of Science, Hokkaido University)
5:40 PM - 6:10 PM

[B201-1vn-04] Studies on Catalytic C– H Functionalization Reactions and Their Enantiocontrol
○Tatsuhiko Yoshino[1] (1. Hokkaido University)
6:10 PM - 6:40 PM

Thu. Mar 24, 2022

B101

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

[B101-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroaki Misawa, Hiroko Yamada
9:00 AM - 11:40 AM B101 (Online Meeting)

[B101-2am-01] Development of New Strategies for Photoresponsive Soft Materials Based on the Molecular Assembly
○Takahiro Seki[1] (1. Nagoya Univ.)
9:00 AM - 9:50 AM

[B101-2am-02] Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Establishment of Sacrificial Bond Principle
○Jian Ping Gong[1] (1. Hokkaido University)
10:00 AM - 10:50 AM

[B101-2am-03] Development of pi-Stacked

Supramolecular Assemblies with Diverse Topologies
○Shiki Yagai[1] (1. Chiba Univ.)
10:50 AM - 11:40 AM

B201

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

[B201-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Toshimichi Ohmura, Hidehiro Sakurai
9:00 AM - 11:40 AM B201 (Online Meeting)

[B201-2am-01] Development of Hyperpolarized NMR Molecular Probes for Biological Applications
○SANDO SHINSUKE[1] (1. The University of Tokyo, Graduate School of Engineering)
9:00 AM - 9:50 AM

[B201-2am-02] Studies of stereoselective synthesis of helicenes, and multiple helicenes utilizing transition metal catalysts
○Ken Kamikawa[1] (1. Osaka Prefecture University)
10:00 AM - 10:50 AM

[B201-2am-03] Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity
○Takeaki Iwamoto[1] (1. Tohoku University)
10:50 AM - 11:40 AM

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 Miyasaka[1] (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 Citterio[1] (1. Keio University)
9:50 AM - 10:40 AM

[B201-3am-03] Development of precisely controlled structures with typical metal elements for superatoms
○Tetsuya Kambe[1] (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 Miyoshi[1] (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 Takamura[1] (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 Nakao[1], Shuichi Inoue[2], Tadashi

Saito[2], Shigefumi Nishimura[3], Tetsuro Fujimoto[4] (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 Domoto[1] (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 Takezawa[1] (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 Muto[1] (1. Waseda University)
3:10 PM - 3:40 PM

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 Namai[1] (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 Banno[1] (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 Furuta[1] (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 Sakai[1] (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 CO_2 electrolysis cell toward achieving carbon neutrality
○Yusuke Kofuji[1] (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 Yamaguchi[1] (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 Maeno[1] (1. Hokkaido University)
3:10 PM - 3:40 PM

[B201-1am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Nobuaki Koga, Tetsuro Murahashi

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:20 AM B201 (Online Meeting)

[B201-1am-01] Development of computational methods for exploring unknown chemical reactions based on quantum chemical calculations

○Satoshi Maeda Maeda[1] （1. Hokkaido University）

9:00 AM - 9:50 AM

[B201-1am-02] Control of Metal Clusters and Their Application in Energy and Environmental Catalysts

○Yuichi Negishi[1] （1. Tokyo Univ. of Sci.）

10:00 AM - 10:50 AM

[B201-1am-03] Targeted Synthesis of Ligand-Protected Gold Superatoms and Exploration of Their Design Principles

○Shinjiro Takano[1] （1. The Univ. of Tokyo）

10:50 AM - 11:20 AM

量子化学計算に基づく化学反応予測のための計算法構築

（北大院理 [1]・北大 WPI-ICReDD[2]・NIMS-MaDIS）前田 理 [1,2,3]
Development of computational methods for exploring unknown chemical reactions based on quantum chemical calculations ([1]*Faculty of Science, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, [3]*MaDIS, NIMS*) ○Satoshi Maeda[1,2,3]

Ab initio prediction of an unknown chemical reaction has been difficult since one needs to systematically evaluate the paths of various elementary reactions based on quantum chemical calculations. To overcome this difficulty, we have developed automated reaction path search methods based on quantum chemical calculations [1]. In particular, the artificial force induced reaction (AFIR) method [2] has been developed to enable the on-the-fly kinetic simulation which predicts products and their generation paths while solving the kinetic equations [3], the quantum chemistry-aided retrosynthetic analysis (QCaRA) which explores possible reactant candidates through inverse reaction pathway searching from the target product [4], and mechanism studies in complex systems [5], as illustrated in Figure 1. In this talk, the development and applications of the AFIR method will be summarized.

Keywords: Chemical reaction discovery, Reaction path, Transition state, Chemical kinetics, Artificial force induced reaction (AFIR) method

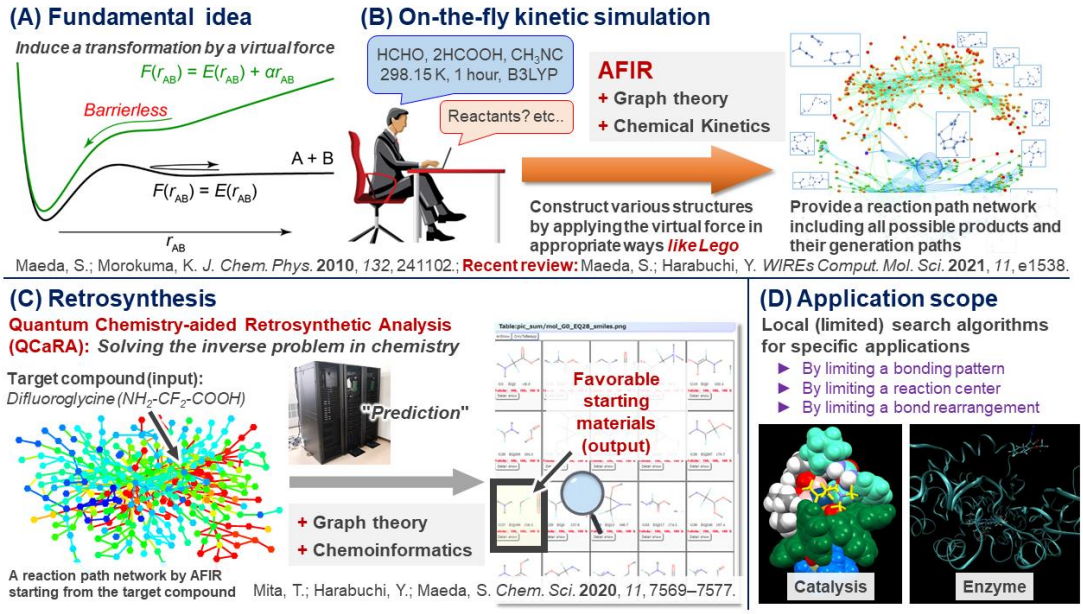


Figure 1. An overview of the AFIR method: (A) a schematic illustration of how AFIR induce a chemical transformation, (B) a conceptual diagram of the on-the-fly kinetic simulation which generates a reaction path network while solving kinetic equations and predicts possible products and their generation paths, (C) a conceptual diagram of the quantum chemistry-aided retrosynthetic analysis (QCaRA) which predicts reactant candidates through an inverse reaction path search from the target product, and (D) an application scope to complex systems.

未知反応の第一原理的な予測を行うには、量子化学計算に基づいて様々な素反応の経路を系統的に計算する必要がある。しかしながら、可能な素反応の組み合わせは一般に膨大であるため、従来の構造最適化計算に基づくトライ・アンド・エラーのアプローチでは、未知反応の予測は困難であるとされてきた。

そこで我々は、この困難の克服に向けて、量子化学計算に基づく反応経路自動探索法の開発を進めてきた[1]。反応経路自動探索においては、ある安定構造から別の安定構造を見つけ出すアルゴリズムが必要である。我々は、そのようなアルゴリズムとして人工力誘起反応（AFIR）法を用いてきた[2]。AFIR 法では、系中の部分構造同士に人工力をかけて構造変化を誘起する、という極めてシンプルなアルゴリズムを採用している。シンプルでありながら、共有結合、水素結合、配位結合など、結合の種類を問わず汎用的に適用できることが、AFIR 法の強みである。AFIR 法を、得られたすべての安定構造へ適用することにより、反応経路を網羅探索することができる。

安定構造の数は、系のサイズに依存して指数関数的に増加することが知られている。そのため、得られたすべての安定構造に AFIR 法を適用する網羅探索は、10 原子以下からなる系など、非常にシンプルな系においてしか実施できない。そこで、得られる反応経路ネットワークに速度論を適用し、与えられた条件（反応温度と反応時間）で可能な構造変形のみを自動探索する手順を構築した。これにより、反応物、反応温度、反応時間の入力から、すべての生成物、それらの生成経路、および、生成収率を出力する、オン・ザ・フライ速度論シミュレーションが実現した[3]。

さらに、目的生成物を入力として、AFIR 法によって反応物へと向かって反応経路を逆探索し、可能な反応物候補を列挙する量子化学的逆合成解析（QCaRA）にも取り組んだ。実際に、ジフルオログリシン合成を対象に実証研究を行い、実験グループの協力の下で、ジフルオログリシン誘導体の合成法を発見するに至った[4]。

AFIR 法は、反応に関与する原子団を指定するなど、計算者の知識を併用することで、全体で 100 原子以上からなる複雑系へも適用することが可能である[5]。以上について、AFIR 法の全体像を Figure 1 に示す。講演では、反応予測への展開を中心に、AFIR 法の開発と応用、および、今後の展望について議論する。

1) Systematic exploration of the mechanism of chemical reactions: The global reaction route mapping (GRRM) strategy by the ADDF and AFIR methods. S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683-3701.
2) Communication: A systematic method for locating transition structures of A + B → X type reactions. S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102 (4 pages).
3) A reaction path network for Wöhler's urea synthesis. Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 47-50.
4) Discovery of a synthesis method for a difluoroglycine derivative based on a path generated by quantum chemical calculations. T. Mita, Y. Harabuchi, S. Maeda, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7569-7577.
5) Exploring paths of chemical transformations in molecular and periodic systems: An approach utilizing force. S. Maeda, Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538 (23 pages).

金属クラスターの構造制御とエネルギー・環境触媒への応用

（東理大理）根岸 雄一
Structure Control of Metal Clusters and Their Application in Energy and Environmental Catalysts (*Department of Chemistry, Tokyo University of Science*) Yuichi Negishi

Metal nanoclusters (NCs) are one of the leading targets in the study of nanoscale materials. I have been continuously studying such metal NCs while changing my own interests and thereby research topics according to the development of this field and the global situation. In recent studies, I have worked on the establishment of flexible and precise techniques for controlling ligand-protected metal NCs and the creation of highly functional energy and environmental catalysts using them. This presentation summarizes my recent studies on such metal NCs. Through this presentation, I would like to talk about my motivation for each previous subject, what type of research I want to perform for each subject in the future, and how I consider the outlook of the field.
Keywords : Metal Cluster; Precise Synthesis; Structures; Photocatalysts; Fuel Cells

持続可能な社会構築のために，現状社会の問題解決に資する新たな革新的物質・材料の創出が切望されている。物質・材料の構造をナノレベルにて厳密に制御することは，そうした物質・材料の創製に繋がると期待される。金属原子が数個～百個程度凝集したサブナノ～ナノメートルスケールの金属クラスターは，バルク金属とは異なるサイズ特異的な電子/幾何構造を発現し，材料応用に有用な多くの物性や機能を有している。講演者は，液相法により合成される配位子保護金属クラスターを対象に，それらの化学組成および幾何構造制御法の確立，構造–物性相関の解明，およびエネルギー・環境関連触媒での活用手段の確立に成功した。

1. 化学組成および幾何構造制御法の確立

講演者は，金属クラスターの分離手段として逆相高速液体クロマトグラフィーに着目し，カラムや分離メカニズムなどに工夫を施すことで，様々な高分解分離法を確立した。なかでも特筆すべき成果として，38 量体から 530 量体までの幅広い領域の Au クラスターを精密かつ系統的に分離する手法を確立したことがあげられる。Au クラスターについてはこの他にも，電荷状態，配位子の組み合わせ，構造異性体ごとに分離する手法の確立に成功している。これら Au クラスターの一部の原子を異種元素に置換すると，目的の応用に適した物性・機能の創出が可能となるが，得られる合金クラスターの化学組成を原子精度にて制御することは，ナノテクノロジーが発達した現代においても容易なことではない。講演者は，逆相高速液体クロマトグラフィーを駆使することで，合金クラスターについても化学組成を厳密に揃えて単離すること，さらに同じ化学組成の合金クラスターを構造異性体ごとに分離することに成功した。また，幾何構造への歪みの導入により，置換原子数と置換原子位置の両方が制御された合金クラスターならびにヘテロな正二十面体コアを有する合金クラスターの選択的合成法の確立にも成功した。このような個々の金属クラスターの制御に加えて，金属

クラスターからなる一次元連結体の形成とその形成原理の解明にも成功した。これら一連の技術により，化学組成と幾何構造が厳密に制御された金属クラスターを得ることが可能となった。

2. 構造–物性相関の解明

チオラート保護 Au クラスターにおいては，およそ 1〜2 nm のサイズ領域にて非バルク–バルク構造転移が生じることが 20 年以上前より示されているが，その厳密なサイズまでは明らかにされてはいなかった。講演者は，この構造転移が 144 量体と 187 量体の間のサイズにおいて生じることを明らかにした。また，金属クラスターをさまざまな分野で応用するためには，金属クラスターに対して目的の機能を付与する手段の確立が不可欠である。講演者は，Au クラスターへの Pd の混合はクラスターの安定性や反応性を向上させること，Ag および Cu による段階的な原子置換はそれぞれ，クラスターの HOMO–LUMO ギャップを連続的に増加・減少させることを明らかにした。こうした金属コアに関する研究に加えて，配位子にセレノラートを使用するとチオラート保護金属クラスターよりもさらに安定なクラスターを創製し得ること，配位子にアゾベンゼン基を導入すると光照射により電子構造をスイッチ可能な安定クラスターを創製し得ることを明らかにした。これらの研究を通して，目的の機能を発現させる上で，1）合金化，2）界面制御，3）機能性配位子との複合化，が極めて有効であることを実証した。

3. エネルギー・環境関連触媒の高機能化

エネルギー・環境問題が深刻化する中，クリーンで持続可能な社会へと移行することが強く期待されている。そのためには，水と太陽光から水素を製造する水分解光触媒および水素と酸素から電気を創る燃料電池を，今よりもさらに高機能化させることが求められている。また，排ガス浄化触媒についても，今よりもさらに高機能化させる必要がある。それら材料の高機能化には，実際に反応を進行させている金属クラスターの微細化と合金化が極めて有効な手段と期待されるが，微細な金属クラスターの電子構造はその化学組成に依存して大きく変化する。したがって，高機能化を実現するためには担持金属クラスターの化学組成を厳密に制御する技術を確立する必要がある。講演者は，化学組成の制御された配位子保護金属クラスターを担体上に吸着させ焼成することで，担体上の金属クラスターについてもその化学組成を原子精度にて制御する方法を複数確立した。その成果に基づき，各触媒における担持金属クラスターの構成原子数/化学組成と触媒機能の相関を明らかにするとともに，各触媒の高機能化に対して明確な設計指針を得ることに成功した。それにより，紫外光応答 BaLa4Ti4O15 水分解光触媒における過去最高の水分解活性の実現，現在燃料電池にて使用されている触媒よりも高い酸素還元触媒能を有する白金電極触媒の創出，および自動車排ガス浄化触媒の高機能化に成功した。これらの技術を駆使することで，今後，クリーンで持続可能な社会の構築がさらに加速されることが期待される。

Targeted Synthesis of Ligand-Protected Gold Superatoms and Exploration of Their Design Principles

(*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Shinjiro Takano

Keywords: *Ligand-Protected Gold Clusters, Ligand-Protected Gold Superatoms, Superatoms, Electronic Structures, Geometric Structures*

Ligand-protected gold-based clusters $[Au_xM_yL_z]^n$ (M = Group 8, 9, 10, and 11 elements; L = phosphines, thiolates, alkynyls, and halides) are attractive building units of nanoscale materials since they exhibit specific properties and can be treated as stable compounds under ambient conditions. In addition, these clusters having gold-based superatoms in their core mantles provide us with an ideal opportunity to establish the structure-properties correlations within the framework of the superatomic concept.[1–4] Although increasing number of ligand-protected gold superatoms has been obtained by the conventional synthetic methods based on chemical reduction of the corresponding metal complexes, there is much room for improvement in terms of targetability and selectivity for their synthesis, and controllability for their properties. To tackle the problems, we have focused on two things: (1) development of an efficient synthesis method using pre-formed superatoms as starting materials; (2) controlling the electronic structure of superatoms based on a simple design principle. Our ultimate goal is to add a new dimension to the periodic table by considering the superatoms as artificial elements at the nanoscale (Fig. 1).

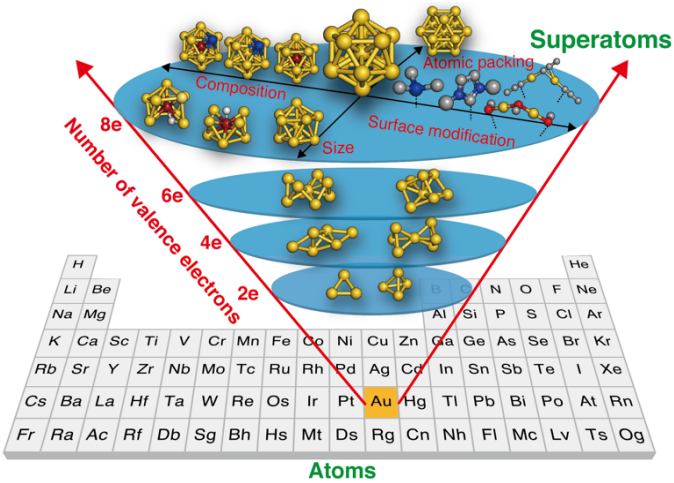


Fig. 1. A new periodic table based on the gold-based superatoms. Reprinted from Ref. 4 with permission. 2021 American Chemical Society.

1. Development of targeted synthesis method of superatoms with atomic precision

Phosphine-protected oblate clusters $[MAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$ (**MAu_8**; M = Au^+, Pd, Pt) are the prototypical example of 6e superatom and these can be easily synthesized in a gram scale. We have revealed that these superatoms are good starting materials for the atomically-precise transformation reactions; **MAu_8** exhibited a variety of reactions, including core-growth,[5] ordered alloying,[6–8] surface modification,[9] and dimerization[10] by the

action of hydride (H^-) as an initiator (Fig. 2). The key of success is the role of hydride; it behaves like a two-electron donating dopant and the resultant hydride-doped superatom possesses a high nucleophilicity towards coinage metal complexes. The most notable reaction is the dimerization of two superatoms since the targeted synthesis of an anisotropic structure has been quite difficult so far. This novel synthesis method open a new avenue to synthesize a multimer of superatoms with good targetability.

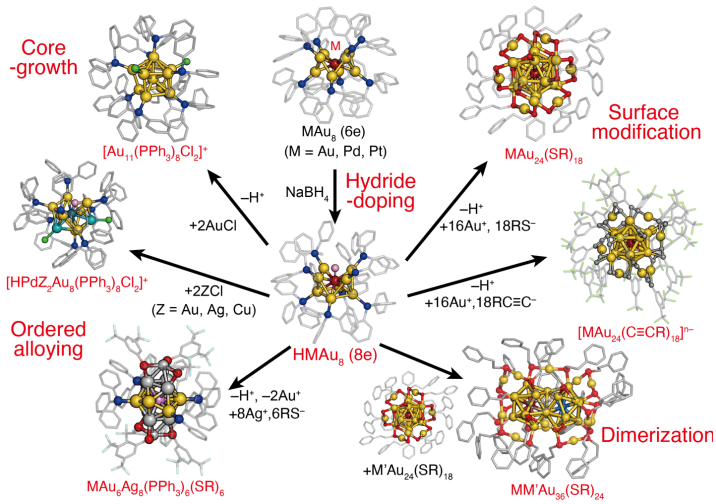


Fig. 2. Atomically-precise transformation reactions of gold superatoms by hydride doping.

2. Exploration of the design principles of gold superatoms

The physicochemical properties of gold superatoms can be modulated by the size, composition, and surface protecting motifs.[4] This is mainly because of the change in electronic structure of the superatomic core; the absolute energy and the energy gap of superatomic orbitals are changed by the above factors. In order to establish a simple guiding principle to control the electronic structure, we have examined the primitive and deformed jellium model to understand the properties of superatoms. In the jellium model, heterometal dopant provides different formal charge from gold. This causes a change in attractive potential of the valence electrons, giving an energy shift in superatomic orbitals. We have systematically synthesized a variety of doped superatoms[9,11–13] and the model can qualitatively explain the tendency. This means that the properties of superatoms can be intentionally designed by the simple guiding principles.

1) H. Häkkinen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1847. 2) H. Hirai S. Ito, S. Takano, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12233. 3) T. Omoda, S. Takano, T. Tsukuda, *Small* **2021**, *17*, 2001439. 4) S. Takano, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1683. 5) S. Takano, H. Hirai, S. Muramatsu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8380. 6) S. Takano, H. Hirai, S. Muramatsu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12314. 7) H. Hirai, S. Takano, T. Tsukuda, *ACS Omega* **2019**, *4*, 7070. 8) S. Takano, T. Tsukuda, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1419. 9) S. Takano, S. Ito, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15994. 10) E. Ito, S. Takano, T. Nakamura, T. Tsukuda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 645. 11) H. Hirai, S. Takano, T. Nakamura, T. Tsukuda, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17889. 12) M. Suyama, S. Takano, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 23923. 13) S. Takano, H. Hirai, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10560.

[B101-1am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Eiji Ihara, Chikara Ohtsuki

Wed. Mar 23, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B101 (Online Meeting)

[B101-1am-01] Research on Polymer Reactions Based on Dynamic Covalent Chemistry

○Hideyuki Otsuka[1] (1. Tokyo Tech.)

9:00 AM - 9:50 AM

[B101-1am-02] Development of Polymers and Molecular Assemblies with Two-Dimensional Structures

○Fumitaka Ishiwari[1,2] (1. Osaka University, 2. JST PRESTO)

9:50 AM - 10:20 AM

[B101-1am-03] Development of High-performance, Highly Stable and Solution-processable Organic Semiconductors for Organic CMOS Integrated Circuits

○Toshihiro Okamoto[1] (1. The University of Tokyo)

10:20 AM - 11:10 AM

[B101-1am-04] Development and Industrialization of PBT/PC Co-Continuous High-Performance Nano-Alloy via Spinodal Decomposition

○Sadayuki Kobayashi[1], Hideki Matsumoto[1], Hideo Matsuoka[1], Sadanori Kumazawa[1], Shinichiro Ochiai[1] (1. Toray Industries, Inc.)

11:10 AM - 11:40 AM

動的共有結合化学に基づく高分子反応に関する研究

（東工大物質理工）○大塚 英幸

Research on Polymer Reactions Based on Dynamic Covalent Chemistry (*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Hideyuki Otsuka

By precisely controlling the polymer reactions, the structure of the polymers and their related properties and functions can be changed after polymerization. In this research, the concept of "dynamic covalent chemistry" based on exchangeable covalent bonds was introduced to polymer reactions to demonstrate the desired transformation of polymer structures and the development of innovative synthetic methods for polymers that are difficult to synthesize directly. Furthermore, self-healing and remolding of cross-linked polymers and mechanochemical reactions of various polymers have been achieved based on dynamic covalent chemistry.

