

2024年3月19日(火)

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-2am] 受賞講演・特別講演

座長：松永 茂樹、末松 信彦

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[B1326-2am-01]

有機電子供与体の触媒的発生を基軸とした新規合成反応の開発

○長尾 一哲¹ (1. 京都大学化学研究所)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

9:30 ~ 10:20

[B1326-2am-02]

単分散ポリケトンに立脚した機能性有機分子の創出

○猪熊 泰英¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

10:20 ~ 10:50

[B1326-2am-03]

電解液と電極触媒の合理的設計に基づく有機電解反応系の開拓

○信田 尚毅¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1326-2am-04]

反応機構解析および機械学習を活用した不均一系触媒の開発

○清水 研一¹ (1. 北海道大学)

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-2pm] 受賞講演・特別講演

座長：山口 忠承、草間 博之、長南 幸安、網井 秀樹

◆ 日本語 ◆ 化学教育有功賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1326-2pm-01]

震災復興を基軸とした中高大連携の化学教育への貢献

○大橋 弘範¹ (1. 福島大学)

◆ 日本語 ◆ 化学教育有功賞受賞講演

13:30 ~ 14:00

[B1326-2pm-02]

化学教育活動の推進と探究的な単元設計確立への貢献

○鮫島 朋美¹ (1. 東京学芸大学附属国際中等教育学校)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

14:10 ~ 14:40

[B1326-2pm-03]

フルオロアルケンを用いたオレフィンメタセシスの開発

○秋山 みどり¹ (1. 京大)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

14:40 ~ 15:10

[B1326-2pm-04]

カルボン酸とカルボン酸誘導体の触媒的活性化法の開拓

○矢崎 亮¹ (1. 九大)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:10 ~ 15:40

[B1326-2pm-05]

低原子価チタンを用いたアルコールのC-O結合ホモリシス

○菅 拓也¹ (1. 金沢大学)

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 16:55 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-2vn] 受賞講演・特別講演

座長：瀬高 渉、田中 賢

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:55 ~ 16:25

[B1326-2vn-01]

有機半導体とレドックス活性ユニットの化学結合・界面接合による新機能の開拓

○田原 圭志朗¹ (1. 香川大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

16:25 ~ 16:55

[B1326-2vn-02]

効率的な高分子主鎖変換を実現するマクロサイクル錯体の開発と機能開拓

○山本 浩司¹ (1. 就実大学)

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-2am] 受賞講演・特別講演

座長：松永 茂樹、末松 信彦

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[B1326-2am-01]

有機電子供与体の触媒的発生を基軸とした新規合成反応の開発

○長尾 一哲¹ (1. 京都大学化学研究所)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

9:30 ~ 10:20

[B1326-2am-02]

単分散ポリケトンに立脚した機能性有機分子の創出

○猪熊 泰英¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

10:20 ~ 10:50

[B1326-2am-03]

電解液と電極触媒の合理的設計に基づく有機電解反応系の開拓

○信田 尚毅¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1326-2am-04]

反応機構解析および機械学習を活用した不均一系触媒の開発

○清水 研一¹ (1. 北海道大学)

有機電子供与体の触媒的発生を基軸とした新規合成反応の開発

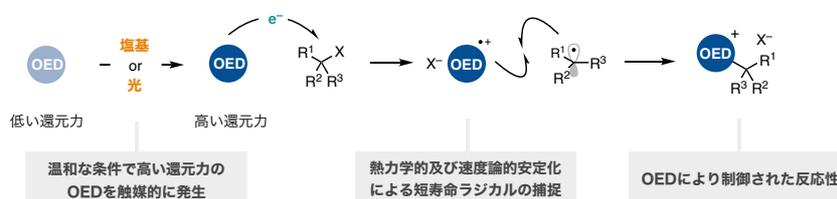
(京大化研) ○長尾 一哲

Catalytic Generation of Organic Electron Donors and The Application to New Synthetic Reactions (ICR, Kyoto Univ.) ○Kazunori Nagao

Organic electron donor (OED) has been utilized as a non-metal reductant in organic synthesis. In this study, we designed an OED-based catalytic system, enabling new synthetic reactions. Two design principles for the catalytic system; 1) catalytic generation of OEDs bearing high reducing ability and 2) thermodynamic and kinetic stabilization of OED-derived radicals allowed to generate carbon-centered radicals from substrates and exploited the transient radicals to diverse functionalization reactions through capture by OED-derived radicals.

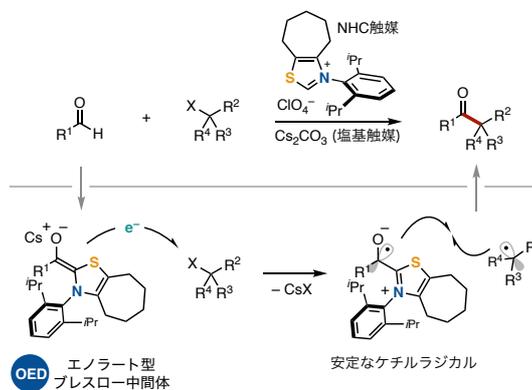
Keywords : Organic Electron Donor; Radical; N-Heterocyclic Carbene; Organosulfur Photoredox Catalyst; Cobalt Catalyst

有機電子供与体 (Organic Electron Donor, OED) は、化学反応において化学量論量用いる非金属還元剤として、これまで利用されてきた。本研究では、有機電子供与体を触媒として機能化することで、新しい合成反応を開発した。広範な基質への一電子移動を保証する「高い還元力を持つ有機電子供与体の触媒的発生」と短寿命な炭素ラジカルの捕捉を可能とする「有機電子供与体由来のラジカル種の熱力学的及び速度論的安定化」の2点を分子性触媒の設計指針とし、有機電子供与体により制御された合成反応を実現した。



1. N-ヘテロ環カルベン触媒を活用したラジカル介在型アシル官能基化反応の開発

N-ヘテロ環カルベン (NHC) 触媒とアルデヒドから生じる Breslow 中間体は、アシルアニオン等価体として振る舞い、極性不飽和化合物への付加反応に適用されてきた。一方で、Breslow 中間体のエノール部位が塩基により脱プロトン化されたエノラート型 Breslow 中間体は、高い還元力を持ち、一電子移動後に生じるケチルラジカル種は、キャプトデイティブ効果により安定化されていることが知られて

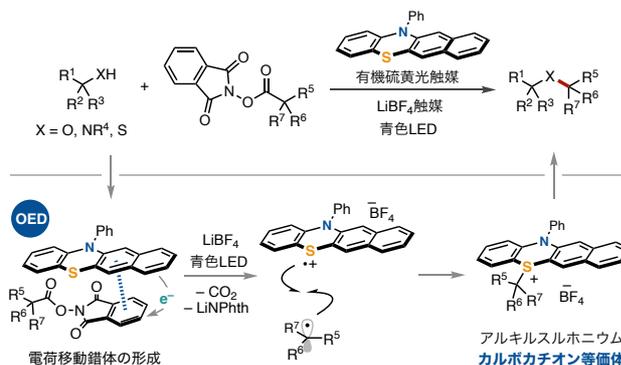


いた。これらの特徴に注目し、エノラート型 Breslow 中間体によるアルキル求電子剤

への一電子移動と生成したケチルラジカル種とアルキルラジカル種のラジカルーラジカルカップリングを経る、アルデヒドとアルキル求電子剤との結合形成反応を開発した。¹⁻³