Keywords : Polymer Reactions; Dynamic Covalent Chemistry; Self-healing; Mechanochemistry; Mechanochromism

合成高分子の一次構造は基本的に重合時に決定されるため、いかにして重合反応を制御し、所望の高分子を精密に合成するかが重要視されてきた。しかしながら、高分子反応（高分子を出発原料とする化学反応）を精密に制御できれば、重合後に高分子の構造と、それに基づく物性や機能を変えることができ、幅広い展開が期待できる。演者のグループでは、平衡系の共有結合に基づく動的共有結合化学[1]の考え方を高分子反応に導入し（Figure 1）、結合の組み換え反応を利用した高分子構造の自在変換や直接合成が困難な高分子の画期的な合成を実現した[2]。さらに、自己修復性高分子や力学応答性高分子の設計にも展開し、材料化学・高分子化学分野における新たな研究領域を開拓した。本講演では、一連の研究業績に関して下記の内容を中心に紹介する。

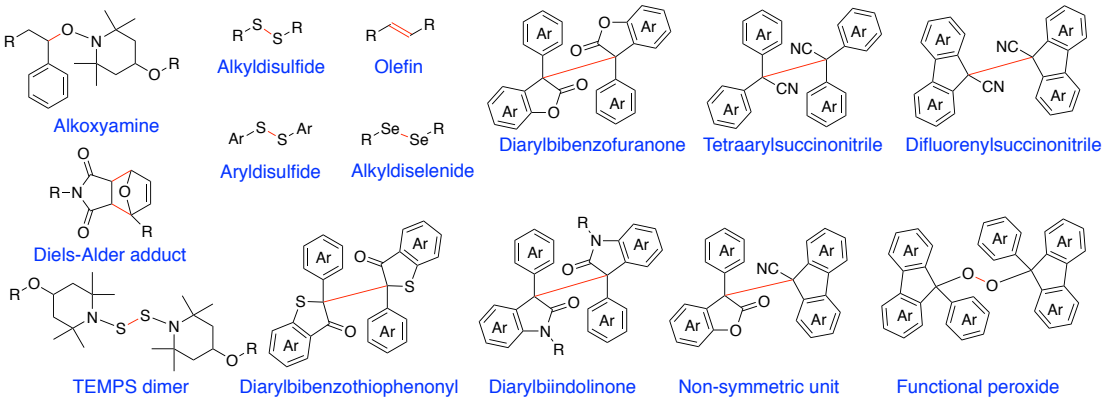


Figure 1. Examples of dynamic covalent linkages used in the present research on polymer reactions based on dynamic covalent chemistry. The cleavable bonds are labelled in red.

１．高分子構造の自在変換系の構築：　官能基許容性が高いラジカル機構で駆動する動的共有結合を高分子骨格中に組み込むことで、結合組み換えに基づく高分子反応によって、高分子の分子量・分子量分布・末端官能基・組成・トポロジー（直鎖状、櫛形、星形、網目状、環状など）の自在変換と、それらに基づく物性や機能が系統的に変化することを明らかにした。さらに、有機溶媒系に限らず、水系、無機材料表面上、無溶媒系など、多様な反応条件下でも高分子反応が進行することを見出した。

２．直接合成が困難な高分子の画期的合成法開発：　二重結合を有する逐次重合系高分子（不飽和ポリエステル）と連鎖重合系高分子（ポリブタジエン）を用いてオレフィンメタセシスに基づく主鎖交換反応を行い、両成分からなるマルチブロック共重合体やランダム共重合体の選択的合成に成功した。得られた共重合体の水素添加反応を行うことで、主鎖中にエステル結合が分散したポリエチレンへと変換できることも示した。さらに、天然ゴム由来のポリイソプレンと合成高分子との主鎖交換反応も実現し、バイオマス由来の高分子を利用した新材料創製の可能性を示した。

３．架橋高分子への自己修復性と再成形性付与：　大気中でも駆動するラジカル系の動的共有結合ユニットを開発し、架橋分子中に導入することで、通常の化学架橋高分子では発現しない自己修復性や再成形性を付与できることを示した。ケミカルリサイクルや異種架橋高分子の接着・融合にも繋がる革新的な研究成果を得た。

４．力学的刺激で切断し再結合する力学応答性高分子の開発：　ラジカル系の動的共有結合ユニットの一部が、力学的刺激によって可逆的に均一開裂することを発見した。さらに高分子骨格中に導入することで、力学的刺激により高分子中に発生するラジカル由来の着色や蛍光に起因する可逆的なメカノクロミズムを観測することに成功し、応力の可視化と電子スピン共鳴測定による反応の定量化を実現した。

以上のように、緻密な分子設計のもとで、多彩な動的共有結合を利用した高分子反応系の構築を実現した。高分子の構造変換のみならず、高分子の自己修復、架橋高分子の再成形、応力の可視化など、いずれも持続可能で安心・安全な社会を実現するための重要な学術基盤となる研究成果が得られた。

謝辞：　本研究を進めるにあたりご協力・ご支援いただいた共同研究者および関係者の皆様に心より感謝いたします。成果の一部は、文部科学省科学研究費補助金、内閣府革新的研究開発推進プログラム、JST 未来社会創造事業、JST 戦略的創造研究推進事業（CREST）等からの財政的支援により行われたものであり、感謝の意を表します。

二次元構造を持つ高分子・分子集合体の開発

（阪大院工 [1]・JST さきがけ [2]）石割 文崇 [1,2]
Development of Polymers and Molecular Assemblies with Two-Dimensional Structures
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) Fumitaka Ishiwari[1,2]

Most of reported conventional organic polymers and supramolecular polymers are one-dimensional entities. In this context, polymers with two-dimensional structural are expected to exhibit unprecedented properties and functions. Recently, we have developed the (1) 2D molecular assembly by tripodal triptycene motifs and (2) new ladder polymers with 2D conformational flexibility. In this paper, the details of synthesis and properties of these two polymeric materials with 2D structure will be described.
Keywords : 2D Material; Self-Assembly; Ladder Polymer

有機高分子は、一本の共有結合によりモノマーユニットが連結された一次元状の紐状分子であり、有機分子の自己集合により形成される超分子ポリマーもそのほとんどがファイバーやチューブなどの一次元状の構造体である[1]。これら高分子・分子集合体材料の次元を向上させ、二次元的な構造を持たせることができれば革新的な物性や機能を持つ新材料の創出に繋がると期待できる。本発表では、演者らが取り組んできた二次元構造を持つ高分子・分子集合体の開発に関する研究について発表する。

（１）機能団の二次元自己集合を可能にする三脚型トリプチセン分子モチーフの開発と、三脚型トリプチセンを構造要素にもつ高分子の開発

演者らは、二次元自己集合化能力を持つ分子モジュールの創製を目指し、三枚羽プロペラ構造を持つトリプチセンの、1,8,13 位、もしくは 1,8 位に長鎖アルキル基やチオール基を導入した誘導体「三脚型トリプチセン」類（図 1a,c）を開発した[2,3]。三枚羽プロペラ構造が相互貫入した二次元の入れ子状ヘキサゴナルパッキングにより、並進や回転のずれや隙間なく二次元平面を敷き詰めることができる。三脚型トリプチセン類の自己集合化能力は極めて高く、アルコキシ基の導入された面とは反対側の面の橋頭位に C_{60} のような嵩高い分子機能団を導入しても同様の自己集合化能力を持つことも見出した（図 1b）[4]。

三脚型トリプチセンの超分子足場としての機能は、高分子の構成成分として利用した際にも発揮される（図 1d）。この三脚型ト

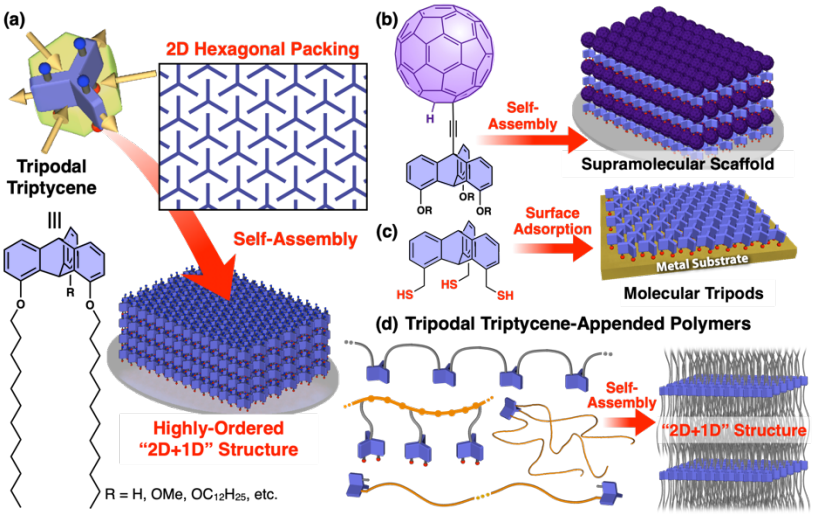


Fig.1. Self-assembly property of tripodal triptycenes.

リプチセンをモノマーユニットとして主鎖[5]や側鎖などに多数導入した場合はもちろんのこと、数平均分子量約２万 g/mol 程度の直鎖ポリマーの両末端に２個のみ導入した際[6]や、３本腕スターポリマーの分岐部位に１個のみ導入した際[7]にも「2D+1D 構造」に集合することを見出した。高分子全体に対したった数 mol%の三脚型トリプチセンが高次構造を形成し、高分子の粘度を１万倍以上に劇的に上昇させたことは特筆に値し、高分子の物性変調のための新しい手段を提示している。

（２）二次元運動性を持つ新規ラダーポリマーの開発

ラダーポリマーは、主鎖に沿って二本以上の化学結合を有し、主鎖に二次元構造を有するポリマーである。これまでに合成されてきたラダーポリマーはいずれも極めて剛直な主鎖構造を持つものばかりであるが、もし柔軟なラダーポリマーが合成できればこれらの性質に加えて制限された二次元的なコンフォメーション挙動に基づく特異な物性発現が期待できる。最近我々は、Tröger's base（TB）構造を主査に含む剛直性ラダーポリマー（図 2a）の TB 部位を、*N*-アルキル化とそれに引き続く加水分解反応により、高効率で 1,5-ジアザシクロオクタン（DACO）骨格へと変換することで、配座柔軟性ラダーポリマーが構築できることを見出した[8,9]（図 2b）。現在までに、この DACO 含有ラダーポリマーが、Lewis 酸やプロトンの配位により配座挙動を変化させる刺激応答性[10]（図 2c）や、TB 含有ラダーポリマーと比較して固体状態で高い CO_2 親和性を持つ[11]（図 2d）といった、様々な特徴的性質を持つことを見出している。現在、この DACO 含有ラダーポリマーの二次元的コンフォメーション挙動に関する基礎物性調査や、ガス分離膜としての機能を検討中である。

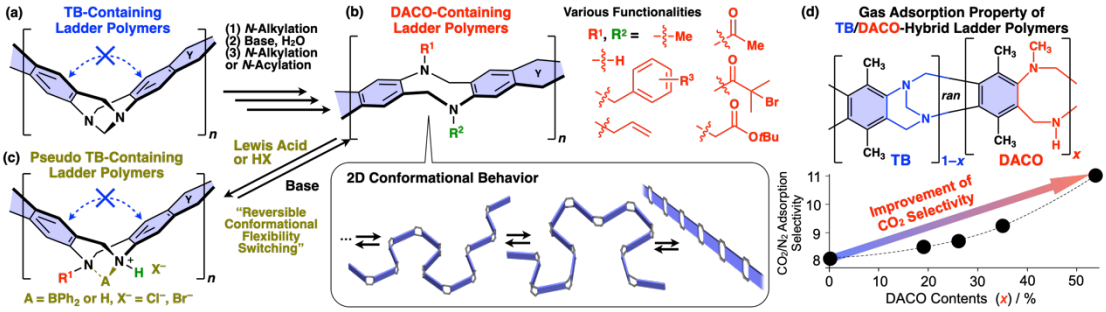


Fig.2. Structures and properties of DACO-containing ladder polymers.

以上、本研究成果は、二次元構造を有する有機高分子の創製という、これまで達成困難であった課題に対して一石を投じるものであり、基礎化学・高分子化学から材料科学に及ぶ広い分野に大きな波及効果を与えるものと期待される。

謝辞：本研究は東京工業大学 福島孝典研究室、および大阪大学 佐伯昭紀研究室にて行われました。ご指導をいただいた先生方や研究室の皆様に厚く感謝申し上げます。

References: [1] F. Ishiwari, *et al.*, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2028 (review). [2] N. Seiki, *et al.*, *Science* **2015**, *348*, 1122. [3] F. Ishiwari, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995. [4] F. K.-C. Leung, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11727. [5] F. Ishiwari, *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 1529. [6] F. Ishiwari, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995. [7] H. Ogiwara, *et al.*,*Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3901. [8] F. Ishiwari, *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 775. [9] K. Inoue, *et al.*, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3690. [10] F. Ishiwari, *et al.*, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1377. [11] K. Inoue, *et al.*, *ChemNanoMat* **2021**, *7*, 824.

有機 CMOS 集積回路を構成する 高性能・高安定な塗布型有機半導体の創製

（東大院新領域 [1]・JST CREST[2]）○岡本敏宏 [1,2]

Development of High-performance, Highly Stable and Solution-processable Organic Semiconductors for Organic CMOS Integrated Circuits ([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) for OFETs paves the way to next-generation organic-based electronics. Toward this goal, OSCs should meet the following requirements: 1) high carrier mobility, 2) high chemical stability, 3) appropriate solubility in organic solvents for solution processes, and 4) thermal durability for device usage environment. Our group has demonstrated a unique and innovative molecular design strategy for p-type and n-type OSCs. For p-type OSCs, conceptually new bent-shaped π-cores introduce effective intermolecular orbital overlaps between the prominent sulfur atoms 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. For n-type OSCs, newly developed nitrogen-containing perylene diimides, BQQDIs, realize effective intermolecular interactions via multi-site hydrogen bond and resulting high performance such as high mobility and high thermal durability. Thus, high performance p-type and n-type OSCs could realize high-end organic electronics such as CMOS logic circuits.

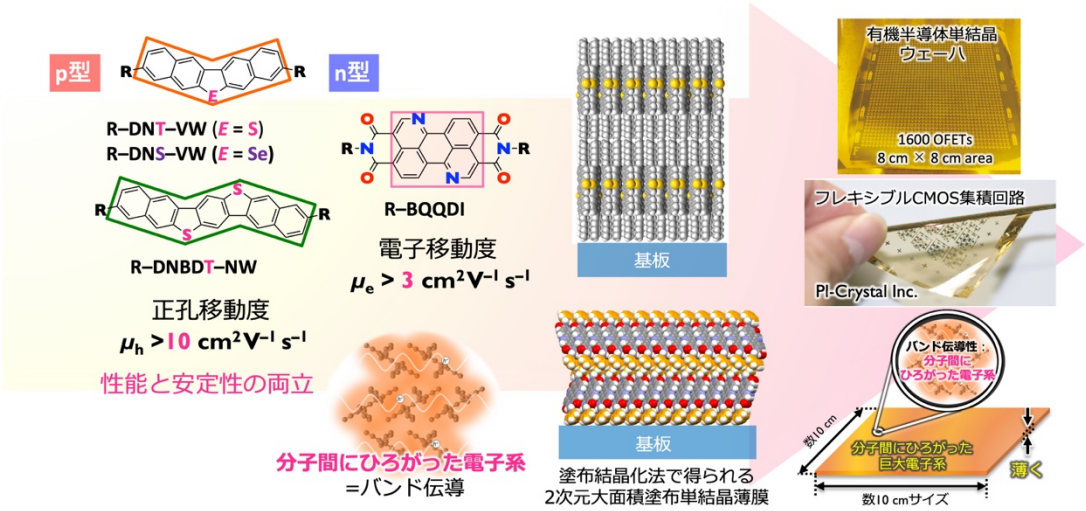
Keywords : Organic Semiconductors; High Carrier Mobility; Single Crystalline Thin-Film; Solution-Process; Band Transporting Materials

π電子系分子の集合体である有機半導体を用いた有機エレクトロニクスは、人との親和性が高く、電子機器などの生産に大規模装置を必要としないため、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、キャリア移動度（以下、移動度と略す）の半導体性能のみならず、材料自身の特性として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。また、有機半導体の最高性能を引き出すための塗布結晶化法についても研究を展開している。以下にそれぞれについてまとめた。

【高性能かつ高安定性な塗布型有機半導体の開発】講演者は、キャリアが波のように伝搬するバンド伝導の理論に立脚した分子設計による有機半導体の高移動度化を実証してきた。バンド伝導理論によれば、緩和時間を長くすることと有効質量を小さくすることが移動度の向上に繋がる。前者は分子間振動の抑制、後者は分子間の軌道の重なりの増大に関連する。講演者は、独自の分子設計を展開し、(1) 分子間振動の抑制と分子間の軌道の重なりの増大を同時に達成するために、伝導を担うπ電子系コア（以下、πコアと略す）へ「分子屈曲」という新概念を採用した第 1 世代屈曲型πコアの V 字型分および N 字型 p 型有機半導体群、(2) (1) に加えて、分子間振動の影

響の低減を指向した特異な分子軌道形態を有する第 2 世代屈曲型πコアの Zig-zag 型 p 型有機半導体群、(3) 水素結合などの積極的な分子間相互作用を導入した含窒素πコアをもつ n 型有機半導体群、(4) (1) - (3) に対して、置換基によって集合体構造を最適化した有機半導体群 などを開発した。これらの開発にあたり、設計した分子群を高収率かつ数 10 g スケールで合成可能な合成法の開発から始まり、高純度化のための精製法の開発、単結晶および粉末 X 線構造解析を用いた集合体構造データの取得、得られた構造データに基づいた伝導計算、熱や大気下における安定性評価等を行った。さらに、有望な分子について、塗布結晶化法により単結晶薄膜を作製し、トランジスタにおける移動度および大気、熱、バイアスストレスに対するデバイス安定性を評価した。また、ホール効果から伝導挙動の解明も行った。これらの戦略的研究によって、高移動度、化学的かつ熱的な高安定性、塗布結晶化プロセス性、デバイス駆動時における環境ストレスに対する耐久性を有し、産業応用に適した高性能かつ高安定性 p 型および n 型有機半導体の開発に世界にさきがけて成功した。

【有機半導体のための塗布結晶化法の開発】有機半導体の最高性能を引き出すためには、結晶粒界のない単結晶が理想である。さらに、有機半導体を用いた次世代エレクトロニクスの今後の展開を鑑みると、大面積かつ薄膜の単結晶がより理想的であり、学術研究および産業応用において重要である。これらを実現すべく、講演者は、前述の p 型および n 型有機半導体群に導入する置換基の最適化に加えて、各々の有機半導体に最適な塗布溶媒の選定および開発を行った。また、大面積結晶化法により、伝導を阻害する電荷トラップの少ない良質な界面を有する p 型および n 型有機半導体からなる大面積単結晶薄膜の創製に成功した。これにより、有機 CMOS 集積回路や歪み・温度・振動センサーなどの実デバイスの作製を可能にした。



1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9083-9096. 2) *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 15897. 3) *Sci. Adv.*, **2018**, 4, eaao5758-1/7. 4) *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 4546–4551. 5) *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 6392–6397. 6) *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eaaz0632. 7) *Acc. Chem. Res.*, accepted.

スピノーダル分解による PBT/PC 共連続型高性能ナノ-アロイの開発と工業化

（東レ[1]）○小林 定之[1]・松本 英樹[1]・松岡 英夫[1]・熊澤 貞紀[1]・落合 伸一郎[1]

Development and Industrialization of PBT/PC Co-Continuous High-Performance Nano-Alloy via Spinodal Decomposition

([1]*Toray Industries, Inc.*) ○ Sadayuki Kobayashi,[1] Hideki Matsumoto,[1] Hideo Matsuoka, [1] Sadanori Kumazawa,[1] Shinichiro Ochiai[1]

We have developed the new polymer alloy technology which involves a special additive and two-phase morphology at the nanometer level. We created the new material by mixing polycarbonate (PC), which has superb impact resitance, with polybutylene terephthalate (PBT), which offers high resistance to chemicals like gasoline. PBT/PC blend in the melt-extruded under highly shere rate were shown a high level of connectivity between both phases and spacing of the phases at the nanometer level. It is possible to make the high-performance alloy with outstanding high-speed puncture impact strength, chemical resistance, flowability, and heat resistance. We consider that those characteristics derive from nano ordered co-continuous structure. We started to market high-performance alloy for use in automobile parts, electrical and electronic components and other injection molding applications.

Keywords : Spinodal Decomposition; Co-Continuous Structure; Nano Ordered; Melt-flow Induced Miscibility; High Shere Rates Melt-extruder

ポリマー材料の高機能化・高付加価値化、および用途の多様化が進む中、ポリマーアロイによる新素材開発が盛んに行われているが、これまでは、マイクロメートルオーダーでの分散のため、特性向上には限界があった。我々は、新たにナノオーダーで三次元連続構造 [1)]を形成させ、樹脂材料の可能性を飛躍的に高めることに成功した。本技術は、複数の樹脂をナノオーダーに精密制御された三次元的な連続構造を形成させるものであり、この三次元的な連続構造で、各々のポリマーが連続的につながって均一な組織を創りあげることで、両方の材料の特性が最大限に活かされるものと考えている。本技術を、ポリカーボネート（PC）とポリブチレンテレフタレート（PBT）のアロイに適用すると、広い範囲の組成においてナノオーダーで連続構造を形成し、耐衝撃性、耐薬品性、耐熱性、剛性、透明性などの特性を飛躍的に高めた新材料の実現が可能となった。

1) Structure Development via Reaction-Induced Phase Separation in Polymer Mixtures: Analysis of Early- and Late-Stage Demixing and Computer Simulations at Non-Isoquench Depths. S. Kobayashi, K. Nomura and T. Ougizawa, *J. Macro. Sci. Part B: Physics*. **2016**, *55(3)*, 229.

[B101-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kumi Yoshida, Kenichi Goto

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 2:30 PM B101 (Online Meeting)

[B101-1pm-01] Improvement of Safety on Academic Activities of Universities and Institutes by Collaboration – Prevention of Chemical Hazards during Research and Education

○Shizuaki Murata[1] （1. Nagoya University）

1:00 PM - 1:30 PM

[B101-1pm-02] Development of Experimental Materials and Promotion of Inquiry-Based Study of Science.

○Masatada Matsuoka[1] （1. Fukuoka Univ.）

1:30 PM - 2:00 PM

大学間協力による化学実験の持続性と安全性の向上

（名大　名誉教授）村田静昭

Innovation in Sustainability and Safety of Chemical Experiments through Inter-university Collaboration

(Nagoya University) Shizuaki Murata

The speaker attended to improve sustainability and safety of educations and researches using chemical substances at universities based on the characteristic risk growing mechanism that was made clear by analyses of accident reports. The improvement consisted of sharing innovative activities on health and safety managements as well as environmental protection with various universities in local and global scales.

Keywords: Accident; Chemical Risk; Occupational Health; Safety Education; Safety Management

大学では SDGs のようなより良い未来を構築する活動のリーダーとして期待が高まる半面、事故や不祥事の発生が社会からの信頼を著しく失墜させる。大学の安全安心や持続性に関する社会的責任を果たす努力は、教育研究と社会からの要請の多様化高度化と予算やマンパワーの不足で難しくなりつつある。演者は名古屋大学で労働安全衛生・廃棄物・環境保全の管理を担当し、国内外の大学との連携協力と情報共有によって最高水準の構築と維持に努めてきた。講演では、そのような経験と自身の専門研究分野を融合させた化学物質のリスク軽減について述べる。

1. 化学物質による事故リスク

大学に集積されている事故情報の分析研究を行い、材料・器具・装置など*ハードウェア*に関係するもの、関係者の知識・経験・行動など*ヒューマン*に関係するもの、情報共有・教育訓練・マニュアルなど*ソフトウェア*に関係するものとして、事故の元となる 11 種類のリスク要素を見出した。各リスク要素は、*インデューサー*、*イニシエーター*、*プロモーター*としていずれかの機能を有し相互作用によって増強されることで、平常状態を軽微から顕著な異常へと進化させ最終的に重大な事故へと拡大させていくメカニズムを提唱した。大学における教育研究活動の特徴は一般的に*多種目・少量・短期間・非定常*のキーワードで表すことができ、これらがリスク要素に影響を及ぼすことによって産業界とは異なる事故発生・拡大のメカニズムを生み出す。

化学物質は、様々な法令によって多重に規制されており大学でも日々その遵守に努めているにもかかわらず、大学における事故の最大原因であり、事故は教育研究に使用されている時のみならず保管中あるいは廃棄物となってからも起こっている。化学物質による主要事故である火災について上述のリスク拡大メカニズムに基づき防災上重要な知見が得られた。

2. 教育研究活動に伴う資源の持続的利用

化学物質の登録データと化学物質の処分データとの照合によって、研究室における化学物質ストックの蓄積が廃棄物処理に伴うリスクを増大させていることを明らかにした。安全かつ環境負荷の小さい最先端の廃棄物処理を実現しているフライブルグ

大学にてスタッフと共に化学物質の安全な取扱いとリサイクルについて学び、これを元にキャンパスマインプロジェクトを立ち上げて不要化学物質の削減に取り組んだ。

3. 安全安心な実験環境の維持整備

化学物質の安全と学生や教職員の健康は研究計画に沿ったリスクアセスメントに基づいたリスク軽減対策によって保障されなければならない。このため教育内容・研究室の環境・安全設備・保護具・健康診断などさまざまな項目について点検確認を通して適切な状態を保つことが必要である。この分野で最先端の取り組みを実施しているシンガポール大学にてスタッフと共に安全教育・安全設備・研究室巡視・化学物質管理・廃棄物など広い分野にまたがる包括的管理を学び、多面的かつ複雑な問題に対して大学の協力と専門家の合力によって取り組む組織を立ち上げた。従来の教育・訓練内容を見直し、大学に特化したリスクに対応できる中心人材を養成する教育・訓練システムを立ち上げた。このような活動は地域から全国レベルで大学や高専などと共有され教育・訓練プログラムには他大学の教職員も広く受け入れて、例えば自前で局所排気装置等定期自主検査者資格者を認定している。

さらに、このような活動で得られたものの中から高校などにおける化学物質を扱う実験の安全に必要な情報や技術は東海支部化学教育協議会を介して共有することに努めた。この他、ローカルからグローバルなレベルでの交流を通して演者の活動を支援してくださった組織や大学を下表にまとめた。お礼を申し上げる。

演者の活動にご協力・ご支援いただいた組織・ネットワーク等

組織・ネットワーク	交 流 内 容	交 流 先
東海北陸国立大学環境安全衛生担当者連絡会	廃棄物管理･安全衛生管理全般	地域国立大学・高専・研究所
国立七大学環境安全衛生担当者連絡会	廃棄物管理･安全衛生管理全般	北大・東北大・東大・京大・阪大・九大
大学等環境安全協議会	環境保全・安全衛生管理全般	愛媛大学･OIST･他大学･高専・研究所・企業
(NPO) 研究実験施設･環境安全施設研究会	実験室安全衛生設備・管理	大学・高専・研究所・企業
(NPO) 教育研究機関化学物質管理ネットワーク	化学物質管理	大学・高専・研究所・企業
国際学術交流　アカデミックコンソーシアム 21 (AC21)	安全衛生関係情報交換 人材交流・実地訓練 安全教育	シンガポール大学 フライブルグ大学 カンタベリー大学
研究室の安全と教育に関するアジア討論会 (ACSEL)	環境保全･安全衛生管理に関する教育全般	ソウル大学 台湾大学 インドネシア大学

化学実験教材の開発と理科系探究活動活性化

（福岡大理）○松岡　雅忠

Development of Experimental Materials and Promotion of Inquiry-Based Study of Science

（*Faculty of Science, Fukuoka University*）
○Masatada Matsuoka

I have been continuously working on the development of teaching materials for chemistry experiments for junior high school and high school classes. I think it is important for the teaching materials to be safer than the conventional ones and to have features to increase students' interest and concern. In addition, as the chairman of the organizing committee for the research presentation of science club activities, I support students who are interested in science. In this lecture, I will introduce some examples from my achievements in developing these teaching materials and supporting students' research activities.

Keywords：Experimental Material; Inquiry-Based Study; Science Club Activities

筆者は，中学・高等学校教員として長く勤め，演示実験や生徒実験を多く取り入れて生徒の興味を惹きつけ，積極的に参加できる授業展開を心がけるとともに，勤務の傍ら教材開発の手法を研究した。2020 年より，福岡大学に勤務している。化学教育研究室では教材開発の研究を推進しているほか，教育実習生の指導，理科系課外活動へのアドバイスなどに取り組んでおり，当日はこれらの概要を報告する。

1．日本化学会各種委員会を通じての化学教育への寄与

「化学と教育」誌を通じた教材の紹介，事例報告に長年積極的に取り組んでいる。たとえば，同誌の「実験の広場」小委員会の委員として，安全に実施でき，教育効果の高い実験を継続的に紹介している。また，2008 年に連載が開始された「化学クラブただいま活動中！」には立ち上げから関わった。全国各地で活躍する課外活動の指導者にスポットライトを当てた企画は反響をよび，化学系部活動の振興，レベルアップに大きく寄与した。

さらに,「化学グランプリ・オリンピック委員会」委員として「化学グランプリ」の作題にも長年関わっている。作題では，元素の発見とその性質，化学反応と最先端での活用など，化合物の魅せる多様な性質を出題することを目標に，他の委員と連携して主体的に活動している。

2．公的な委員等を通じての寄与

高等学校検定教科用図書，資料集，傍用問題集の執筆にも深く関わっているほか，大学初年度の学生を対象とした著作「まるわかり！基礎化学」（南山堂）は，看護・生活系の学部のテキストとして活用されている。さらに，国立教育政策研究所の教育課程実施状況調査では, 調査問題の作成と分析に関わった。このとき得られた知見は，学力の定点観測として，また，学習指導要領（高等学校理科）編纂の際に活用されている。

3．化学実験教材の開発

中等教育の現場での実践に適した教材の開発を精力的に遂行している。なかでも，胃腸薬中の炭酸水素ナトリウムの定量，ヨウ素滴定による銅(Ⅱ)イオンの定量，クエン酸と炭酸水素ナトリウムの反応における最適な混合比の推定などは，授業で学習した内容をもとに未知試料の定量ができるため，科学的な思考力，表現力を涵養する点で現場からの評価も高い。近年は，「固定した触媒・試薬を用いる化学反応」をテーマに，温和な条件での蛍光色素の合成と発光反応での活用，過酸化水素水中で上下運動する酸化マンガン(Ⅳ)粒子の実験などを開発している。

4．理科研究発表会の運営

東京都私立中学高等学校協会主催の「生徒理科研究発表会」の運営委員を 2001 年より務め，2009 年～2020 年は委員長，顧問として，生徒の自主的な研究発表を促す工夫づくりに努めた。発表会の運営を通じて理科課題研究の振興に尽力するとともに，生徒の発表した研究テーマを分析し，論文誌で報告した。この報文は，生徒に人気がある探究活動の変遷を過去 60 年に遡り調査したものとして定評があり，探究活動の指導教員が生徒とディスカッションする際の資料として活用されている。

5．化学部活動の指導と理科系探究活動の活性化への取り組み

駒場東邦中学・高等学校在職中は化学部の顧問（現在は外部指導者）を務め，上級生が下級生を指導する研究班制度を主軸に，文化祭や合宿（工場見学）などのイベントを通じて，持続可能な組織づくりを生徒たちと模索した。日本学生科学賞への積極的な応募を促しており，過去 10 年間では中央審査に 10 回推薦されている。また，生徒の探究した成果を実験書などで積極的に紹介いる。現在は，複数の中学・高等学校の課外活動のアドバイスを行っており，各学校の指導者と連携した，コロナ禍のもとでの探究活動の再開と振興という新たな分野にも積極的に挑戦している。

6．大学での研究室運営

2020 年度より故郷の福岡に活動の場を移し，福岡大学理学部化学科では，教職はじめ科学の普及活動に関心ある学生達と研究活動を推進している。現在は，コロナ禍でも実践しやすい教材の開発を重視しており，「塩化鉄(Ⅲ)の加水分解の視覚化」や「蛍光の消失を利用した発光時計反応」などの教材を開発した。

また，元中高教員の経験に根ざし，「準備が容易で生徒の印象に残る演示実験，生徒実験」をテーマに実験講習会を開催している。近隣の学校への出前授業，課外活動サポートなど，理科系に興味・関心を示す生徒を増やすための活動を推進している。

[B201-1pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Atsushi Shimoyama, Yasuhiro Kajihara

Wed. Mar 23, 2022 1:00 PM - 3:10 PM B201 (Online Meeting)

[B201-1pm-01] Radical-based cyclizations during natural product biosynthesis

○Richiro Ushimaru[1] （1. Grad. Sch. Pharm. Sci., The Univ. of Tokyo）

1:00 PM - 1:30 PM

[B201-1pm-02] Synthetic study of sugar-containing compounds on the basis of orthogonal transformation reactions

○Kazutada Ikeuchi[1] （1. Faculty of Science, Hokkaido University）

1:30 PM - 2:00 PM

[B201-1pm-03] Development of small-molecule ligands to regulate proteins based on thermodynamics and kinetics

○Satoru NAGATOISHI[1] （1. The Univ. of Tokyo, IMSUT）

2:10 PM - 2:40 PM

[B201-1pm-04] Development of oligonucleotide-based mimetics of growth factors and their application as chemical tools.

○Ryosuke Ueki[1] （1. The University of Tokyo）

2:40 PM - 3:10 PM

天然物生合成におけるラジカル環化酵素の同定と触媒機構解析

（東大院薬 [1]）〇牛丸 理一郎 [1]
Enzymatic radical-mediated cyclization reactions in natural product biosynthesis ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*) 〇Richiro Ushimaru[1]

Most medicinal natural products contain cyclic structures that are essential for their bioactivities. However, how structurally unusual cycles are formed during natural biosynthesis has not been fully examined. To better understand the cyclization mechanisms in nature, we recently investigated several biosynthetic pathways of complex secondary metabolites such as albomycins, belactosins, hormaomycins, and scopolamine. It is demonstrated that the key cyclization steps during the biosynthesis are catalyzed by enzymes via radical mechanisms.
Keywords : Natural product biosynthesis; Cyclization; Enzyme mechanism

病気の予防や治療に使用される医薬品化合物の多くは天然物に由来しており、そのほとんどが生物活性発現において重要な役割を果たす環状構造を有している。異種宿主を利用した天然物生合成経路の再構築や変異導入に基づく生合成酵素の触媒機能改変は新規生物活性物質を効率的に創製するための有力な手段である。しかしながら、生合成システムを最大限利用するためには生合成経路の解明と酵素反応の反応機構解明が必須である。特に、分子の形や柔軟性を規定する環状構造の生成機構の理解は重要であるものの、天然物にみられる複雑環構造の中には、比較的理解の進んでいるルイス酸･塩基触媒機構のみでは生合成が説明できないものも多く、その解明が待たれる。そこで、我々は複雑骨格天然物の特異な環構造に着目し、有機合成、遺伝子操作、反応速度論解析などを複合的に駆使することでその生合成を担う新規ラジカル環化酵素を同定しその反応機構を解明した。特に、チオヌクレオシド天然物アルボマイシン δ_2 の生合成においてチオフラノース環形成を触媒する新規酵素を同定した [1,2]。また、アルカロイド天然物スコポラミンのエポキシドを構築する非ヘム鉄酵素の反応機構解析を行い、鉄オキソ種や炭素ラジカル中間体の反応選択性を明らかにした [3,4]。最近では、ペプチド天然物であるベラクトシンとホルマオマイシンの生合成において直鎖状のニトロアルカンを脱水素的に環化しニトロシクロプロパン環を与える新規非ヘム鉄酵素の同定し、反応機構解明を行なった [5]。本講演ではこれらの研究結果の詳細について紹介する。

1) Ushimaru and Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2211.
2) Ushimaru et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3558.
3) Ushimaru et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7433.
4) Ushimaru et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**,141, 1062.
5) Shimo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18413.

オルソゴナル変換反応を基盤とした糖含有化合物の合成研究

（北大院理 [1]）〇池内 和忠 [1]

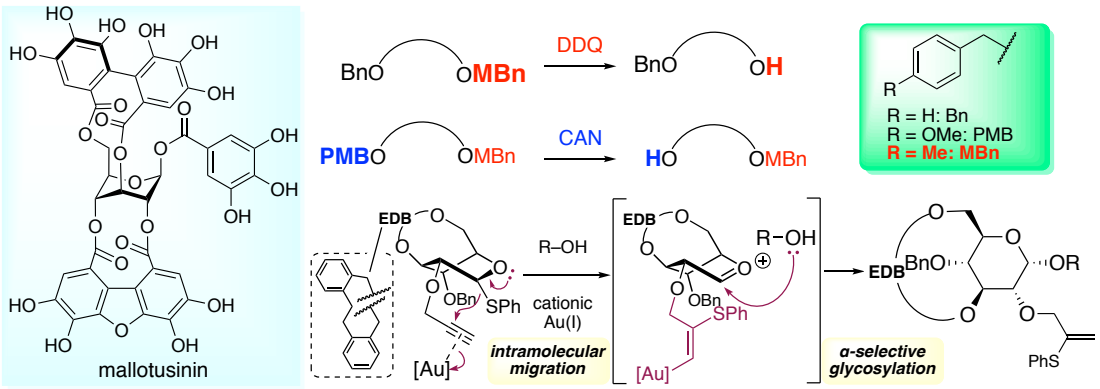
Synthetic study of sugar-containing compounds on the basis of orthogonal transformation reactions

([1] *Faculty of Science, Hokkaido University*) 〇Kazutada Ikeuchi[1]

Bioactive natural products often contain sugar moieties. To synthesize such natural products, the development of efficient methods for converting a specific functional group into another function group among multiple hydroxy or its similar groups is required. Bearing this concept, namely, the development of orthogonal transformation reaction in my mind, I studied 1) the synthesis of ellagitannins, e.g., mallotusinin, with sugars and phenols, 2) the versatility of the *p*-methylbenzyl (MBn) group as an alcohol protecting group, and 3) the development of a novel glycosylation reaction triggered by the cationic Au (I) catalyzed activation of the propargyl group introduced to the O-2 position of glucose. The details of these studies will be described in my presentation.

Keywords : orthogonal transformation, ellagitannin, p-methylbenzyl group, glycosylation reaction

生理活性化合物はしばしば糖を部分構造に含んでいるため、糖を自由自在に変換できる化学変換法の開発が必要不可欠である。演者は、複数の類似官能基から特定の官能基のみを化学選択的に変換するオルソゴナル変換反応を基軸とした反応開発及び全合成研究を展開している。その中で、マロツシニンのような糖及びフェノール構造を有するエラジタンニンの合成を達成した [1]。また、*p*-メチルベンジル（MBn）基のアルコール保護基としての有用性をベンジル系保護基との外しわけによって実証した [2]。さらに、グルコースのアノマー置換基ではなく、2 位に置換したプロパルギル基の活性化を拠点とした新規グリコシル化反応を開発した [3]。本講演では、これらの詳細を発表する。



1) (a) *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2077–2085. (b) *Chem. Eur. J.,* **2020**, *26,* 16408–16421. (c) *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 3991–3994. (d) *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 6729–6733. 2) (a) *Org. Lett.,* **2019**, *21*, 6638–6642. (b) *Chem. Lett.,* **2020**, *49,* 1034–1037. 3) *Synlett*, **2021**, *32*, 817–821.

熱力学および速度論を基点とした蛋白質を制御する低分子リガンドの開発

（東大医科研 [1]・医薬基盤研 [2]）〇長門石 曉 [1,2]

Development of small-molecule ligands to regulate proteins based on thermodynamics and kinetics

([1]*The Institute of Medical Science, The University of Tokyo*, [2]*National Institute of Biomedical Innovation*) 〇Satoru Nagatoishi [1,2]

The design of small-molecule compounds that can specifically regulate the function of target proteins still holds great promise in the development of life sciences and medical applications. Thermodynamic and kinetic analyses are effective analytical methods that can describe specific physicochemical features of the interactions of biological macromolecules. I hypothesized that we could utilize these physicochemical methods to obtain small-molecule compounds with novel control mechanisms by selecting the quality of the binding. To test this hypothesis, I attempted to search for and identify small-molecule ligands that can precisely regulate the function of target proteins by physicochemical analysis. As a result, we succeeded in obtaining promising small-molecule ligands that inhibit the function of the target protein in cells and a mouse model, even though the compounds do not have high binding activity.

Keywords : Small molecule screening; Thermodynamics; Kinetics; Drug discovery; Protein regulation

標的蛋白質の機能を特異的に制御できる低分子化合物の設計は、ライフサイエンスの発展や医療応用の分野において、いまだ大きな期待が寄せられている。熱力学や速度論解析は、生体高分子の相互作用に関する精密な物理化学的特徴を記述できる有効な分析手法である。この物理化学的手法を活用して、結合の質でセレクションを行うことにより、新規な制御メカニズムを有する低分子化合物を取得することができないかと考えた。この仮説を検証するために、本研究では標的蛋白質の機能を特異的に制御できる低分子リガンドを物理化学分析より探索・同定することを試みた。その結果、決して高い結合活性ではない低分子化合物でも、細胞内、およびモデルマウスにおいて標的蛋白質の機能を阻害する有望な低分子リガンドを取得することに成功した。

主な業績

1) A. Senoo, et al., *Commun. Biol.* **2021**, 4, 1041.
2) C. Yoshimura, et al., *J. Med. Chem.* **2021**, 64, 2669-2677.
3) K. Yoshida, et al., *Biochemistry* **2019**, 58, 504-508.
4) S. Nagatoishi, et al., *Yakugaku Zasshi* **2018**, 138, 1033-1041.
5) S. Tashiro, et al., *ACS Chem. Biol.* **2018**, 13, 2783-2793.
6) A. Senoo, et al., *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5350-5353.
7) K. Nakano, et al., *Sci. Rep.* **2015**, 5, 15337.

機能性 DNA に基づく増殖因子ミメティクスの開発とケミカルツール応用

（東大院工）植木 亮介

Development of oligonucleotide-based mimetics of growth factors and their application as chemical tools (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) Ryosuke Ueki

Among the many biomolecules, protein is perceived as a central player in the living system that features various functional and structural features. Therefore, designing functional surrogates for bioactive proteins is an important challenge in the field of chemistry. In this presentation, the development and application of growth factor mimetics based on DNA aptamers, which are functional nucleic acids with target molecule recognition ability, will be discussed.

Keywords： Aptamers, Receptors, Agonists, Regenerative medicines

タンパク質は生命機能の中心的な役割を果たす分子であり、その構造、機能、活性を模倣・制御する分子のデザインは生体関連化学における重大課題の一つであり、様々なモダリティによる設計の試みがなされてきた。中でも、デオキシリボ核酸（DNA）は規則的な塩基対形成の法則に従った論理的設計が可能であるため、非常に魅力的なビルディングブロックとして認識されている。

発表者らは、固有の折りたたみ構造を形成して標的分子に高い特異的で結合する「DNA アプタマー」を用いて、細胞膜上の受容体の機能を制御する DNA の開発を進めてきた。特に、細胞の増殖や分化を制御する、「増殖因子」の受容体を標的として、増殖因子と同様に受容体活性化を誘起する、アゴニスト分子の設計・開発を進めている。これまでに、肝細胞増殖因子（HGF）や線維芽細胞増殖因子（FGF）の受容体を活性化する増殖因子ミメティクス分子を開発しており、iPS 細胞の培養やヒト正常細胞の増殖などへの応用を検討してきた。

また、DNA の programmability や化学合成への適合性を生かし、天然の増殖因子にはない新たな機能を発現させることにも挑戦してきた。増殖因子受容体の多くは、リガンドとの結合に伴い、細胞膜上で二量化することで活性化する。この点に着目し、増殖因子ミメティクスの二量化様式の制御や、外部刺激依存性の付与などのアプローチによって、人為的な受容体活性化・細胞内シグナル伝達の精密制御が可能になることを見出している。このような機能性 DNA は単に増殖因子のミメティクスとしての応用のみならず、受容体機能の更なる理解と人為的制御を志向したケミカルツールとしての応用可能性も秘めている。

本発表では、増殖因子ミメティクスの設計指針とその応用展開について、最近の成果を交えながら紹介したい。

1. M. Akiyama, R. Ueki*, M. Yanagawa, M. Abe, M. Hiroshima, Y. Sako, S. Sando**Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 22745.
2. A. Eguchi, A. Ueki, J. Hoshiyama, K. Kuwata, Y. Chikaoka, T. Kawamura, S. Nagatoishi, K. Tsumoto, R. Ueki*, S. Sando* *JACS Au*, **2021**, *1*, 578.
3. R. Ueki*, S. Hayashi, M. Tsunoda, M. Akiyama, H. Liu, T. Ueno, Y. Urano, S. Sando* *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 5969.
4. R. Ueki*, S. Uchida, N. Kanda, N. Yamada, A. Ueki, M. Akiyama, K. Toh, H. Cabral, S. Sando* *Sci. Adv.*, **2020**, *6*, eaay2801.
5. R. Ueki*, S. Atsuta, A. Ueki, J. Hoshiyama, J. Li, Y. Hayashi, S. Sando* *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 2672.
6. R. Ueki*, S.Atsuta, A. Ueki, S. Sando* *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6554.
7. R. Ueki, A. Ueki, N. Kanda, S. Sando* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 579.
8. R. Ueki, S. Sando* *Chem. Commun.*, **2014**, 13131.

[B101-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Asako Yamayoshi, Yoshinori Takashima

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 6:50 PM B101 (Online Meeting)

[B101-1vn-01] Development of External Stimuli-responsive Dynamic Molecular Materials with Optical and Mechanical Functions

○Yuna Kim[1] (1. Hokkaido University)

4:10 PM - 4:40 PM

[B101-1vn-02] Boron-Based Monomer Design for Overcoming the Synthetic Limitations in Chain-Growth Polymerization

○Tsuyoshi Nishikawa[1] (1. Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ.)

4:40 PM - 5:10 PM

[B101-1vn-03] Development of π-Electron Molecular Architectures Based on a Novel Catalyst-Free Click Reaction

○Atsuro TAKAI[1] (1. National Institute for Materials Science (NIMS))

5:10 PM - 5:40 PM

[B101-1vn-04] Chemical Studies on the Structure and Function of Cancer- and Immunity-related Proteins

○Rui Kamada[1] (1. Hokkaido University)

5:50 PM - 6:20 PM

[B101-1vn-05] Development of dynamic bionanostructures based on peptides

○Hiroshi Inaba[1] (1. Tottori University)

6:20 PM - 6:50 PM

Development of External Stimuli-responsive Dynamic Molecular Materials with Optical and Mechanical Functions

(*RIES, Hokkaido University*) ○Yuna Kim

Keywords: Chromic Molecules, Dynamic Molecular Materials, External Stimuli-responsive

The development of chromic molecular systems whose optical properties change in response to external stimuli such as light, heat, electricity, and pressure has been a core issue in the field of information transmission and display, as well as in the construction of molecular systems that imitate the structure and function of living organisms. While research has been conducted on the creation of light-driven artificial molecular motors and multiple response-multiple output systems, major challenges are still ahead regarding control over dynamic and autonomous functions. In this presentation, the focus is on the dynamic functional molecular systems as well as their triggering processes. Responsive behavior will be illustrated based on a new chromic molecular system with a highly functional response system or additional functions by appropriate molecular design. The flexible controllability of their optical and dynamic functions will be introduced such as chiral molecular switches with photoresponsive mechanical functions, molecules that can activate photopolymerizability by mechanical stimulation, and multi-functional electrochromic molecules.

ホウ素を鍵とした連鎖重合モノマーの分子設計が拓く革新的高分子合成

（京大院工）〇西川 剛

Boron-Based Monomer Design for Overcoming the Synthetic Limitations in Chain-Growth Polymerization (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) 〇Tsuyoshi Nishikawa

Vinyl polymers are typically synthesized through chain-growth polymerization of corresponding vinyl compounds. The side chain structure critically affects the polymerization ability, and it limits the accessible polymers in conventional polymer synthesis. This presentation deals with the boron-based approach for overcoming such synthetic limitation. Alkenyl boronates exhibited high radical (co)polymerization ability, affording the vinyl polymer bearing boron attaching to main chain. The C-B bond cleaving side-chain replacement in post polymerization transformation gave the conventionally inaccessible polymers such as poly(α-methyl vinyl alcohol)s and poly(vinyl alcohol-*co*-styrene)s. Furthermore, lewis acidity on polymer main chain effectively activated the neighboring monomer unit, resulting in the development of polymer catalyst based on the cooperation of side chains. These results suggest that utilization of boron can open a new avenue in chain-growth polymerization chemistry.
Keywords : Boron; Radical polymerization; Controlled Polymerization; Polymer Reaction

特定のビニル化合物は自身をモノマーとする連鎖重合により、対応する繰り返し構造を有するビニルポリマーを与える。連鎖重合の可否はビニル基に結合した元素・官能基に強く依存するため、合成可能なポリマー構造は大きく制限されてきた[1)]。演者らはホウ素化合物の活用が連鎖重合化学・高分子合成化学を大きく変革しうると考え、含ホウ素モノマーの分子設計に着目した研究を展開してきた。その結果、ホウ素の特異な元素特性を活用する連鎖重合・高分子反応により従来法では合成困難なポリマーが得られることを明らかにしたほか、含ホウ素ポリマーの構造的特徴を鍵とする新たな高分子機能を見出した。以下にその詳細を示す。

1. アルケニルボロン酸エステル (ALBE)をモノマーとするラジカル重合

ホウ素がビニル基に結合した構造を有するイソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin)がラジカル重合可能であり、ホウ素が主鎖に直結したこれまでにない構造を有するビニルポリマーを与えることを見出した (図 1)。加えて、IPBpin は様々な汎用モノマーとのラジカル重合が可能であるほか、可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT)による重合制御が可能であった。IPBpin が高い重合性を有する要因について DFT 計算を用いて調

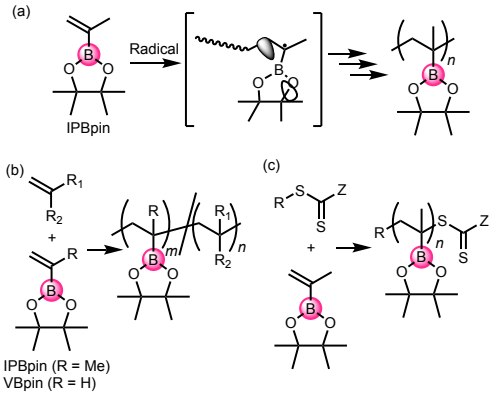


図 1 ALBE 類をモノマーとするラジカル重合

べたところ、ホウ素の元素特性を反映した成長ラジカル種の適度な安定化が重要であることが分かった。また、α位メチル基の存在しないビニルボロン酸ピナコールエステル (VBpin)もラジカル共重合モノマーとして利用可能であった。

2. 炭素-ホウ素結合切断による側鎖置換を鍵とした重合後変換

ALBE 類のラジカル重合によって得られるポリマーはホウ素が主鎖に直接結合した構造を有している。この構造的特徴を活用し、重合後変換においてホウ素を他の元素へと置き換える側鎖置換型高分子反応を行なったところ、反応は定量的に進行し、ポリ(α-メチルビニルアルコール)やビニルアルコール-スチレン共重合体など、対応するモノマーの(共)重合性が低いために従来法では合成困難であったポリマーが得られた (図 2)。また、RAFT 重合により合成された ALBE ポリマーは、ホウ素側鎖の環境の差異を利用することで末端と繰り返し構造の独立変換が可能であり、末端官能性ポリマーにおける繰り返し構造の自在設計に寄与できることが分かった。

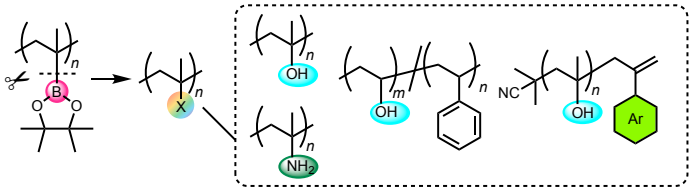


図 2 炭素-ホウ素結合切断による側鎖置換型高分子反応

3. 主鎖直結ホウ素のルイス酸性に基づく側鎖協働型触媒機能

ALBE 類と無水マレイン酸 (MAH)のラジカル共重合を行なったところ、得られたポリマー中の MAH ユニットが通常と比べて高い反応性を有し、弱い求核剤 (水、アルコール、カルボン酸等)により可逆的に開環する挙動が見られた。種々の対照実験により、ALBE ユニットの主鎖に直結したホウ素のルイス酸性によって隣接する MAH ユニットが活性化されていることが分かった。この現象に基づき、当該高分子をカルボン酸とアルコールの直接エステル化における触媒として用いた (図 3)。その結果、当該高分子の存在によりエステル化収率が大きく向上し、ホウ素ユニットと隣接ユニットが協働する形で触媒として機能することが明らかになった。

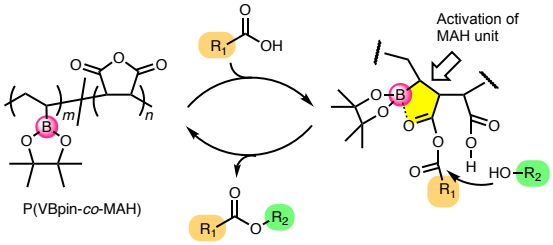


図 3 ユニット間相互作用による高分子触媒機能

1) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 411.
2) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12435.
3) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 788.
4) Kanazawa, T.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Polym. J.* **2021**, *53*, 1167.
5) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7410.

新しい無触媒クリック反応に基づくπ電子系材料の構築と機能開拓

（物質・材料研究機構　分子機能化学グループ）○高井 淳朗

Development of π-Electron Molecular Architectures Based on a Novel Catalyst-Free Click Reaction

(*Molecular Design and Function Group, NIMS*) ○Atsuro Takai

π-Conjugated compounds are one of the most significant functional materials in organic electronic and optical devices. However, the development of π-electronic molecular materials often involves enormous difficulties in the multistep syntheses and purification processes to remove byproducts, impurities, and metal catalysts. In light of these remaining difficulties, we have recently been focusing on a catalyst-free quantitative reaction, the so called click reaction, of ethynyl or vinyl groups appended to electron-accepting π-conjugated molecules with various amines (**Fig.1**). In this presentation, I will show facile and atom-economical methods to prepare unique π-electronic molecular materials, such as near-IR absorption/emission dyes and inorganic substrates functionalized with π-systems, based on the novel click reaction.[1–4]

Keywords: π-Electron Molecular Architectures; Catalyst-Free Click Reaction; Electron Donor-Acceptor; Hydroamination; Molecular Assemblies

π共役分子の優れた電子的および光学的特性を活かしたπ電子系材料は、有機エレクトロニクスをはじめとする有機材料開発において中心を担う材料群の一つである。しかし、π電子系材料の所望の物性を引き出すためには、π骨格の拡張や集積状態の制御に必要な合成上の煩雑さが伴う。また、多くの場合、大量の有機溶媒の使用や低い原子効率反応など環境負荷の大きなプロセスを伴うといった問題もある。

我々は、近年、電子受容性π共役分子に直結した不飽和炭化水素（アルキンおよびアルケン）と汎用的なアミン類が、温和な条件下、無触媒で 100%に近い効率で反応する**新しい無触媒クリック反応**を見出した（**Fig.1**）。本発表では、この独自のπ共役分子の化学修飾反応に基づく様々なπ電子系材料、特に①近赤外吸収・発光材料、②酸塩基応答性を示す発光材料、③Si/SiO_2基板上へπ共役分子を高密度修飾した有機–無機ハイブリッド材料の創成と、その展望を示す。

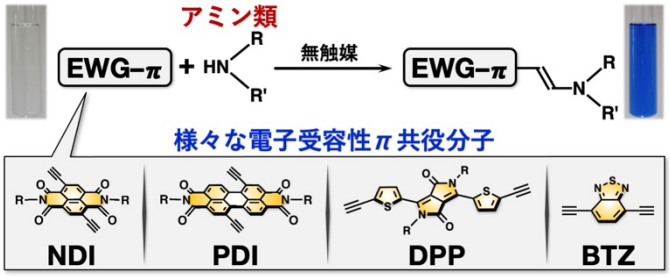


Fig.1 電子受容性π共役分子とアミンのクリック反応（写真：NDI の反応前後での色変化）

① 可視～近赤外吸収・発光を示すπ電子系分子材料のワンステップ合成 [1,2]

リレンジイミド（NDI・PDI）、ジケトピロロピロール（DPP）、ベンゾチアジアゾール（BTZ）といった様々な電子受容性π共役分子に導入したエチニル基（–C≡CH）がアミンと高効率で反応することがわかった（**Fig.1**）。π共役分子と脂肪族アミンとの

反応速度定数は、π共役分子の LUMO 準位およびエチニル末端プロトンの NMR ケミカルシフト値と良い相関を示した。生成物のアミン付加体は、電子ドナー部位（アミノ基）とアクセプター部位（電子受容性π骨格）を有するため、大きな分子内電荷移動吸収帯を示した。特に、PDI のジブチルアミン二付加体は、近赤外領域の吸収（λ_{max} = 799 nm）および発光（λ_{max} = 860 nm）を示すことがわかった。

② アミン類をリンカーとするπ共役分子ポリマーおよび酸塩基応答性発光材料の創成 [3]

エチニル基だけではなく、ビニル基（–CH=CH_2）を直結した NDI や PDI も、温和な条件下、様々なアミンと定量的にヒドロアミノ化反応が進行することがわかった。ビニル基を２つ導入したπ共役分子とジアミンを反応させると、NDI を主鎖に含むオリゴマーおよびポリマーが得られた。また、反応で得られた PDI のアミン二付加体にトリフルオロ酢酸を添加すると、著しく蛍光強度が増大した（量子収率 1.8%から 69%）。これは、アミン部位のプロトン化により分子内光誘起電子移動プロセスが抑制されたためと考えられる。この蛍光強度の劇的な変化は、酸/塩基の添加により可逆的に制御できることがわかった（**Fig.2**）。

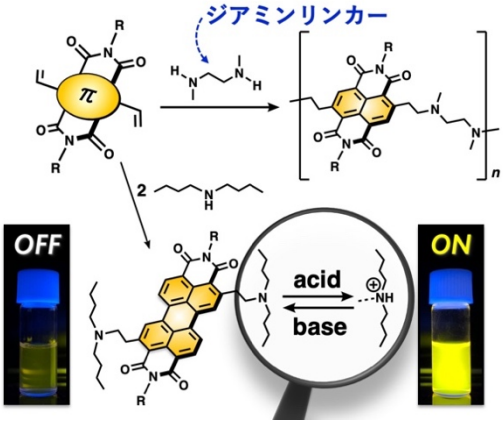


Fig.2 ビニル基を直結したπ共役分子とアミンの無触媒クリック反応

③ Si/SiO_2 基板上でのπ共役分子の高密度修飾 [4]

Si/SiO_2 基板上で自己集積化単分子膜（SAM）を形成するシランカップリング剤（3-aminopropyltrimethoxysilane）と NDI との無触媒クリック反応により、基板表面に NDI を化学修飾する方法を確立した。X 線光電子分光および X 線反射率測定から、六方最密充填構造の 60%以上に相当する密度で NDI が被覆でき、あらかじめ溶液中で NDI とシランカップリング剤を反応させ、その後 SAM を形成させる従来法よりも高密度で NDI を表面修飾できることがわかった（**Fig.3**）。また、同様の *in situ* クリック反応を行えば、シリカゲル粒子や他の金属酸化物など様々な無機材料表面をπ共役分子で被覆した有機−無機ハイブリッド材料を得られることもわかった。

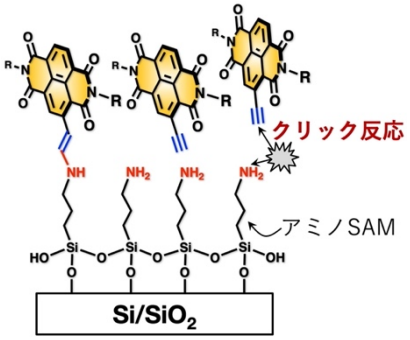


Fig.3 Si/SiO_2 基板表面へのπ共役分子の修飾

[1] A. Takai*, M. Takeuchi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 44. **(Selected Papers)**
[2] M. Tan, R. Chrostowski, H. Sanematsu, M. Takeuchi*, A. Takai*, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 918.
[3] H. Sanematsu, Y. Matsushita, M. Takeuchi*, A. Takai*, *Chem.–Eur. J.* **2021**, *27*, 934. **(Hot Paper)**
[4] K. Nakano, H. Sanematsu, Y. Kaji, A. Takai*, K. Tajima*, *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 15931.

がんおよび免疫制御関連タンパク質の構造と機能に関する化学的研究

（北大院理）〇鎌田 瑠泉
Chemical Studies on the Structure and Function of Cancer- and Immunity-related Proteins
(*Department of Chemistry*、 *Faculty of Science*、 *Hokkaido University*) 〇Rui Kamada

Cells respond to various stimuli via the quantitative and qualitative regulation of proteins involved in signaling pathways and the regulation of the balance among regulatory proteins. Dysfunction of the regulatory mechanisms of the signaling pathway leads to a variety of severe diseases such as cancer and immune disorders. In this study, we report the regulatory mechanisms of structure and function of cancer- and immunology-related proteins, including tumor suppressor protein p53 and p53-inducible Ser/Thr phosphatase PPM1D.
Keywords :Inhibitor, Tumor Suppressor Protein, Epigenetics, Cell Differentiation, Phosphatase

生命現象は様々な機能を有する多数の分子が構成する複雑なシグナルネットワークにより成り立っており、細胞はシグナル経路に関わるタンパク質の量的・質的な制御、および制御因子間のバランスの調節により、多様な刺激に応答している。その制御機構の破綻は、がんや免疫疾患など多くの疾患の原因となる。本研究では、化学的な観点から解明した、がんおよび免疫制御関連タンパク質の構造と機能の制御機構について紹介する。

1. がん抑制タンパク質 p53 の四量体形成-機能相関解析に基づく p53 不活性化機構の解明

がん抑制タンパク質 p53 の遺伝子変異はヒト悪性腫瘍で最も多く認められる異常であり、がん治療研究の最も重要なターゲットである。p53 のホモ四量体形成はその機能発現に必須である。細胞内における p53 の四量体構造安定性と機能制御について理解するため、化学的・生物物理学的手法を用いた定量的解析を実施した。化学合成した変異型 p53 ペプチドを用いた p53 の四量体構造と機能の網羅的・定量的な解析をもとに、四量体構造の熱力学的安定性が大きく低下している疎水性コアを形成するアミノ酸残基の変異体だけでなく、不安定化効果の比較的小さな変異体においても、細胞の核内では四量体濃度が著しく低下していることを明らかとした。この構造・機能の詳細な解析より、p53 の機能不全を引き起こす四量体構造の不安定化の閾値は非常に低いことが明らかとなった。[1] さらには、p53 の四量体構造-機能相関解析に基づき、細胞内における変異型 p53 の機能修復および p53 の一過的阻害剤開発にも成功した（図１）。[2]

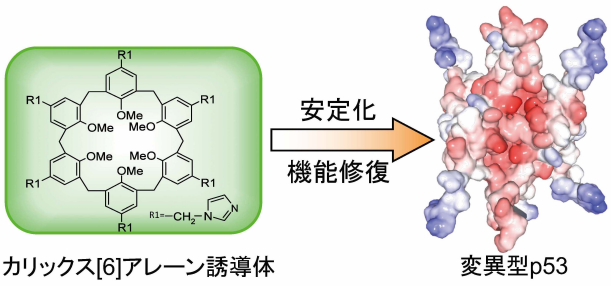


図１　四量体構造安定化による機能修復

2. 自然免疫におけるエピジェネティックメモリーと転写制御機構の解明

真核生物の遺伝子発現は、ヒストン修飾、DNA のメチル化等の化学修飾（エピジェネティック修飾）により制御を受けている。この制御機構の破綻はがん・免疫疾患・生活習慣病など、様々な疾患に関与していることから、エピジェネティック修飾による遺伝子発現制御機構の解明はそれら疾患発症メカニズムの解明や治療法の開発にとって極めて重要である。細胞は、インターフェロン（IFN）に応答して 1,000 以上もの遺伝子の発現を誘導し、病原体やウイルスから生体を防御している。今回、細胞には以前の IFN 刺激を記憶し、２回目に刺激を受けた際に特定の遺伝子発現のみを素早く誘導する「IFN メモリー」と呼ばれる現象が存在することを発見した（図２）。この IFN メモリーは、細胞のウイルス感染に対する防御反応を増強させ、自然免疫応答において”記憶”が反映されるという極めて画期的な発見である。[3]

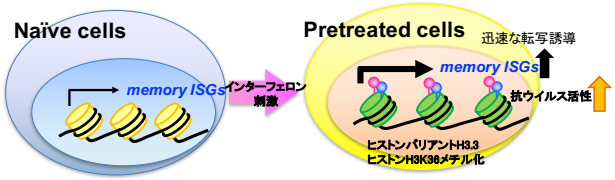


図２　自然免疫応答における転写記憶

3. 自然免疫細胞における PPM1D ホスファターゼの機能制御機構解明

p53 誘導性ホスファターゼ PPM1D は免疫応答、代謝制御などさまざまな細胞応答を制御しているタンパク質である。これまで、PPM1D の過剰発現による細胞がん化機構の解明研究を展開しており [4]、PPM1D 特異的阻害剤である SL-176 の開発に成功した（図３）。SL-176 は極めて強力な PPM1D 阻害活性を有し、PPM1D 過剰発現が見られるがん細胞特異的な細胞増殖抑制効果を示ことから、抗がん剤開発のリード化合物として極めて有用である。さらには、新規蛍光プローブ TAP-4PH を用いた迅速かつ簡便な細胞の分化状態解析法の開発に成功しており、好中球分化および好中球の機能制御における PPM1D の機能を明らかにしている。[5,6] さらには、がんの病態で活性化する好中球免疫抑制細胞への分極化や、脂肪細胞の分化を制御するという PPM1D の新規機能を報告している。[7] 本研究により、新たながん治療法、免疫疾患療法への展開が大いに期待される。

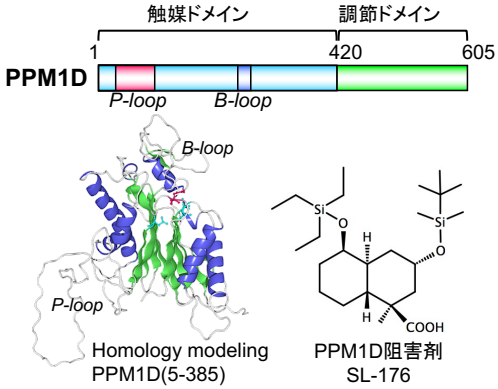


図３　PPM1D の立体構造と主要な機能

1) R. Kamada, T. Nomura, C.W. Anderson, K. Sakaguchi, *J. Biol. Chem.* **2011**, 286, 252-258.　2) R. Kamada, W. Yoshino, T. Nomura, Y. Chuman, T. Imagawa, T. Suzuki, K. Sakaguchi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 4412-4415.　3) R. Kamada, W. Yang, Y. Zhang, M.C. Patel, Y. Yang, R. Ouda, A. Dey, Y. Wakabayashi, K. Sakaguchi, T. Fujita, T. Tamura, J. Zhu, K. Ozato, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, 115, E9162-E9171.　4) Y. Kozakai, R. Kamada, J. Furuta, Y. Kiyota, Y. Chuman, K. Sakaguchi, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31993.　5) R. Kamada, F. Tano, F. Kudoh, N. Kimura, Y. Chuman, A. Osawa, K. Namba, K. Tanino, K. Sakaguchi, *PLoS One* **2016**, 11, e0160625.　6) R. Kamada, F. Kudoh, F. Yoshimura, K. Tanino, K. Sakaguchi, *J. Biochem.* **2017**, 162, 303-308.　7) R. Kamada, N. Kimura, F. Yoshimura, K. Tanino, K. Sakaguchi, *PLoS One* **2019**, 14, e0212682

Development of Dynamic Bionanostructures Based on Peptides

(*Graduate School of Engineering, Tottori University*) ○Hiroshi Inaba

Keywords: Microtubules; Tau-derived Peptide; Encapsulation; Peptide Nanofiber; Propulsion

Peptides are useful building blocks for the development of nanostructures that mimic, control, and transcend naturally occurring biological supramolecules because of the target recognition and self-assembly capability by rational design.[1] We developed and controlled the dynamic functions of bionanostructures based on peptide chemistry. Firstly, a peptide that binds to the inner surface of microtubules was constructed to encapsulate nanostructures into microtubules. Secondly, propulsion systems driven by light-induced peptide nanofiber growth were developed.

1. Modulation of microtubules by molecular encapsulation using a Tau-derived peptide

Microtubules are hollow cytoskeletons (15 nm inner diameter) composed of tubulin proteins. By combining with motor proteins, microtubules are utilized as components of dynamic materials such as active matters. Although the functionalization of the "outer" surface of microtubules has been established, the "inner" space has not been focused and there was no method to introduce molecules inside microtubules. We developed a Tau-derived peptide (TP) from a Tau protein as a binding motif to the inner surface of microtubules (Fig. 1a).[2] By using TP, various nanostructures were introduced inside microtubules to modulate their structures and functions (Fig. 1b).[3] We found that GFP can be encapsulated to microtubules by linking TPs and that the GFP-encapsulated microtubules showed increased length, rigidity, stability, and velocity.[4] Also, we succeeded in constructing "magnetic microtubules" that aligned in response to weak magnetic fields with increased velocity by the formation of magnetic CoPt nanoparticles inside microtubules using TP.[5] In addition, TP-based cyclic peptides were shown to stabilize the microtubule structures by stronger binding to microtubules than TP.[6] We also discovered that TP binds to microtubules in living cells.[7] Through these researches, we developed new design

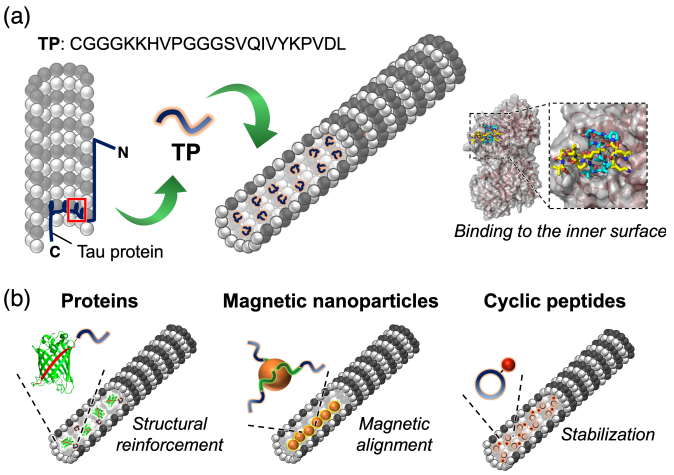


Fig. 1. (a) Tau-derived peptide (TP). (b) Encapsulation of nanomaterials inside microtubules by using TP

guidelines for modulation of microtubules from their inside by using TP. In the future, we expect the development of microtubule-based materials such as nanodevices and molecular robots, as well as cell manipulation by controlling intracellular microtubules.

2. Development of propulsion systems driven by light-induced peptide nanofiber growth

Controlling the movement of micrometer-sized particles by light has attracted attention in the field of nanoscience. Inspired by bacteria that use actin filament formation for their intracellular movement, we developed propulsion systems driven by light-induced peptide nanofiber growth. UV light irradiation to the DNA-peptide conjugate which consists of a nanofiber-forming peptide and DNA connected by a photocleavage amino acid results in the release of the peptide and subsequent formation of nanofibers. By introducing the DNA-peptide conjugate into one side of phase-separated giant liposomes, UV light irradiation induced the local formation of nanofibers on the surface to promote the propulsion of the liposomes (Fig. 2a).[8] The directional propulsion of DNA microspheres (nucleospheres) composed of DNA three-way junctions was also achieved. In this system, the filled structures of nucleospheres were utilized to promote local nanofiber growth on the light-irradiated side, resulting in the propulsion with negative phototaxis (Fig. 2b).[9]

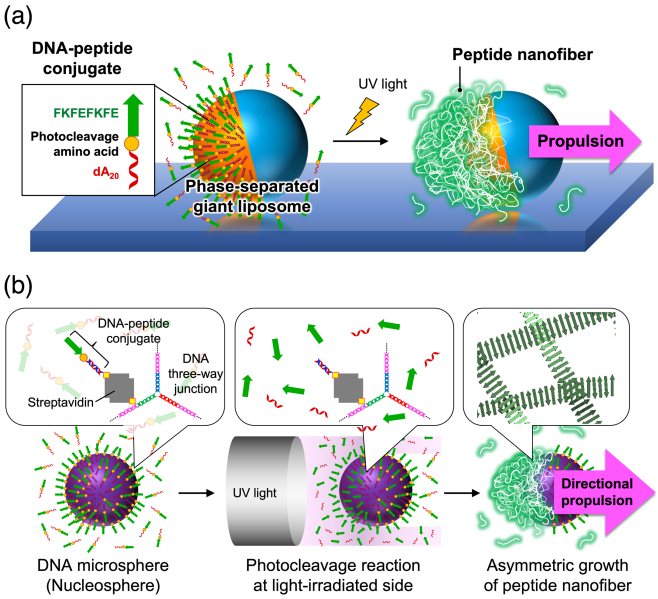


Fig. 2. Propulsion of (a) giant liposome and (b) nucleosphere by light-induced peptide nanofiber growth.

1) H. Inaba, K. Matsuura, *Chem. Rec.*, **2019**, *19*, 843. 2) H. Inaba, T. Yamamoto, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, K. Matsuura, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 14958. 3) H. Inaba, K. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 2100. 4) H. Inaba, T. Yamamoto, T. Iwasaki, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, K. Matsuura, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 9072. 5) H. Inaba, M. Yamada, M. R. Rashid, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, K. Matsuura, *Nano Lett.*, **2020**, *20*, 5251. 6) H. Inaba, M. Nagata, K. J. Miyake, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, K. Matsuura, *Polym. J.*, **2020**, *52*, 1143. 7) H. Inaba, T. Yamamoto, T. Iwasaki, A. M. R. Kabir, A. Kakugo, K. Sada, K. Matsuura, *ACS Omega*, **2019**, *4*, 11245. 8) H. Inaba, A. Uemura, K. Morishita, T. Kohiki, A. Shigenaga, A. Otaka, K. Matsuura, *Sci. Rep.*, **2018**, *8*, 6243. 9) H. Inaba, K. Hatta, K. Matsuura, *ACS Appl. Bio Mater.*, **2021**, *4*, 5425.

[B201-1vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Junichiro Yamaguchi, Takanori Suzuki

Wed. Mar 23, 2022 4:10 PM - 6:40 PM B201 (Online Meeting)

[B201-1vn-01] Elucidation of the Inherent Potential of Heavier Main Group Elements Based on the Creation of Unexplored Molecules

○Norihiro Tokitoh[1] (1. Kyoto University)

4:10 PM - 5:00 PM

[B201-1vn-02] Development of dynamic supramolecular assemblies composed of rigid cylindrical molecules

○Taisuke Matsuno[1] (1. The University of Tokyo)

5:00 PM - 5:30 PM

[B201-1vn-03] Control of Structures and Physical Properties of Highly Strained π-Electronic Systems

○Yusuke Ishigaki[1] (1. Faculty of Science, Hokkaido University)

5:40 PM - 6:10 PM

[B201-1vn-04] Studies on Catalytic C– H Functionalization Reactions and Their Enantiocontrol

○Tatsuhiko Yoshino[1] (1. Hokkaido University)

6:10 PM - 6:40 PM

未踏分子の創製に基づく高周期典型元素の特性解明

（京大化研）○時任 宣博

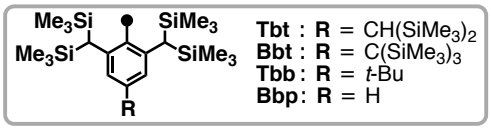
Elucidation of the Inherent Potential of Heavier Main Group Elements Based on the Creation of Unexplored Molecules

(*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Norihiro Tokitoh

The author has succeeded in synthesizing and isolating novel compounds consisting of elements in various groups and periods without limiting the elements to be studied. Systematic studies on their structures and properties resulted in the verification of the similarities and differences among main group elements. Further expansion to the construction of extended π-electron systems, transition metal complexes, and small molecule activation opening new areas including the development of new reactions will also be presented.

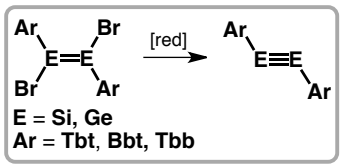
Keywords : Heavier Main Group Elements; Kinetic Stabilization; Multiple Bonds ;Extended π-Electron Systems; Small Molecule Activation

速度論的安定化の手法を活用した新規な含高周期典型元素化合物の創製研究において、様々な族・周期の元素を含む未踏分子化学種の合成・単離に成功し、その構造・物性の系統的研究から、元素特性の類似点、相違点の検証を行った。



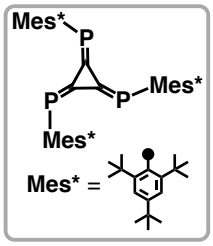
1. 高周期14族元素間多重結合の化学の新展開

有用な合成素子となりうるジメタレン類の特性を拡張すべく、多くの未踏化学種の前駆体としても有用な水素、ブロモ基、アルキニル基、メタロセニル基等を有する新規安定ジメタレン類の合成に成功した。ジブロモ体の還元反応では、初めての安定な炭素置換ジシリンおよびジゲルミンの合成・単離を達成し、その重い三重結合の極めて低いエネルギー準位のπ^*軌道に起因した特異な小分子活性化能を示した。



2. 高周期15族元素を含む新規交差共役π電子系の構築

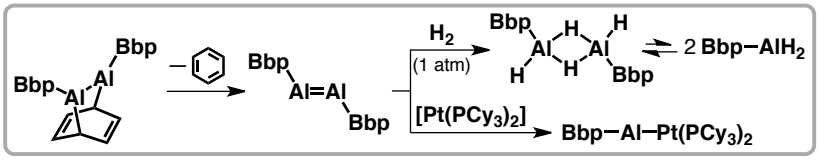
リンを含む新規交差共役π電子系であるトリホスファ[3]ラジアレンの合成・単離に成功し、その段階的な還元により対応するアニオンラジカルおよびジアニオン種をそれぞれ安定な結晶として単離した。重原子導入による効果に加え、交差共役π電子系の構築に基づく顕著な赤色シフトが確認され、高周期典型元素を含む二重結合のπ電子ユニットとしての基本的な機能・物性を解明した。



3. 低配位アルミニウム化学種の化学

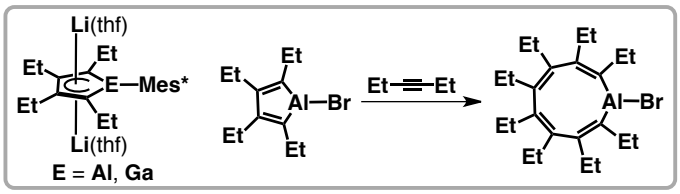
適切に設計・合成した前駆体からのベンゼンの脱離によりジアルメン（–Al=Al–）が溶液中で生成可能であることを見出した。発生したジアルメンは、エネルギー準位

の低いπ型のLUMOに起因する高いルイス酸性・高反応性をもち、常温・常圧で水素分子のH–H結合を切断・還元し、対応する有機アルミニウムヒドリド化合物を高収率で与えた。また、初めての一価二配位アルミニウム（アルミレン）－白金錯体の合成にも成功し、そのAl-Pt結合の明確な多重結合性を明らかにし、低配位13族化学種が遷移金属錯体配位子として活用可能であることも見出した。



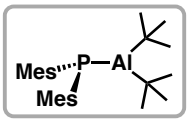
4. 13族元素を含む新規π電子系の化学

性質未解明の複素環であったアルモールおよびガロールを、ルイス塩基配位のない安定な化合物として合成・単離することに成功し、それらのジアニオンが芳香族性を発現することを見出した。1-ブロモアルモール類の合成にも成功し、Al上の求核置換反応による誘導化およびπ結合に親和性が高いソフトなルイス酸性を見出した。3-ヘキシンとの反応では、新規な含アルミニウム9員環であるアルモニンの骨格形成反応を発見する等、小分子活性化に対するアルモール類の有用性を実証した。



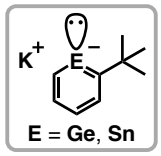
5. 高周期典型元素間の弱い化学結合による分子活性化

高周期典型元素間結合では、内殻電子間の反発により結合が伸長し軌道間相互作用が減少する。筆者は、第3周期元素であるアルミニウムとリンとの間に単結合を有するホスファニルアルマンがルイス酸/塩基の双方の機能をもつことを実験、理論の両面から明らかにし、この弱いP-Al結合がアルキン、アルケン等の小分子を活性化するだけでなく、その反応生成物もまた高い小分子活性化能を有していることを発見し、高周期典型元素間単結合を活用した分子変換に新たな方法論を提示した。



6. 立体保護を用いない安定な「重い芳香族化合物」の化学

立体保護基(Tbt)を導入したGeおよびSnを含むメタラベンゼン類のKC_8を用いた還元反応により、メタラベンゼン骨格が保持されたメタラベンゼニルカリウムを安定な化学種として合成・単離した。速度論的安定化を受けていない含高周期14族元素芳香族アニオン種の安定性には、二価化学種としての安定性が増大する高周期14族元素の特性と含高周期14族元素芳香族アニオン種としての芳香族安定化に加え、アニオン種としての電荷反発による自己多量化の抑制の効果が相乗的に反映されていることを明らかにした。この結果は、従来の高反応性化学種の化学に新たな安定化の概念を追加する重要な知見であり、重い芳香族アニオン種の一般的な合成に道を拓く成果である。



剛直な円筒状分子を用いた動的超分子会合体の開発

（東大院理 [1]）○松野 太輔 [1]

Development of Dynamic Supramolecular Assemblies Composed of Rigid Cylindrical Molecules

([1]*Department of Chemistry, The University of Tokyo*) ○Taisuke Matsuno[1]

Carbon nanotubes incorporate various guest molecules to form unique supramolecular complexes possessing intriguing properties. We have focused on rigid and π-rich cylindrical structures of carbon nanotubes and designed a series of cylindrical hydrocarbons. This presentation reports the construction of various supramolecular complexes composed of cylindrical hydrocarbons and guest molecules. The unique solid-state dynamics of these supramolecular complexes are enabled by ultralow friction between the curved-π interfaces.

Keywords ：Cylindrical molecules; Molecular bearings; Carbon nanotubes; Fullerenes; Solid-state dynamics

カーボンナノチューブはその中空の内部にゲスト分子を取り込むことで多様な超分子会合体を形成する．会合体は興味深い性質を示すが，カーボンナノチューブが一般に複雑な混合物であるため，化学構造に基づく緻密な議論には適さなかった．我々はカーボンナノチューブの「剛直でπ電子豊富な円筒」という構造に着目し，一義的化学構造を有する円筒状分子群を設計・合成してきた．本発表では，湾曲π共役面を活用した様々な超分子会合体の構築とその固体内での動的挙動について報告する．

1. 筒状分子の湾曲π共役面を活用した超分子化学の開拓

一義的化学構造を有する筒状芳香族分子は，多環式芳香族分子を環状に連結することで設計・合成した．円筒状分子内部の湾曲π共役面に囲まれた空間を活用することで，様々な超分子会合体を構築することができた (Figure 1)．約 1 nm の空孔を有する円筒状分子[4]シクロクリセニレン ([4]CC)[1] 及び [4]シクロアンタントレニレン ([4]CA)[2] は，フラーレン C_{60} と強固な 1:1 会合体を形成する [3]．この会合は二枚の湾曲π共役面の間に働く van der Waals 相互作用のみによるものであるにも関わらず，最も強固な部類となった．また[4]CC はボウル状芳香族分子コランニュレンを包接する．超分子化学における CH-π 水素結合の重要性を明確に示す結果であった [4]．また，ゲスト分子としてフラーレン二量体 C_{120} を含む二輪型会合体 [5] や，直径の異なる円筒状分子からなる二層ナノチューブ型の超分子など多様な会合体を登場させた [6]．

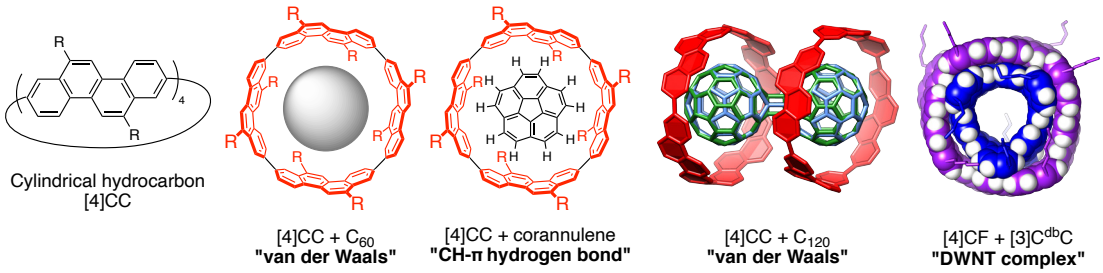


Figure 1. Supramolecular complexes composed of cylindrical hydrocarbon and guest molecules.

2.「分子ベアリング」の異常な固体内運動の発見

固体中の分子運動は周囲の分子との摩擦で著しく妨げられるのが常であり，その制御は一般に困難である．我々は円筒状分子を用いた超分子会合体が，固体内でのゲスト分子の滑らかな回転を実現する「分子ベアリング」となることを発見した (Figure 2)．すなわち「強い分子間相互作用」と「高い分子回転自由度」という一見して相矛盾する熱力学的・速度論的性質を併せ持つことを示したものである．例えば[4]CC と C_{60} からなる会合体中，C_{60} は 213 GHz という高速回転を示すことを見出した．この回転は異常な「固体内慣性回転」となっている [7]．さらに，直径縮小型筒状分子[3]$C^{db}C$ とアダマンタンからなる分子ベアリングでは二例目となる固体内慣性回転を実現し，内部回転子の回転周波数が 1 THz にも達することが示された [8]．一方，[4]CC とコランニュレンからなる「円筒とボウル」型会合体は，CH-π 水素結合の解離-再結合を繰り返すことで高速で単軸回転する分子ベアリングとなることを見出した [4]．さらに，ゲスト形状の変化により動的挙動を制御することにも成功している [9,10]．「隙間のない滑らかな境界面」を利用するという新しい動的固体の設計指針を見出したものと考えている．今後材料科学・固体物理の分野でのさらなる発展に繋がると期待している．

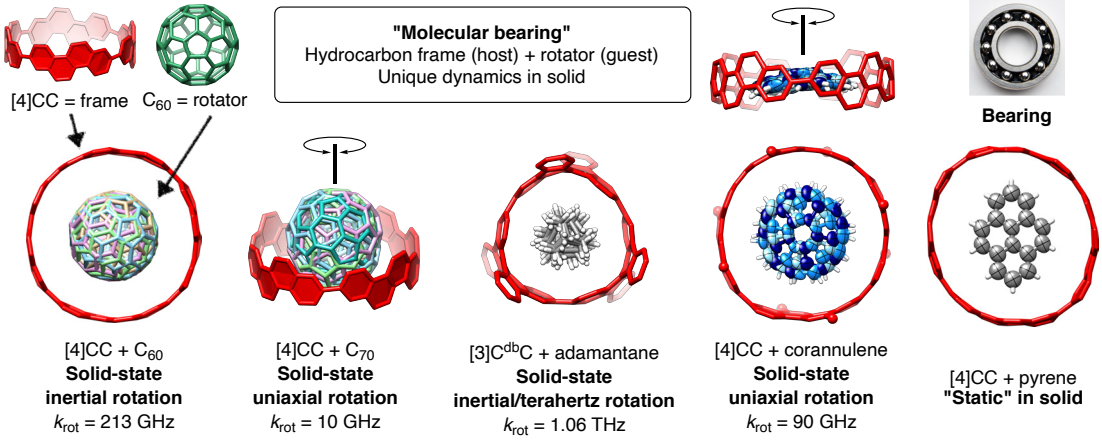


Figure 2. Molecular bearings composed of cylindrical hydrocarbon and guest rotators.

本研究は東京大学物理有機化学研究室で行われたものです．研究室主宰者である磯部寛之教授と共同研究者の皆様に心より感謝申し上げます．

1) S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492. 2) T. Matsuno, S. Kamata, S. Hitosugi, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179-3183. 3) T. Matsuno, S. Sato, R. Iizuka, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 909. 4) T. Matsuno, M. Fujita, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3779. 5) T. Matsuno, S. Sato, A. Yokoyama, S. Kamata, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15339-15343. 6) T. Matsuno, Y. Ohtomo, M. Someya, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1575. 7) T. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1907. 8) T. Matsuno, S. Terasaki, K. Kogashi, R. Katsuno, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5062. 9) T. Matsuno, Y. Nakai, Y. Maniwa, M. Someya, S. Sato, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 273-278. 10) T. Matsuno, K. Fukunaga, S. Sato, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12170-12174.

高歪π電子系化合物の構造制御と機能創出

（北大院理）○石垣 侑祐

Control of Structures and Physical Properties of Highly Strained π-Electronic Systems

(*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Yusuke Ishigaki

The carbon–carbon covalent bond is one of the most basic concept in organic chemistry. Bond length and bond angle among carbon atoms are nearly constant on the basis of the bond order and hybrid orbitals. On the other hand, highly strained compounds such as sterically congested and/or curved π-electronic systems have attracted much attention with regard to their characteristic features. Regarding the C–C single bond, whose standard length is 1.54 Å, several attempts have been made to elongate the C–C single bond to gain new insight into the chemical bond and understand what happens at the limit of a bond. In addition, while the standard C=C double bond prefers a planar geometry, overcrowded ethylenes (OCEs) with bulky substituents can adopt *syn*-, *anti*-folded and/or twisted forms due to the steric hindrance around the central C=C double bond. As a result, many OCEs can exhibit photo- and thermochromic behavior due to a change in structure upon exposure to external stimuli.

Herein, I focus on highly strained π-electronic systems, where control of structures and physical properties based on extremely elongated C–C single bonds and highly strained C=C double bonds was demonstrated. Thus, these strained compounds exhibiting unique response behavior could be promising candidates for the development of functional materials.

Keywords: Long Bond; Strained Bond; Isomerization; Redox Systems; Highly Strained Compounds

共有結合は有機分子の基礎となる概念であり，この共有結合の形成／切断を巧みに制御することで，優れた化学反応や機能性分子の開発がなされてきた。その共有結合の中でも，ほぼすべての有機分子がもつ炭素－炭素（C–C）結合に着目すると，その長さや原子同士がなす角度は，結合の次数及び混成軌道によって基本的に決まった値を示す。例えば，Csp^3–Csp^3 単結合の標準結合長は 1.54 Å であり，Csp^2=Csp^2 二重結合周囲の結合角は約 120 °であるため平面構造をとる。一方，高度に歪んだ化合物では標準的な値から変化することで，通常の分子ではもち得ない特異な構造及び機能が発現し得る。しかし，高歪化合物は一般に不安定で取り扱いにくいため，歪みをもちながらも安定な分子を創出することが重要である。そのような背景のもと，歪みと安定性の両立が可能な分子として，適度な剛直性を有する sp^2 炭素骨格を導入した π 電子系化合物をデザインし，構築してきた。これらの高歪 π 電子系化合物では，歪みによって複数の構造が安定に存在し得る。そのため，外部刺激による可逆な構造変化を利用することで，前例のない機能創出を達成したので本発表にて紹介する。

1. 可逆な伸長／収縮を示す柔軟な C–C 共有結合

これまでに外部刺激によって C–C 単結合の形成／切断を伴う応答性分子が多数報告されているものの，従来は結合が形成した状態と切断した状態の二状態のみが考えられてきた。これに対し，結合を極限までに伸長させた状態で発現し得る新たな性質

があると考え，伸長したC–C単結合をもつ化合物の創出を目指して研究に着手した。

実際に，独自の分子内コアーシェル戦略に基づき設計した分子において，1.8 Å を超える単結合が存在することを，初めて実験的に証明した[1]。さらに，シェルとして用いたジベンゾシクロヘプタトリエン骨格に含まれる *cis*-スチルベンユニットの二重結合が近接していることを利用して，分子内[2+2]光環化反応が進行することを見出した。これにより得られたかご型化合物では，中央の C–C 単結合が最大で 5%も収縮しており，ピラセン骨格を有する誘導体では，単結晶を保ったまま結合の伸縮挙動を観測することにも成功した。以上のように，共有結合の柔軟性を初めて発見し，構造変化に基づく酸化特性の劇的な変調も同時に達成した[2]。

2. 光熱異性化に基づく酸化特性スイッチング

C=C 二重結合の周囲に嵩高い置換基が導入された超混雑エチレン（OCE）類では，歪みによって複数の立体配置が安定に存在し得る。これにより，外部刺激により構造及び物性を制御可能なことから注目を集めてきたが，異性体間の定量的な相互変換は困難であった。これに対し，七員環構造を有する超混雑エチレンを新たに設計，合成することで，前例のない応答挙動の実現に成功した。すなわち，二種類の異性体 *anti*,*anti* (AA)体及び *syn*,*anti* (SA)体をそれぞれ単離し，光／熱によって一方的かつ定量的に異性体間の相互変換が可能なことを見出した。ここで，SA 体が AA 体より酸化されやすいことを利用して，SA 体のみの選択的酸化を実現した。本成果は，酸化特性の完全なオン／オフ制御を初めて達成した初めての例である[3]。

3. 熱平衡による閉殻／開殻構造制御

OCE 類の多くは，安定構造として folded 型構造をとるが，twisted 型構造をとる場合もある。従来は，三環式骨格を二つ連結する設計が求められていたのに対し，柔軟性を向上させるアプローチにより twisted 型構造の発現とその制御が可能と考え，テトラチエニルアントラキノジメタン誘導体を設計，合成した。検討の結果，メトキシフェニル体において，低温溶液中で folded 型構造をとる一方，室温以上で twisted 型ジラジカルの寄与が現れることを見出した。これにより，加熱／冷却による閉殻／開殻構造の制御が可能となり，分子構造変化に起因する酸化特性の制御を実現した[4]。

上記以外にも，高歪π電子系化合物に着目して研究を進め，分子構造を外部刺激により制御することで従来にない応答系構築に成功している[5–8]。それらについても併せて述べる予定である。

[1] **Y. Ishigaki**,* T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono, T. Suzuki,* *Chem* **2018**, *4*, 795–806.
[2] T. Shimajiri, T. Suzuki, **Y. Ishigaki**,* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22252–22257.
[3] **Y. Ishigaki**,* Y. Hayashi, T. Suzuki,* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293–18300.
[4] **Y. Ishigaki**,* T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki, T. Suzuki,* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6581–6584.
[5] **Y. Ishigaki**,* K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, T. Suzuki,* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1211–1217.
[6] **Y. Ishigaki**,* K. Sugawara, T. Tadokoro, Y. Hayashi, T. Harimoto, T. Suzuki,* *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7201–7214.
[7] **Y. Ishigaki**,* T. Harimoto, K. Sugawara, T. Suzuki,* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3306–3311.
[8] **Y. Ishigaki**,* T. Tadokoro, Y. Harabuchi, Y. Hayashi, S. Maeda,* T. Suzuki,* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, in press [DOI: 10.1246/bcsj.20210355].

Studies on Catalytic C–H Functionalization Reactions and Their Enantiocontrol

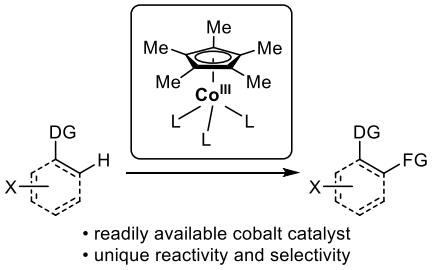
(*Faculty of Pharmaceutical Sciences and Global Station for Biosurfaces and Drug Discovery, Hokkaido University*) ○Tatsuhiko Yoshino

Keywords: C–H Activation; Asymmetric Catalysis; Cobalt; Rhodium; Ruthenium

Direct functionalization of inert C–H bonds using transition metal catalysts enables streamlined syntheses of valuable and complex organic molecules from readily available feedstocks. In this presentation, I would like to talk about our studies on Cp*Co(III)-catalyzed C–H functionalization reactions, enantioselective C–H functionalization using Rh(III) or Co(III) catalysts hybridized with chiral disulfonates or chiral carboxylic acids, and the development of chiral paddle-wheel diruthenium catalysts and their application for C–H amination reactions.

(1) Cp*Co(III)-catalyzed C–H Functionalization Reactions

Rhodium complexes bearing a pentamethylcyclopentadienyl ligand, Cp*Rh(III), have been widely used for C–H functionalization reactions since 2007. In 2013, we first reported that a Cp*Co(III) complex also catalyzes directing group-assisted C–H functionalization reactions.[1] After this discovery, we and other many research groups have developed various kinds of C–H functionalization reactions using Cp*Co(III) catalysts. Notably, Cp*Co(III) catalysts often exhibit distinctive reactivity and selectivity compared with Cp*Rh(III) catalysts due to the low electronegativity, small ionic radius, and hard nature of cobalt.[2]



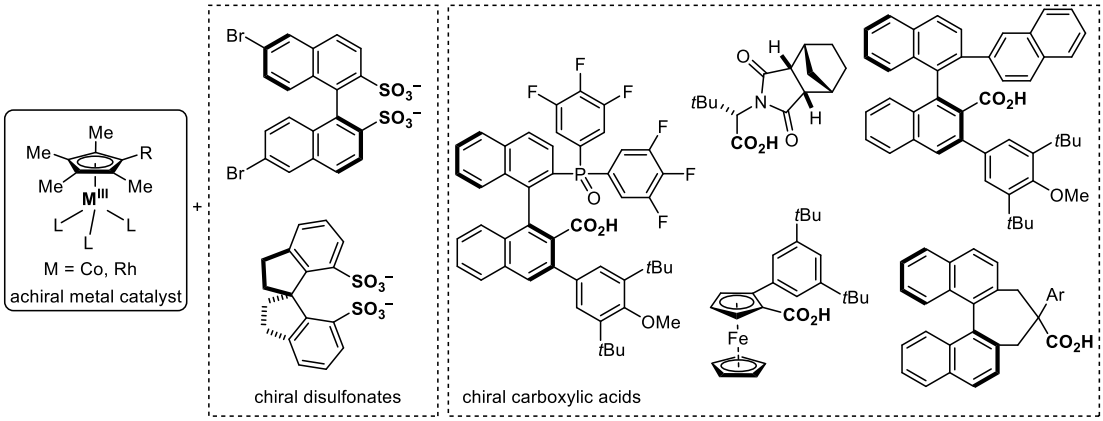
(2) Enantioselective C–H Functionalization Reactions Using Rh(III) or Co(III) Catalysts Hybridized with Chiral Disulfonates or Chiral Carboxylic Acids.

While Cp*M(III) (M = Co, Rh, Ir) complexes are highly reactive and versatile catalysts for C–H functionalization reactions, the presence of the auxiliary Cp* ligand impedes the use of standard chiral bidentate ligands for enantiocontrol of their catalytic processes. Although the introduction of well-designed chiral Cp^x ligands has successfully realized catalytic enantioselective C–H functionalization reactions, the design, synthesis, and derivatization of such elaborated chiral Cp^x ligands and their metal complexes are laborious work, and thus could be a major obstacle for further development of enantioselective C–H functionalization.

In 2018, we reported that the combination of a Cp*Rh(III) catalyst and a chiral anion, 1,1'-binaphthyl-2,2'-disulfonate (BINSate) or 1,1'-spirobiindane-7,7'-disulfonate (SPISate),

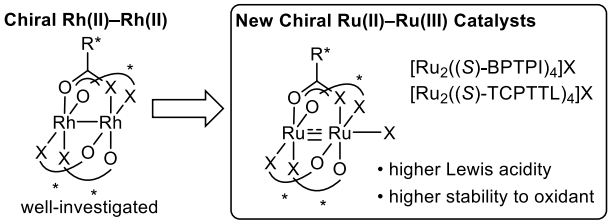
catalyzes enantioselective C–H alkylation of 2-phenylpyridines and 6-arylpurine derivatives with high selectivity.[3] The chiral anions might control the enantioselectivity via the formation of a chiral proton source in situ, although the mechanism is still unclear.

A C–H cleavage step under electrophilic metal catalysis often proceeds via a concerted metalation-deprotonation (CMD) mechanism assisted by a carboxylate base coordinating to a metal center, indicating that the introduction of a chiral carboxylic acid is a straightforward approach to realize selective activation of enantiotopic C–H bonds. Based on this notion, we developed a variety of new chiral carboxylic acids suitable for enantioselective C–H bond cleavage of various prochiral substrates.[4] The combination of these chiral acids with Rh(III) or Co(III) is an efficient catalytic system for enantioselective C(sp^2)–H functionalization as well as C(sp^3)–H functionalization.



(3) Chiral Paddle-Wheel Diruthenium Catalysts

Inspired by well-investigated chiral paddle-wheel dirhodium catalysts, we recently developed new chiral paddle-wheel diruthenium catalysts, which exhibit higher Lewis acidity and higher stability under oxidizing conditions than dirhodium catalysts probably due to the higher oxidation state of the dimetal center (Ru(II)–Ru(III)).[5] These ruthenium catalysts were applied to enantioselective intramolecular C–H amination reactions and other transformations.



1) Yoshino, T. Ikemoto, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207. 2) Yoshino, T.; Matsunaga, S. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1245. 3) Satake, S.; Kurihara, T.; Nishikawa, K.; Mochizuki, T.; Hatano, M.; Ishihara, K.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 585. 4) Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6455. 5) Miyazawa, T.; Suzuki, T.; Kumagai, Y.; Takizawa, K.; Kikuchi, T.; Kato, S.; Onoda, A.; Hayashi, T.; Kamei, Y.; Kamiyama, F.; Anada, M.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga S. *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 851.

[B101-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroaki Misawa, Hiroko Yamada

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B101 (Online Meeting)

[B101-2am-01] Development of New Strategies for Photoresponsive Soft Materials Based on the Molecular Assembly

○Takahiro Seki[1] (1. Nagoya Univ.)

9:00 AM - 9:50 AM

[B101-2am-02] Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Establishment of Sacrificial Bond Principle

○Jian Ping Gong[1] (1. Hokkaido University)

10:00 AM - 10:50 AM

[B101-2am-03] Development of pi-Stacked Supramolecular Assemblies with Diverse Topologies

○Shiki Yagai[1] (1. Chiba Univ.)

10:50 AM - 11:40 AM

Development of New Strategies for Photoresponsive Soft Materials Based on the Molecular Assembly

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)
Takahiro Seki
Keywords: Photoalignment; photo-triggered mass transport; azobenzene polymers

The cooperative interplay between soft materials and photon (light) emerges various fascinating dynamic functions. Representative processes are the photoalignment of liquid crystalline (LC) materials and light-driven motion inductions using azobenzene polymers [1,2].

Molecular orientation control is essential for drawing out the functions of various organic and polymer materials. The surface-mediated photoalignment of namatic LCs (NLCs) was first initiated by K. Ichimura et al. more than 30 years ago (in 1988) using an azobenzene (Az) monolayer, and has currently become a significant process as the alternative to rubbing in the fabrication of LC display devices [1]. The angular-selective photoreaction exerted by irradiation with linearly polarized light (LPL) leads to the molecular alignment induction. We have extended the LC photoalignment strategy to other directions such as application to polymers, mesostructured materials, polymer bushes and block copolymers. Further, the free surface-promoted photoalignment has also been demonstrated [1].

We have also recently shown that the free surface plays a significant role in the mass migration, which can be plausibly explained by the Marangoni effect [2]. The photo-triggered mass migration effectively takes place by patterned UV light irradiation onto a non-photoresponsive film whose surface is covered with an Az molecular layer. The Marangoni flow should be the major driving mechanism in the surface relief grating (SRG) formation. Many mechanisms have been proposed for such all optical (development-free) surface fabrication process. We propose here that such free-surface mediated process can be one of the key mechanisms in the SRG generation processes [2].

I would like to thank many colleagues and students, in particular Prof. S. Nagano (Rikkyo Univ.), Profs. Y. Takeoka (Nagoya Univ.) and M. Hara (Nagoya Univ.) for their strong support for the promotion of research projects.

[1] (Reviews) T. Seki, S. Nagano, M. Hara, *Polymer* **2013**, *54*, 6053; T. Seki, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 271; T. Seki, *Polym. J.* **2014**, *46*, 751; Seki. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, *4*, 7895; T. Seki, *Bull Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1026; S. Nagano, *Langmuir* **2019**, *35*, 5673; 関隆広, 分子配向制御, 化学の要点シリーズ 33, 共立出版 (2019).
[2] I. Kitamura, et al, *Sci. Rep.***2019**, *9*, 2556; I. Kitamura, et al., *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 12664 (2020); D. Zhang, D. Liu, T. Ubukata, T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Review) **2022**, doi:10.1246/bcsj.20210391.

犠牲結合原理の確立による多様な高靭性ソフトマテリアルの創出

（北大先端生命）龔 剣萍

Creation of Diverse Soft Materials with High Toughness by Sacrificial Bond Principle (*Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University), Jian Ping Gong*

In this lecture, we will review the strengthening and toughening of soft materials such as polymer gels and elastomers based on the molecular design concept of sacrificial bonds established by the author's group in recent years. Furthermore, we will demonstrate that this sacrificial bond principle can be extended to mesoscale and macroscale structures for developing various tough composite materials.

Keywords：*Soft Materials; Sacrificial Bonds; High Strength; High Toughness; Composite Materials*

今世紀の初めに、環動ゲルやダブルネットワーク（DN）ゲルなどが創製されたことを機に、世界的に高強度ソフトマテリアル研究が盛んに行われている。筆者らのグループはソフトマテリアルを高靭性化する犠牲結合原理を確立し、様々な可逆・不可逆な犠牲結合をゲルやエラストマーに導入することで、多様な高強度・高靭性ソフトマテリアルの創製に成功している。最近、この犠牲結合の概念をメゾスケールやマクロスケールに拡張し、より一般的なソフトマテリアルの強靭化原理の確立に取り組んでいる。本講演はその一部を紹介する。

「犠牲結合原理」とは、材料に壊れやすい結合があると、この結合が内部で広い範囲で壊れることによって、応力集中が避けられ、かつ沢山のエネルギーが散逸されるため、全体が強靭になることである[1,2]。この壊れやすい結合は犠牲結合という。この原理に基づき、材料に弱い結合や脆い構造を犠牲結合として意図的に導入することで、材料の靭性を増大させることができる。

犠牲結合原理を証明するために、筆者らはまずイオン結合に注目した[3-5]。正・負電荷のイオン性モノマーを化学量論比近く共重合した Polyampholyte(PA)を創製し、その強靭化を図った[3]。この場合、ゲルのバルク形状は化学架橋や物理的絡み合いで形成された高分子網目によって記憶され、イオン結合は犠牲結合として働くため、単一の高分子網目でも二種類の架橋構造（静的架橋と動的架橋）で高靭性化となる考えである。高濃度で合成した PA は、水中で安定なイオン結合を形成し、高靭性を示すゲルとなった。このゲルは引張試験において降伏現象やヒステリシス現象が観測され、イオン結合は犠牲結合として機能していることを示唆する。可逆的なイオン結合を持つ PA ゲルは、その犠牲結合としての効果により、ある種の工業用ゴム並みの高い引張破断応力（～4 MPa）および引裂エネルギー（～4,000 J/m^2）を示す。これらの値は、共有結合を犠牲結合とする DN ゲルと同等である。また、共有結合が犠牲結合とする DN ゲルと異なり、PA ゲルは破壊された犠牲結合が時間と共に自己回復するため、ゲルは繰り返し試験に対して、高い耐久性、自己回復能を示している。さらに、ゲルを切断後に断面を室温で接合させておくと、断面が自発的に接着するという自己修復能を示す[4]。最適な組成のゲルでは、その修復率は 99%にも及んだ。PA ゲルは「何度でも使える材料」として利用出来る。

筆者らは、さらに疎水性-親水性-疎水性という構造を有するトリブロックコポリマーを用いて、ダブルネットワーク物理ゲルを創製した[6]。トリブロックコポリマーは水中で両端の疎水性部位が「疎水性相互作用」により凝集し、物理ゲルを形成する。このゲルを基本骨格とし、その内部に第２成分である非架橋なポリアクリルアミドを導入した。トリブロックコポリマーの親水性部位とポリアクリルアミドが「水素結合」という比較的弱い結合を作り、トリブロックコポリマーとポリアクリルアミドからなる DN ゲルが形成される。本ゲルを構成する２つの物理結合を制御することによって、極めて高強度・高タフネスなハイドロゲルを得ることに成功している。具体的には、ゴムに匹敵する強さ（引張

破断応力 10 MPa（メガパスカル））とタフネス（引裂エネルギー2850 kJ/m2）、こんにゃくの 100 倍の硬さ（引張弾性率 14 MPa）などの優れた物性を示しました。また、このゲルの大きな特徴は、600%の破断歪まで応力が変形の大きさに比例して増大することである。このような大変形まで線形応答を維持する材料は極めてユニークである。

筆者らは、3000 層も積層した高分子二分子膜を一軸配向した状態で PAAm ゲルに導入ことに成功している[7-9]。この軟(PAAm 網目)・硬(二分子膜)積層構造を有するゲルは、亀裂の伝播に対して単独の PAAm ゲルより遥かに高い抵抗を示し、高い靭性を示す。これは、二分子膜構造が力学変形で壊れ、可逆的な犠牲結合として機能していることを示唆している。ゲルの高次構造が優れた創発機能を生み出す。一軸膨潤、数十倍も異なる弾性率の異方性、美しい構造色など、従来のアモルファス構造のゲルには無い機能を持つ。

筆者らはさらに硬い相と柔らかい相からなるメゾスケールの相分離構造を有する高分子ゲル[10]，低融点金属が骨格とするマクロな DN ゲル[11]などを創製し、これらの材料も硬い相分離相、金属骨格が先に壊れることによって靭性が大きく増大することを解明している。最近筆者らは「犠牲結合による強靭化原理」をソフト/ハード複合材料にも拡張した。高靭性ゲルやエラストマーをマトリックス相と、硬いガラス繊維や炭素繊維を骨格として複合させ、金属や繊維強化プラスチックなどの既存の高靭性材料を凌駕した超靭性「繊維強化ソフトマテリアル」の創製に成功している[12-14]。

これらの研究は，犠牲結合原理をナノスケールの分子構造からメゾスケールやマクロスケール構造に拡張でき、高靭性材料設計の普遍原理として応用できることを示す。

参考文献

1) Gong, J. P. *Soft Matter* 6, 2583 (2010).
2) Gong, J. P. *Science* 344, 161(2014).
3) Sun, T. L., Kurokawa, T., Kuroda, S., Ihsan, A. B. Akasaki, T., Sato, K., Haque, M. A., Nakajima, T., Gong, J. P. *Nature Mater.*, 12, 932 (2013).
4) Ihsan, A. B., Sun, T. L., Kurokawa, T., Karobi, S. N., Nakajima, T., Nonoyama, T., Roy, C. K., Luo, F., Gong, J. P. *Macromolecules*, 49, 4245(2016).
5) Luo, F., Sun, T. L., Nakajima, T., Kurokawa, T., Zhao, Y., Sato, K., Ihsan, A., B., Li, X. F., Guo, H. L., Gong, J. P. *Adv. Mater.* 27, 2722 (2015).
6) Zhang, H. J., Sun, T. L., Zhang, O. K., Nakajima, T., Nonoyama, T., Kurokawa, T., Ito, O., Ishitobi, H., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 28, 4884(2016).
7) Haque, M. A., Kamita, G., Kurokawa, T., Tsujii, K., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 22, 5110(2010).
8) Haque, M. A., Kurokawa, T., Kamita, G., Gong, J. P. *Macromolecules* 44, 8916 (2011).
9) Yue, Y. F., Kurokawa, T., Haque, M. A., Nakajima, T., Nonoyama, T., Li, X. F., Kajiwara, I., Gong, J. P. *Nature Commu.*, 5, 4659 (2014).
10) Sato, K., Nakajima, T., Hisamatsu, T., Nonoyama, T., Kurokawa, T., Gong, J. P. *Adv. Mater.*, 27, 6990(2015).
11) Takahashi, R.; Sun, T. L.; Saruwatari, Y.; Kurokawa, T.; King, D. R.;Gong, J. P.; *Adv. Mater.*, 30(16), 1706885 (2018).
12) King, D. R.; Sun, T. L.; Huang, Y.; Kurokawa, T.; Crosby, A. J.; Gong, J. P.; Mater. Horiz.,2, 584-591(2015)
13) Huang, Y.; King, D. R.; Sun, T. L.; Nonoyama, T.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P.; *Adv Func. Mater.*, 27, 1605350 (2017)
14) Cui, W.; King, D. R.; Huang, Y.; Chen, L.; Sun, T. L.; Guo, Y. Z.; Saruwatari, Y.; Hui, C. Y.; Kurokawa, Y.; Gong, J. P.; *Adv. Mater.*, 32(31), 1907180 (2020)

多様なトポロジーを有するπ積層型超分子集合体の開発

（千葉大院工）〇矢貝 史樹

Development of π-Stacked Supramolecular Assemblies with Diverse Topologies

(Graduate School of Engineering, Chiba University) 〇Shiki Yagai

For the development of innovative functional organic materials, not only innovative synthetic methodology but also innovative self-assembly strategy to precisely create desired materials is important. In this presentation, as an example of such a strategy, I will introduce the supramolecular polymerization that generates intrinsic curvature, which was successfully developed by our group. This supramolecular polymerization method has enabled the creation of a variety of nanoscale topologies (shapes), which have been shown to exhibit topology-dependent dynamic properties and functions.

Keywords :Supramolecular Polymers; Self-Assembly; Topology; π-Conjugated Systems; Nanostructures

超分子ポリマー（supramolecular polymer）は reversible polymer とも呼ばれ、超分子に特有の結合の可逆性を反映した高いリサイクル性・環境応答性を有しながらも高分子の性質も併せ持つ魅力的な材料である[1]。誕生当初（1990 年代）の超分子ポリマーは、超分子化学の根幹をなすホストゲストケミストリーの延長線上にあった。すなわち、ホスト分子とゲスト分子を柔軟なアルキル鎖で結ぶと、分子間相互作用によって非共有結合性の高分子鎖が形成される（Figure 1a）。一方、2000 年に入ると、機能性色素や低分子有機半導体等の会合による一次元ナノ構造も超分子ポリマーの範疇に含まれるようになる[1c]。これらの分子はπ-πスタッキング相互作用を駆動力として主鎖を形成する（Figure 1b）。分子間のπ-πスタッキングだけで溶液中で“ポリマー”と呼べるような長さまで重合させることは困難であるので、水素結合部位を導入して重合を促進する分子設計が用いられる。このような超分子ポリマーを本講演では「π積層型超分子ポリマー」と呼ぶ。主鎖そのものがπ共役系の積層に由来する何らかの機能、例えば励起エネルギー移動や電荷輸送、あるいは発光能を有することが最大の魅力である。また、従来の超分子ポリマーがヒモのように柔らかい構造であるのに対し、より剛直なナノ材料となる。硬さが生まれることで配向制御などが容易になる一方、その高次構造を操ることは困難となる。

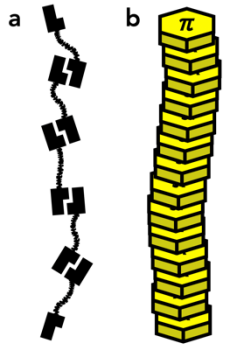


Figure 1

著者の研究グループは、水素結合や両親媒性とπ-πスタッキングの協奏/競争による機能性色素の自己集合/自己組織化制御[2]ならびに、自己組織化材料の有機薄膜太陽電池[3]やメカノ発光材料への応用[4]、さらに超階層性キラル超分子集合体の構築[5]等の検討を推進してきた。これらの基礎ならびに応用研究を進める中で、準安定集合状態や集合体の核の形成、シーディングによる集合体形成など、現

在の超分子ポリマー研究において重要となる概念に接し、学ぶことができた。

中でも重要な発見となったのは、バルビツール酸が水素結合により形成する“ロゼット”であった[6]。バルビツール酸を有するπ共役分子を用いて有機薄膜太陽電池を開発していたところ、π共役分子の置換基によって有機溶媒への溶解性が異常に高くなることを発見した。この現象を探っていくことで、バルビツール酸が水素結合により環状６量体（ロゼット）を形成することを見出した。そこで様々なバルビツール酸置換π共役分子合成し、πスタックが効果的に働く低極性有機溶媒中で集合挙動を観察すると、ロゼットを構造ユニットとしてπ積層型超分子ポリマーを与えることを見出した。さらにπ共役分子の構造を改変していくことで、超分子重合に際して一定の曲率を生み出すことに成功した（Figure 2a）。我々は、この湾曲性を制御することで、π積層型超分子ポリマーから様々な構造（トポロジー）を作り、さらに湾曲を動的に操ることでトポロジーの動的制御を実現した（Figure 2b）[7]。また、超分子ポリマーの核形成を制御することで、トポロジカルな高次組織化（ポリカテナン化）も実現した[8]。本講演では、これら異なる研究テーマとの協奏も織り交ぜながら、湾曲する超分子ポリマーの深化と展望について述べたい。

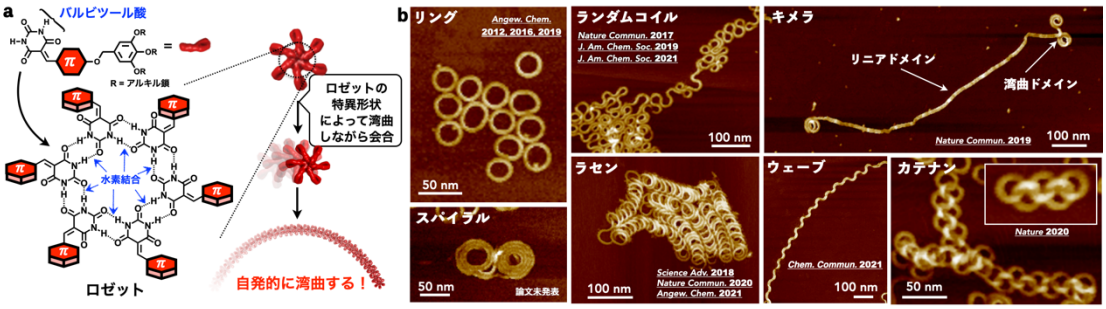


Figure 2

[1] a) CSJ カレントレビュー33「超分子ポリマー」(2019); b) E. W. Meijer et al., *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 5687; c) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 814.

[2] 水素結合集合体に関する総説: a) S. Yagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 28

[3] 水素結合性有機薄膜太陽電池色素に関する総説: H. Ouchi, X. Lin, S. Yagai, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1009.

[4] メカノ発光材料に関する論文: a) S. Yagai, S. Okamura, H. Ito et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4013; b) S. Yagai, T. Seki, H. Aonuma, H. Ito et al., *Chem. Mater*. **2016**, *28*, 234; c) T. Kobayashi, Y. Kitamoto, Y. Hirai, T. Kajitani, T. Seki, S. Yagai, *Comms. Chem.* **2018**, *1*, 58.

[5] ハサミ型分子に関する総説: K. Tashiro, T. Saito, H. Arima, N. Suda, B. Vedhanarayanan, S. Yagai, *Chem. Rec.* **2022**, DOI:10.1002/tcr.202100252.

[6] バルビツール酸ロゼットに関する論文: B. Adhikari, X. Lin, M. Yamauchi, H. Ouchi, K. Aratsu, S. Yagai, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9663.

[7] 湾曲超分子ポリマーに関する総説: a) S. Yagai, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325; b) S. Datta, S. Takahashi, S. Yagai, *Acc. Mater. Res.* **2022**, DOI: 10.1021/accountsmr.1c00241.

[8] 自己組織化ポリカテナンに関する論文: S. Datta, Y. Kato, S. Higashiharaguchi, K. Aratsu, A. Isobe, T. Saito, D. D. Prabhu, Y. Kitamoto, M. J. Hollamby, A. J. Smith, R. Dalgliesh, N. Mahmoudi, L. Pesce, C. Perego, G. M. Pavan, S. Yagai, *Nature*, **2020**, *583*, 400.

[B201-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Toshimichi Ohmura, Hidehiro Sakurai

Thu. Mar 24, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B201 (Online Meeting)

[B201-2am-01] Development of Hyperpolarized NMR Molecular Probes for Biological Applications

○SANDO SHINSUKE[1] (1. The University of Tokyo, Graduate School of Engineering)

9:00 AM - 9:50 AM

[B201-2am-02] Studies of stereoselective synthesis of helicenes, and multiple helicenes utilizing transition metal catalysts

○Ken Kamikawa[1] (1. Osaka Prefecture University)

10:00 AM - 10:50 AM

[B201-2am-03] Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity

○Takeaki Iwamoto[1] (1. Tohoku University)

10:50 AM - 11:40 AM

生態応用を志向した核偏極 NMR 分子プローブの開拓

（東大院工 [1]）山東信介 [1]

Development of Hyperpolarized NMR Molecular Probes for Biological Applications

([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Shinsuke Sando[1]

Techniques for measuring the dynamic behavior of molecules in living organisms, i.e., metabolism, are important for understanding the essence of life as molecules, and for elucidating the causes and results of diseases induced by the aberrant activities. We have been working on the development of molecular probes using nuclear magnetic resonance (NMR) as a measurement modality, and especially on the development of hyperpolarized NMR molecular probes that achieve dramatically higher sensitivity.

On the other hand, hyperpolarized NMR molecular probes have the problem of "polarization relaxation". Hyperpolarized state quickly decays back to the thermal equilibrium state under the physiological conditions. Our research group has been addressing this problem from the viewpoint of molecular design. Specifically, we have revealed the correlation between molecular structure and nuclear spin relaxation, attempted to design molecular structures that are less prone to polarization relaxation, and proposed various ^{13}C and ^{15}N long-lived hyperpolarized molecular scaffold[1)]. In addition, we have succeeded in developing several hyperpolarized molecular probes. In this talk, I would like to preset our efforts toward the realization of hyperpolarized NMR molecular probes as well as the future prospects.

Keywords : NMR; Molecular Probe; Imaging; Hyperpolarization

生体における分子の動的な挙動（＝代謝）を計測する技術は、分子から構成される生命の本質の理解、並びにその異常が引き起こす疾病の原因や結果を解明する上で重要である。我々は、生体における分子計測を目指し、核磁気共鳴（NMR）を計測モデリティーとする NMR 分子プローブの開拓、特に劇的な高感度化を実現する核偏極 NMR 分子プローブの開拓に取り組んできた。

一方、核偏極 NMR 分子プローブには、偏極緩和という問題点があった。偏極状態の分子プローブは生理条件下において速やかに緩和し、熱平衡状態に戻ってしまう。演者らの研究グループでは、分子デザインの観点から、本問題に取り組んできた。具体的には、分子構造と核スピン緩和の相関を明確にし、偏極緩和が起こりにくい分子構造の探索に挑戦し、様々な ^{13}C、^{15}N 長寿命核偏極分子骨格の提案を実現した [1)]。さらに、生体応用可能な核偏極分子プローブの開拓にも成功している。本講演では、核偏極 NMR 分子プローブの実現に向けた試行錯誤とともに、今後の展望についてもお話ししたい。

1) [Review] Design of Nuclear Magnetic Resonance Molecular Probes for Hyperpolarized Bioimaging. Y. Kondo, H. Nonaka, Y. Takakusagi, S. Sando, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2.

日本化学会学術賞を受賞するにあたり、お世話になった先生、共同研究者、本研究を精力的に実施してくれた研究室スタッフ、メンバーに心より感謝します。

遷移金属触媒を活用したヘリセン、および多重ヘリセンの立体選択的合成に関する研究

（阪府大院理）神川　憲

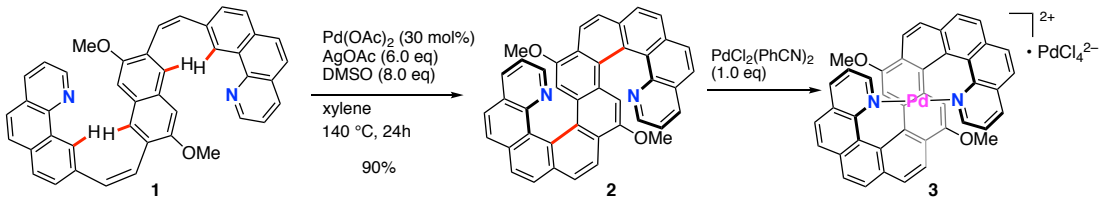
Studies on Stereoselective Synthesis of Helicene and Multiple Helicene Utilizing Transition Metal Catalyst (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) Ken Kamikawa

Curved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), such as helicenes, have attracted much attention from the viewpoints of structural and synthetic chemistry due to their unique electronic and optical properties derived from their non-planar π-conjugated structures and their molecular skeletons with inherent helical chirality. We have achieved stereoselective syntheses of helicenes and multiple helicenes with novel helical molecular frameworks from synthetic approaches, and have clarified their unique structures. Specifically, the following topics will be discussed: (1) Development of efficient synthesis of helicenes by transition metal-catalyzed C-H bond activation reaction, (2) Stereoselective synthesis of grossly curved multiple helicenes, and (3) Catalytic enantioselective synthesis of triple helicenes by Pd-catalyzed [2+2+2] cross-cyclization trimerization.
Keywords : Helicene; Multiple Helicene; Stereoselective Synthesis; Aryne

近年、非平面π共役分子の開発に興味が集まっている。本来、平面構造を好むπ共役分子に立体障害のような外的構造要因を導入することによってユニークな構造を有する非平面π共役分子が次々と開発されている。その代表的な例としてヘリセンが挙げられる。らせん不斉を内在するヘリセン類は、その立体選択的合成を含め、いかにねじれた構造を制御し構築するかという点においても興味がもたれており、世界中で活発に研究が行われている。

我々は、ヘリセンの合成法として、遷移金属触媒を用いた C-H 結合活性化を活用し、酸化型反応においてしばしば問題となる狙った位置での炭素-炭素結合生成を可能とする合成法を先駆けて確立した。さらに、ハロゲン活性基の導入を必要としない脱水素型 C-H 結合活性化反応は、基質合成が簡便な光環化反応や Scholl 反応に匹敵する最も理想的な方法論であるが、ヘリセン合成に応用した例はなかった。そこで、ベンゾキノリンを配向基として分子設計された基質 **1** に対して分子内でダブル脱水素型 C-H 結合活性化反応を行うことにより、S 字型ジアザ[10]ヘリセン **2** を高収率、かつ高立体選択的に合成することに成功した (Scheme 1)。[1]

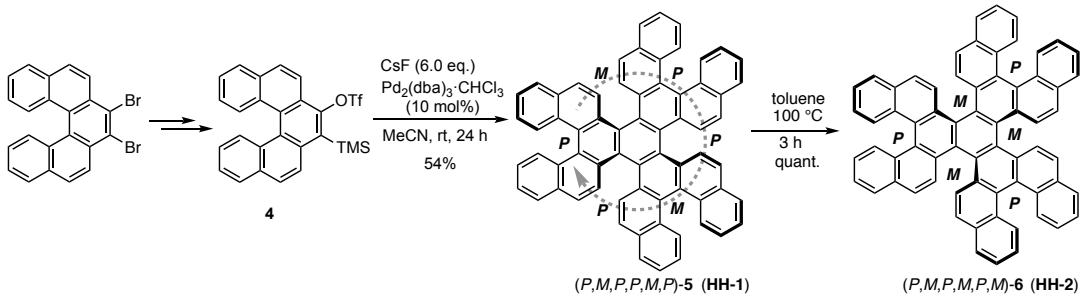
Scheme 1. Synthesis of S-shaped diaza[10]helicene by double dehydrogenative C-H coupling reactions



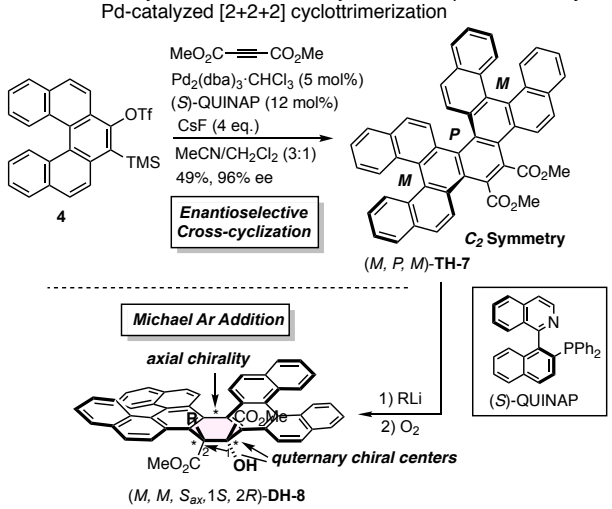
すでに 2 つの [5]ヘリセン構造を有するダブルヘリセンの合成に成功しており、その

大きくねじれた構造、および物性を明らかにしてきた。さらにこれに加えて、6,7-ジブロモ[5]ヘリセンから誘導したアライン前駆体 **4**（以下、ヘリセニルアライン）を Pd 触媒存在下、[2+2+2]環化付加反応を行うことにより、6 つの[5]ヘリセン構造を内在する六重ヘリセン **5** の合成に成功した (Scheme 2)。[2] この六重ヘリセンは鏡像異性体を除いて、10 種類のジアステレオマーの生成が考えられるが、興味深いことに 1 種類の立体異性体(*P,M,P,P,M,P*)-**5** (HH-**1**) を選択的に得ることに成功した。また、HH-**1** をトルエン中で加熱することにより、定量的に最も熱力学的に安定な(*P,M,P,M,P,P*)-**6** (HH-**2**) へと異性化することも明らかにした。

Scheme 2. Stereoselective synthesis of hexpolehelicene by Pd-catalyzed [2+2+2] cyclottrimerization



Scheme 3. Catalytic Enantioselective synthesis of triple helicene by Pd-catalyzed [2+2+2] cyclottrimerization



さらに、**4** とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの Pd 触媒を用いた不斉交差 [2+2+2] 環化三量化反応による三重ヘリセンの触媒的不斉合成を検討した。その結果、(*S*)-QUINAP を用いたときに収率 49%、96% ee で三重ヘリセン(**TH-7**)を光学活性体として得ることに成功した (Scheme 3)。[3]

さらに、得られた三重ヘリセンのエステル基を第三級アルコールに変換し、キラルジオールとするためにメチルグリニャール試薬の付加を検討したところ、メチル基が芳香環上の炭素にマイケル付加し、続いて酸素分子が求電子的に捕捉されることにより、軸不斉と連続する二つの第四級炭素不斉を有するダブルヘリセン (**DH-8**) が得られた。[4]

(1) Kawashima, T.; Matsumoto, Y.; Sato, T.; Yamada, Y. M. A.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13170.
(2) Hosokawa, T.; Takahashi, Y.; Matsushima, T.; Watanabe, S.; Kikkawa, S.; Azumaya, I.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512.
(3) Yubuta, A.; Hosokawa, T.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *141*, 10025.
(4) Yubuta, A.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6600.

安定性と反応性をもつ単離可能な低配位ケイ素化合物

（東北大院理）〇岩本 武明

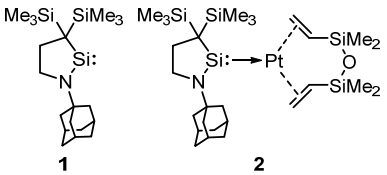
Isolable Low-coordinate Silicon Compounds Balancing Stability and Reactivity (*Graduate School of Science, Tohoku University*) 〇Takeaki Iwamoto

Low-coordinate silicon compounds such as multiply bonded compounds and divalent compounds are major reactive species of silicon. As these compounds generally tend to undergo auto-oligomerization, protecting groups are required for the synthesis of the low-coordinate silicon compounds as isolable/persistent compounds. We have synthesized various low-coordinate silicon compounds balancing thermal stability and reactivity. In this presentation, I would like to share our recent results on these fascinating silicon species.

Keywords : Silicon; Stabilization; Unsaturated Compounds

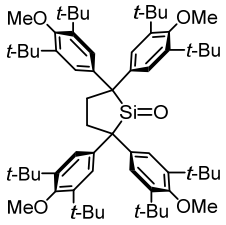
ケイ素の多重結合化合物や二価化合物はケイ素の主要な活性化学種である。これらは自発的に多量化するため、安定化合物として合成するには保護基が必要である。そのため、これらの化学種の構造や反応性の多様性は制限されている。私たちは、電子的摂動の小さいアルキル基を基軸に保護基の立体保護と電子供与を調整することで、安定性と反応性をもつ単離可能な新規低配位ケイ素化合物を創出し、分子変換試剤や金属配位子としての可能性も追究した。本講演では、最近の成果を紹介する。

二価ケイ素化合物（シリレン）は 2 つの置換基と孤立電子対と空軌道を持つ一重項カルベンに相当するケイ素化合物である。シリレンは N ヘテロ環状カルベン（NHC）と同様に、電子供与基を複数ケイ素上に導入すると電子的に安定化された化合物になるが、シリレンに特徴的な求電子性は失われてしまう。私たちはアルキル基とアミノ基が 1 つずつ導入された環状アルキルアミノシリレン（CAASi）**1** を合成し、**1** が、150℃で 48 時間全く分解しない高い熱的安定性を持つ一方で、電子供与基を持たない環状ジアルキルシリレンに匹敵する高い反応性を示し、シリレンに特徴的な電子状態を保持していることを明らかにした。シリレン **1** はベンジル位やアリル位の C-H 結合に挿入する反応や、環状アルケンのアリル位、ホモアリル位、ベンジル位、ホモベンジル位の水素を脱離させて芳香族化させる反応を示した。これは従来のシリレンでは見られない分子間の C-H 結合活性化反応であり、熱的に安定でシリレンに特徴的な電子状態の持つ **1** を用いることで見出すことできた反応性である。また、**1** を配位子に持つ新規白金錯体 **2** を合成し、触媒量の **2** を用いることで末端アルケンのヒドロシリル化が進行することを見出した。この反応は NHC が配位した類似の白金錯体を用いた場合よりも収率よく進行した。**2** を用いることで官能基を持つ末端アルケンのヒドロシリル化も可能あり、**1** が優れた配位子になることを見出した。



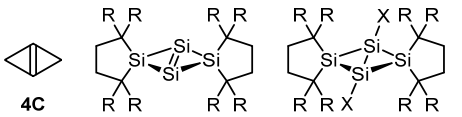
Si=O 二重結合をもつ化合物は、カルボニル化合物のケイ素類縁体として 100 年以上前から追究されてきた化合物である。Si=O 二重結合は大きな分極と弱いパイ結合

を持つため、Si=O 二重結合化合物は容易に多量しやすく、安定化合物として知られているのは、その多量体であるシリコーン、および Lewis 酸・塩基の配位や電子供与基の導入により Si=O 結合の分極が抑制されたものであった。私たちはそのような配位や電子供与基を持たないケトンのケイ素類縁体 **3** を合成単離することに世界で初めて成功した。**3** は結晶中及び溶液中室温で安定であるが、ヒドロシリル化や[2+2]環化反応など様々な二分子反応を示すことを明らかにした。またトリアリールボランの B–C 結合が切断される反応や、エーテルの C–O 結合とベータ位の C–H 結合が切断される反応など、従来の単離可能な Si=O 結合化合物では見られなかった反応を見出した。



3

橋頭位に二重結合をもつ最小の二環式アルケンであるビシクロ[1.1.0]ブト-1(3)-エン **4C** は安定に合成された例のない有機分子である。私たちはそのケイ素類縁体 **4** を安定化合物として合成し、この化合物が π 結合と反転した立体配置の σ 結合からなる二重結合を持つことを明らかにした。反転した立体配置の σ 結合とは[1.1.1]プロペランの橋頭位間にみられるような、結合の出る向きが通常と逆の結合のことを指す。また **4** の橋頭位ケイ素上をハロゲン化することで、平面のケイ素骨格を持つビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体 **5** に誘導できることを見出した。一般にビシクロ[1.1.0]ブタンのケイ素類縁体は折れ曲がったケイ素骨格を持つが、**5** は架橋ケイ素原子上の嵩高いアルキル置換基同士の反発により、ケイ素骨格が平面に固定されている。**5** の橋頭位ケイ素間結合は π 型の単結合であり、通常の σ(Si–Si)結合よりも 10%ほど伸長し、可視領域に吸収帯を示すなど、従来の Si–Si 単結合にはない特徴を備えていた。



本発表の内容は以下に示した文献に記載された多くの共同研究者とともに行われたものである。ここで共同研究者に心から感謝申し上げる。

1. T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554. 2. T. Iimura, N. Akasaka, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2016**, *35*, 4071. 3. T. Iimura, N. Akasaka, T. Kosai, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 886. 4. T. Iwamoto, T. Abe, K. Sugimoto, D. Hashizume, H. Matsui, R. Kishi, M. Nakano, S. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4371. 5. M. Fujinami, J. Seino, T. Nukazawa, S. Ishida, T. Iwamoto, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 961. 6. T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 9295. 7. T. Nukazawa, T. Kosai, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 10874. 8. R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9425. 9. T. Koike, S. Honda, S. Ishida, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2020**, *39*, 4149. 10. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 9920. 11. S. Abe, T. Kosai, T. Iimura, T. Iwamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2651. 12. T. Koike, T. Kosai, T. Iwamoto, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 724. 13. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 16728. 14. H. Kisu, T. Kosai, T. Iwamoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 293. 15. R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Dalton. Trans.*, **2021**, *50*, 1413. 16. T. Koike, T. Iwamoto, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2219. 17. T. Koike, T. Nukazawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 14332. 18. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9692. 19. T. Nukazawa, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2021**, *40*, 3511.

[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 Miyasaka[1] (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 Citterio[1] (1. Keio University)

9:50 AM - 10:40 AM

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

○Tetsuya Kambe[1] (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 exited 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（$\boldsymbol{A}^{-}\boldsymbol{D}^{+}$ＤＤ・・→　$\boldsymbol{A}^{-}$Ｄ$\boldsymbol{D}^{+}$ＤＤ・・）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 (μPADs) 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 (μPADs) 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 μPADs.[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 μPADs for equipment- and calibration-free semiquantitative clinical assays, demonstrating that μPADs can serve as alternatives to significantly more expensive and time-consuming conventional assays. One example is a μPAD for "distance-based" readout of fluorescence signals, applied to the detection of the tear fluid glycoprotein lactoferrin.[7] μPADs 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 μPAD 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 μPADs 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*)
〇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.

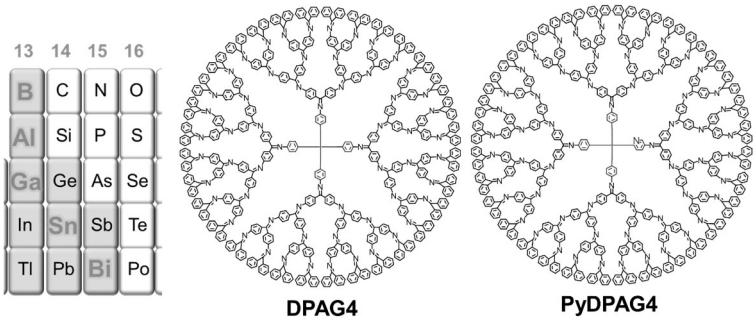


Figure 1. Typical metal elements and structures of DPAs.

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

A 4*th* 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 4*th* 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 Al_{13} superatom. The changes in the UV–vis absorption spectrum during assembling $AlCl_3$ 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 $AlCl_3$ assembly was clearly different before and after 13 equivalents, indicating the successful assembly of 13 molecules of $AlCl_3$ into the PyDPAG4. Then, the $AlCl_3$ 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 Ga_{13} and Al_{13} 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.

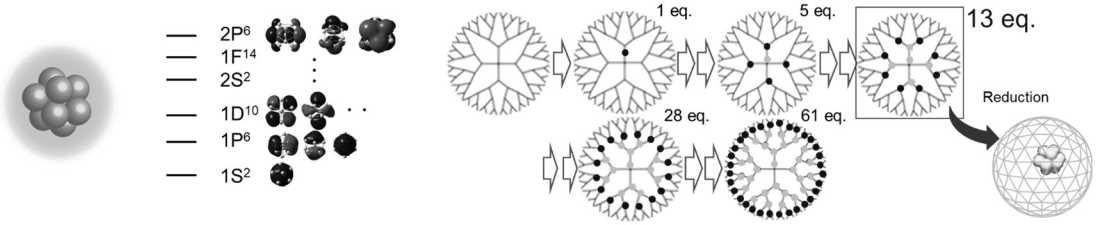


Figure 2. Al_{13} superatom. Superatomic orbitals and a preparation method using a DPA template.

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）〇草田 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.*) 〇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（NOx）還元に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 NOx、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 NOx 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 NOx 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: NOx 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.

[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 Miyoshi[1] (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 Takamura[1] (1. NIT(KOSEN), Asahikawa College)

9:30 AM - 10:00 AM

高大連携事業を通し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 Huma 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最近全国で行われだしたが、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。

図１：JST 委託事業北海道ジュニアドクター育成塾

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

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．北海道ベースドラー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ー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「北海道ベースドラーニング」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い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っ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)北海道ベースドラーニング－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).

[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 Nakao[1], Shuichi Inoue[2], Tadashi Saito[2], Shigefumi Nishimura[3], Tetsuro Fujimoto[4] （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 Domoto[1] （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 Takezawa[1] （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 Muto[1] （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

([1]*Osaka Gas*, [2]*Osaka Gas Marketing*, [3]*Shimizu*, [4]*Kyocera*) ○Takayuki Nakao,[1] Shuichi Inoue,[2] Tadashi Saito,[2] Shigefumi Nishimura,[3] Tetsuro Fujimoto[4]

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 uniformly 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)]。

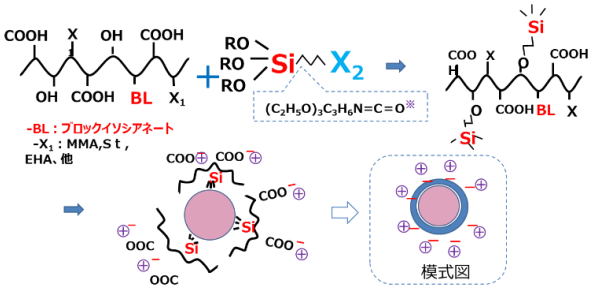


Figure 1. Image of integration between the anionic electrodeposition resin and ceramic fine particles.

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の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。

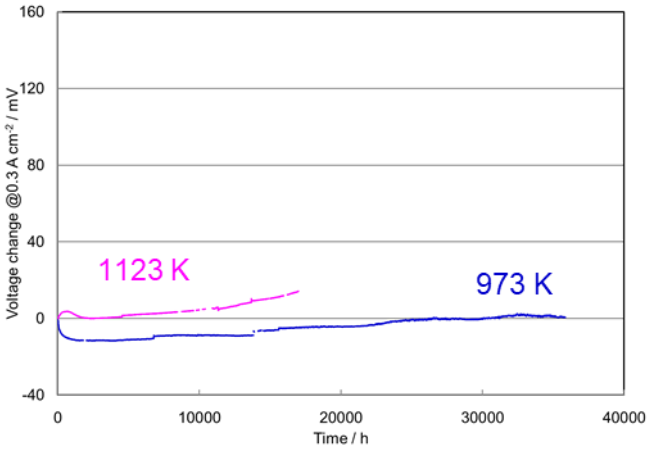


Figure 2. Voltage change for the electrodeposition coating on the 22Cr-Fe alloy at 973 K (blue line) and 1123 K (pink line), respectively (tested at j = 0.3 A cm^{-2} in air).

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]カテ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。

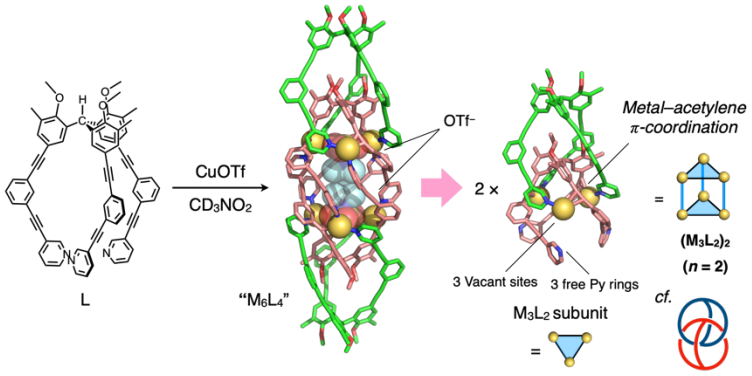


Fig. 1

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≧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]。

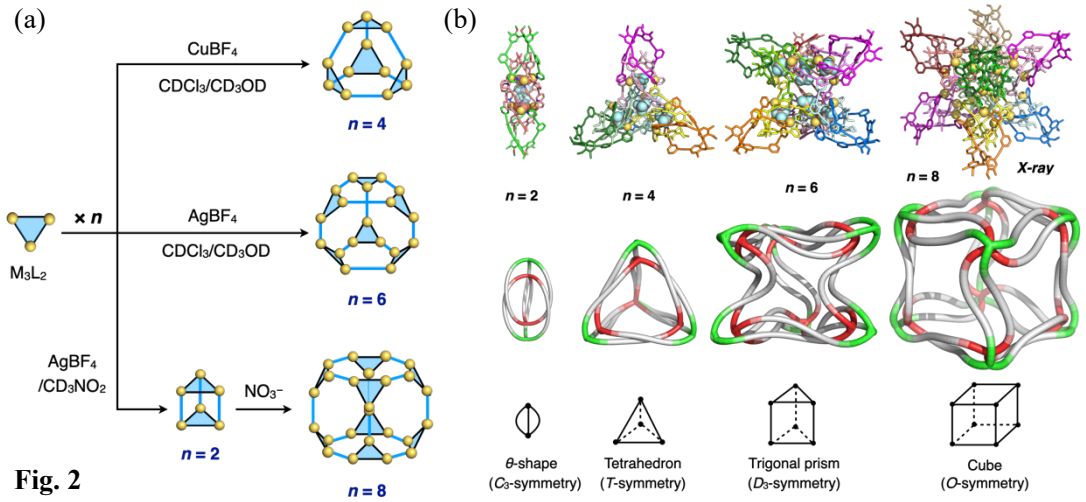


Fig. 2

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。

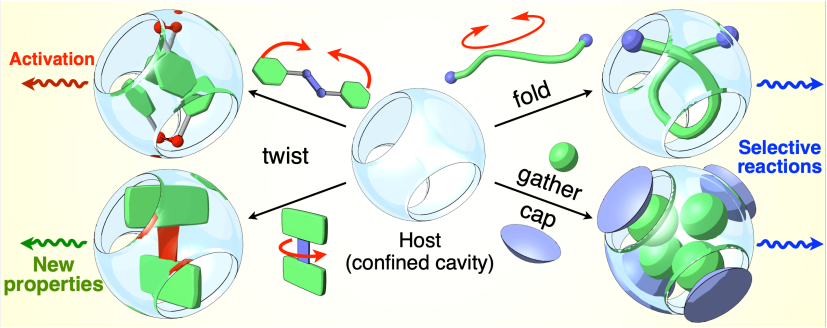
[1] Y. Domoto, M. Abe, T. Kikuchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3450-3454.
[2] Y. Domoto, M. Abe, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8578-8582.
[3] A. W. Heard, N. M. A. Speakman, J. R. Nitschke, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 824-826 (*Highlight*).
[4] O'Keeffe, M. Treacy, 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*.

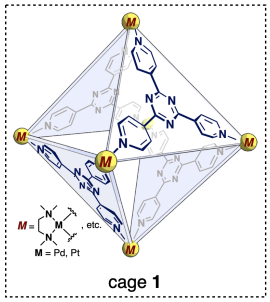
中空錯体内孤立空間への閉じ込めによる分子操作と精密反応

（東大院工）○竹澤 浩気
Molecular manipulation by confinement in a hollow complex for reaction control ([1]*Graduate 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

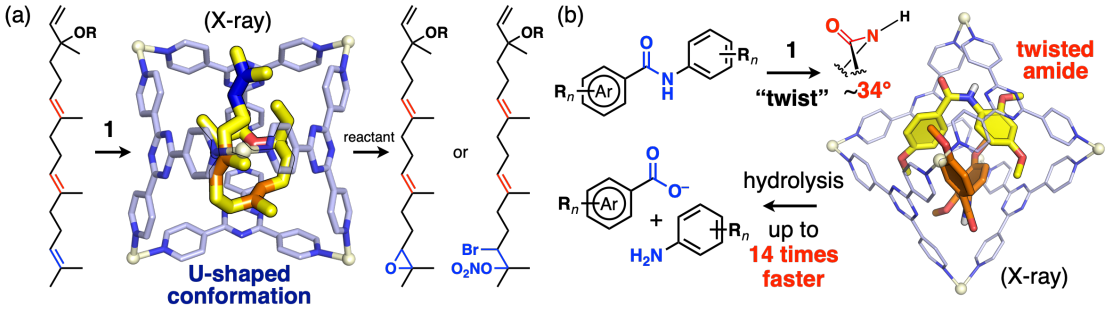
まるで分子模型を手で動かすように、分子をねじったり折り曲げたり、配座を自由に制御できれば、分子の性質をも自在に操れる。本講演では、自己組織化中空錯体の孤立空間への包接による分子操作が、配座固定による選択的反応、ねじれ誘起による反応促進など、分子の反応性を操る手法として様々な可能性を秘めていることを示す。また、より高度な分子操作を実現するための新奇包接系について議論する。





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。



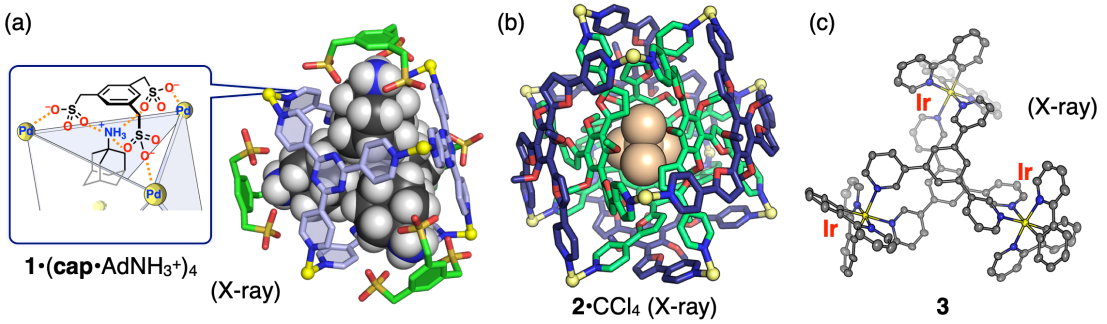
2. 分子閉じ込めによるねじれ誘起と基質活性化

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

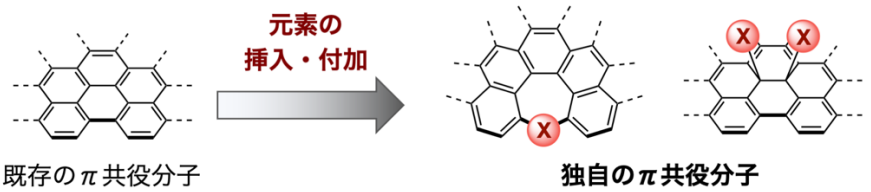
（名大院工[1]・JST さきがけ[2]）○福井 識人[1,2]
Development of Novel π-Conjugated Molecules Designed by Inner Modification ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*JST PRESTO*) ○Norihito Fukui[1,2]

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。

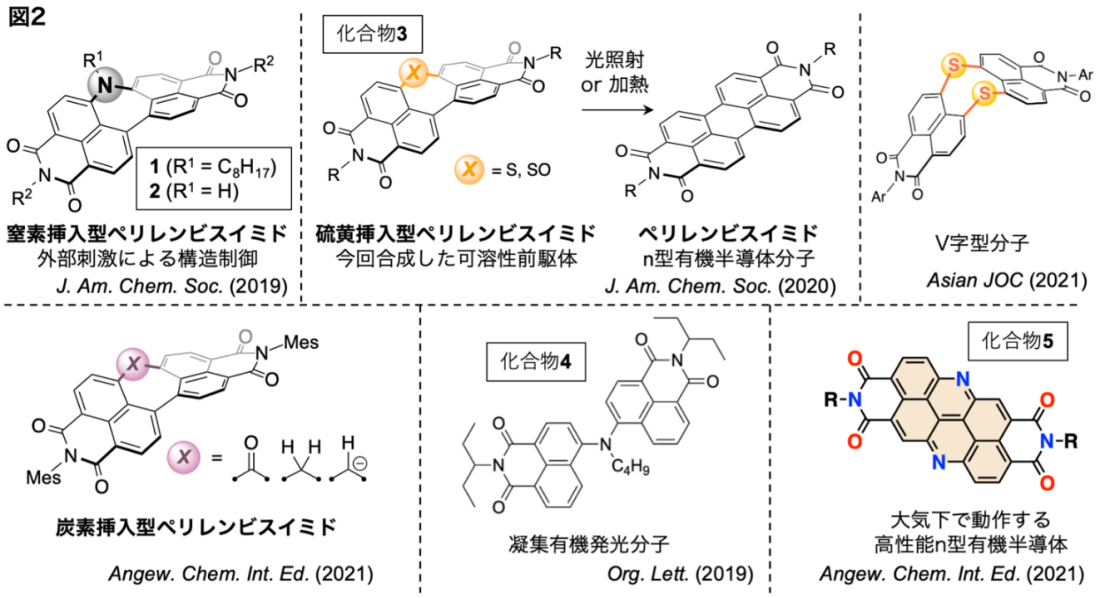
発表者はこれまで「新たな指針に基づき分子を設計すれば、自ずと魅力的な機能が付随するに違いない」という信念のもと、基礎学術的観点から新規機能性分子の創出に取り組んできた。具体的には、“分子骨格内部の変換”という視点に基づき、「元素の挿入・付加」という独自指針を掲げ、独自のπ共役分子を設計した（図 1）。

図1. 分子設計指針

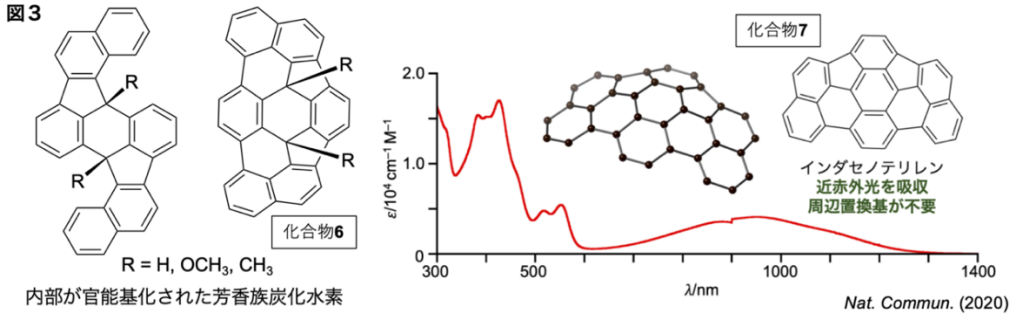


「元素の挿入」に関しては、代表的な機能性π共役分子であるペリレンビスイミドに着目し、内部に窒素・硫黄・炭素が挿入された化合物を創出した（図 2）[1)-4)]。得られた化合物は、内部に含まれる非六員環に由来する歪みと元素固有の特性が協調した結果、興味深い物性を示した。例えば、窒素挿入型ペリレンビスイミド **1** および **2** は、外部電場や水素結合アクセプターに応答する分子構造変化を示した[1)]。硫黄挿入型ペリレンビスイミド **3** は光照射や加熱によって硫黄を脱離させ、ペリレンビスイミドへ変化した[2)]。この反応性を活かせば、従来は真空蒸着を必要とする n 型有機半導体薄膜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[5)]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。



「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]。



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

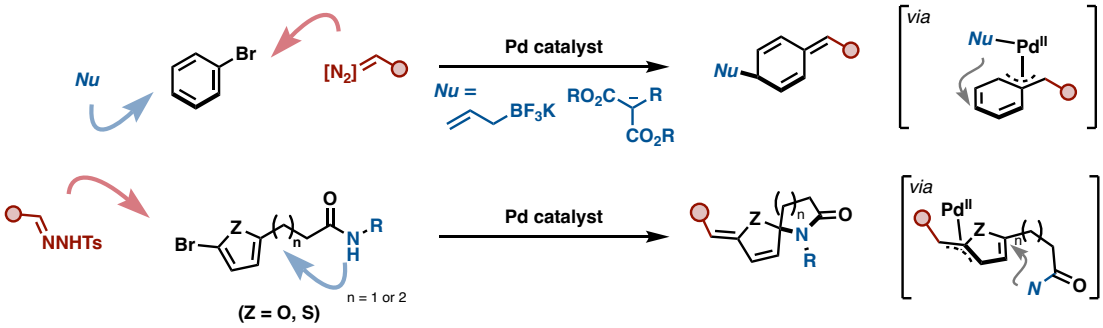
Dearomative Functionalization of Benzenoids through Benzyl Palladiums (*Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University*) ○Kei Muto

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ーンとジアゾ化合物、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。ハロアレー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.

[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 evolvement to next-generation electromagnetic wave absorbers

○Asuka Namai[1] （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 Banno[1] （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 (ε-Fe_2O_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 ε-Fe_2O_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 (ε-Fe_2O_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 ε-Fe_2O_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 ε-Fe_2O_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、ε-$Al_{0.40}Fe_{1.60}O_3$ では保磁力は 10 kOe まで減少する一方、ε-$Rh_{0.14}Fe_{1.86}O_3$ 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 ε-

Fe_2O_3 および金属置換型イプシロン酸化鉄 ε-$M_xFe_{2-x}O_3$ (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-Fe_2O_3 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-Fe_2O_3 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-$M_xFe_{2-x}O_3$ (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-$Rh_{0.19}Fe_{1.81}O_3$) 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-Fe_2O_3 および ε-$M_xFe_{2-x}O_3$ 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の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 μm 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

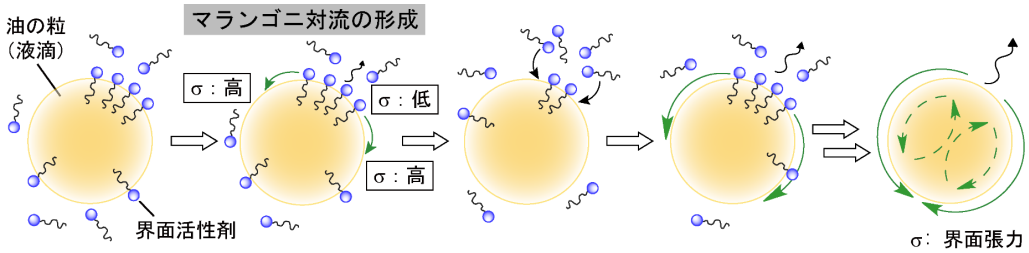
（慶大理工 [1]）○伴野 太祐 [1]

Approaches of Molecular Chemistry for Self-Propelled Droplets in Non-Equilibrium States

([1]*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Taisuke Banno[1]

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.

[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 Furuta[1] (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 Sakai[1] (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

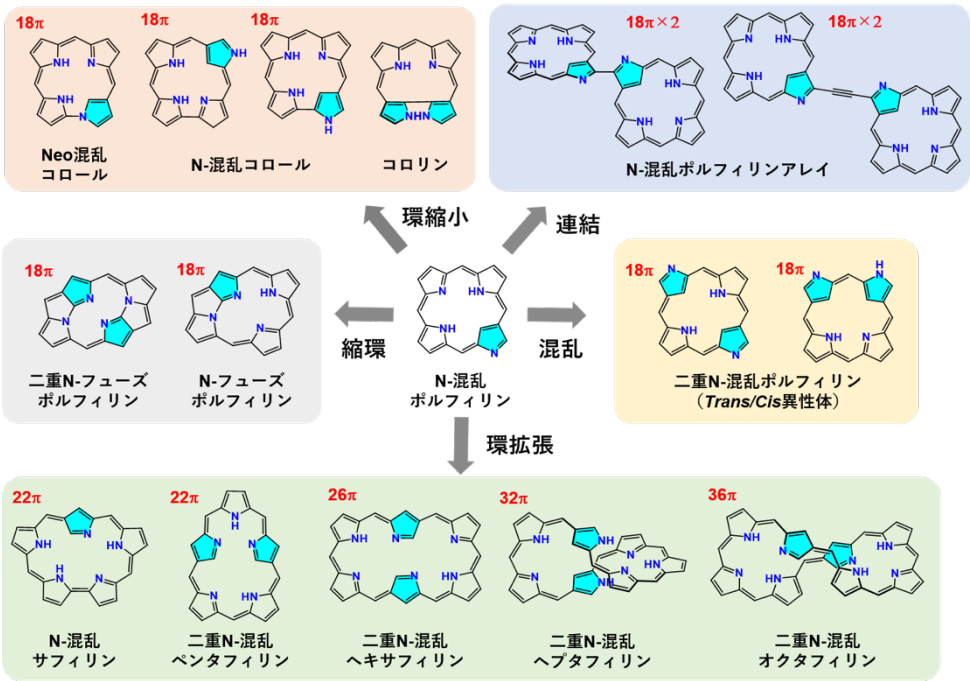
"Creation from Confusion" — Synthesis and Development of Confused Porphyrinoids

(*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)]

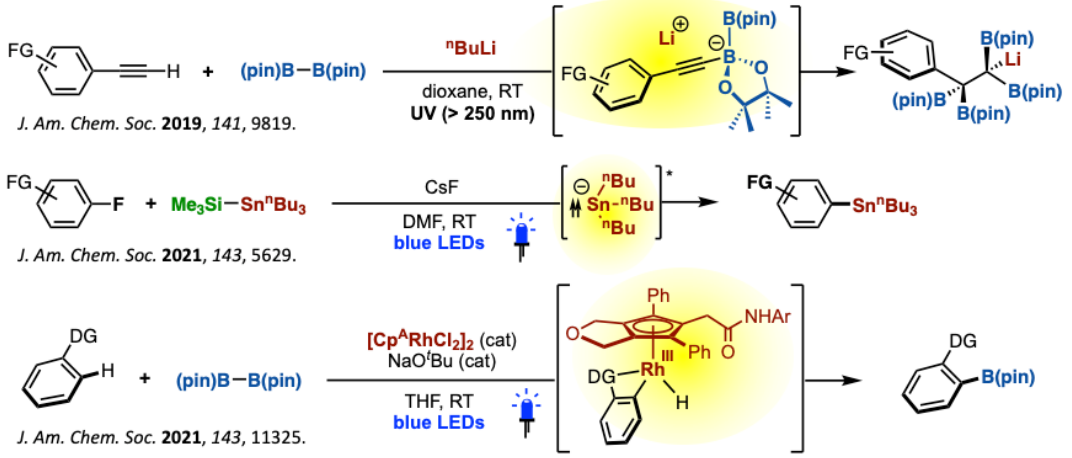
理論計算を用いた予測の結果、有機スズアニオンが青色光を吸収し、効率よく光励起できることが判明した。こうして生じる励起三重項状態は、2 つの分子軌道に不対電子を一つずつ持つため、「スズジラジカル」と呼ぶことができ、高い 1 電子還元能を有することが期待された。スタニルシラン (Si–Sn) とフッ化物イオンの組合せから系中にて発生させたスズアニオン種を光励起することにより、通常の基底状態では困難な**「アルキン・フルオロアレーンのスズ化反応」**が進行することを見出した。

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 Sakai[1]

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)。

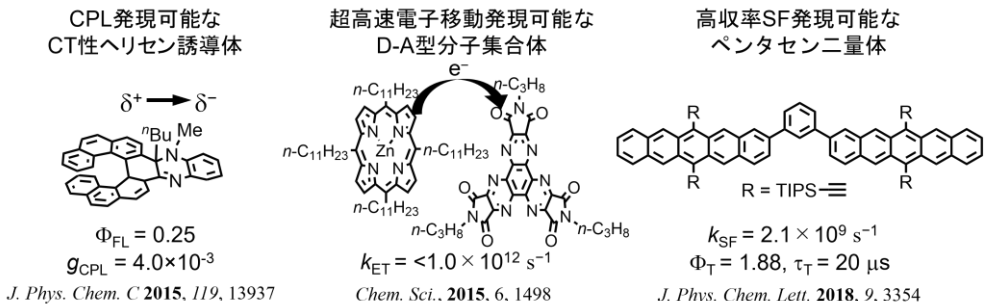


Figure 1. 高効率光機能発現可能な有機分子システム

[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 CO_2 electrolysis cell toward achieving carbon neutrality

○Yusuke Kofuji[1] (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 Yamaguchi[1] (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 Maeno[1] (1. Hokkaido University)

3:10 PM - 3:40 PM

膜と認識と界面

（物材機構 WPI-MANA[1]・東大院新領域 [2]）○有賀 克彦 [1,2]
Film, recognition, and interface ([1]*WPI-MANA, National Institute for Materials Science*, [2]*Graduate 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 10^2~10^4 倍程度の増強、界面単分子膜などの精緻な界面では 10^6~10^7 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, 気ー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りうる。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拡げた。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 CO_2 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 CO_2 electrolysis cell toward achieving carbon neutrality

(*Research & Development Center, Toshiba Corporation*) ○Yusuke Kofuji

Toward carbon neutrality in 2050, the development for electrochemical conversion of CO_2 is required. In the practical application, it is important to improve the CO_2 conversion rate of the electrolysis cell, reducing the system cost.

In order to improve the CO_2 conversion rate, we developed electrolysis cell and catalyst layer of cathode. With a cell configuration that converts CO_2 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, CO_2 diffusion throughout entire catalyst layer is promoted, and the elimination of excessed water is expected. As the results these development, we have achieved an improvement in conversion rate that exceeds the value for practical use of CO_2 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、CO_2 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 CO_2 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。

CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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、CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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

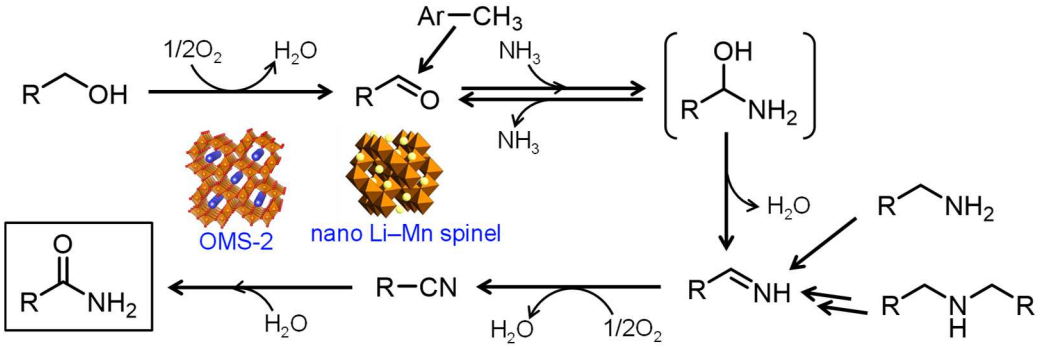
([1]*School of Engineering, The University of Tokyo*)
○Kazuya Yamaguchi[1]

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.

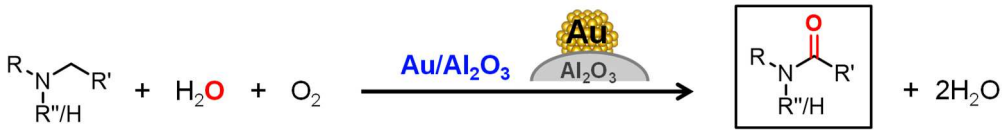
Keywords : Multi-functional heterogeneous catalysts; Metal oxides; Metal nanoparticles; Dehydrogenative oxidation reactions

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源および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)]。

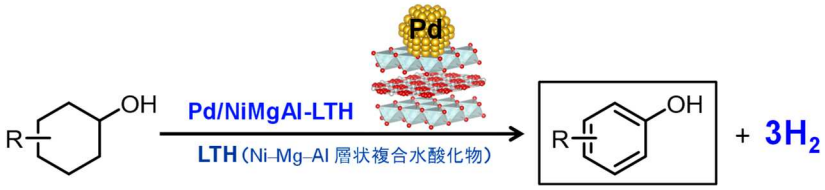


我々は、Au、Pd やそれらの合金ナノ粒子などの特異的な脱水素能を見出し、それらを巧みに利用して設計した複合機能不均一系触媒を用いて、いくつかの新反応の開発に成功した。例えば、担持 Au ナノ粒子触媒を用いると、広範な第二級，第三級アミンの α 酸素化がメチレン基選択的に進行し、対応する第二級，第三級アミドが高収率かつ高選択的に得られることを見出した [2]。本反応は、Au ナノ粒子によるアミンの脱水素酸化反応→水和反応→ヘミアミナールの脱水素酸化反応からなるタンデム反応であること、熱力学支配でメチレン基選択性が発現することも明らかにした。



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 CeO_2 に担持した複合機能不均一系触媒 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 [4]。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

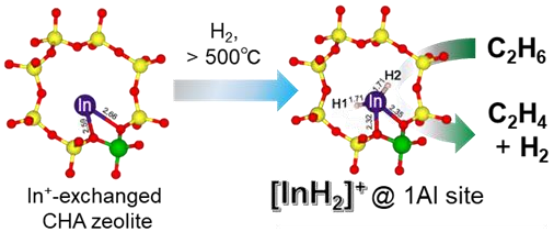
Elucidation of local structures and catalytic functions of novel metal complexes *in situ* generated in zeolites (*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) Zen Maeno

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。

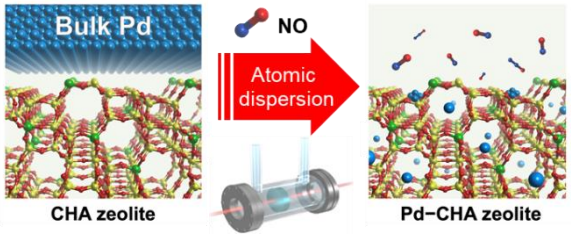


本研究では、低原子価 In カチオン(In^+)を導入した CHA ゼオライト(In-CHA)を 500 °C 以上の高温で H_2 と反応させると、In ヒドリド種が生成することを *in situ* 分光測定により発見した。D_2 を用いた種々の同位体実験と振動数解析より、その局所構造が$[InH_2]^+$であることを決定した。遷移状態計算からは、ゼオライトの細孔によりヒドリド種が互いに隔離されることで、高温でも安定に存在できることが分かった。In-CHA は選択的エタン脱水素触媒として機能し、90 h 以上の長時間反応でも失活しない。一方、既報の脱水素触媒である Ga 導入ゼオライトや 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$[InH_2]^+$が活性点であること、In 及び Ga ヒドリド種の局所構造($[InH_2]^+$ vs. $[GaH]^{2+}$)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

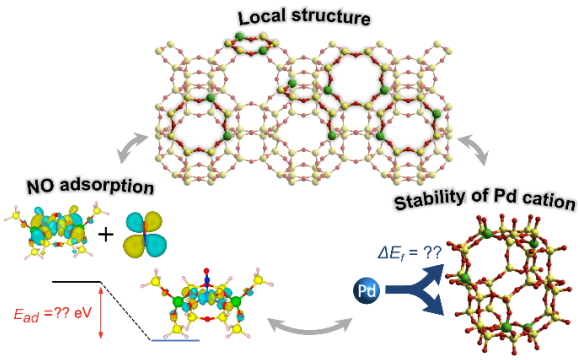
ヒドリド錯体は不安定であり、低温での構造解析・利用に限られていた。高温で安定なヒドリド種の設計により、非貴金属元素を基盤とする脱水素触媒が開発できる可能性を示した。現在、ゼオライト内に *in situ* 生成する Ga ヒドリド種を$[GaH_2]^+$に制御することで活性と選択性を両立した高機能触媒を開発し、既報の非 Pt 系触媒を上回るエチレン生成速度を達成している [2]。

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 NOx 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、NOx 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 NOx 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 $Pd(0) + 2NO + 2[H^+]\text{-}Oz^- \rightarrow [Pd^{2+}]\text{-}2Oz^- + N_2O + H_2O$ (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.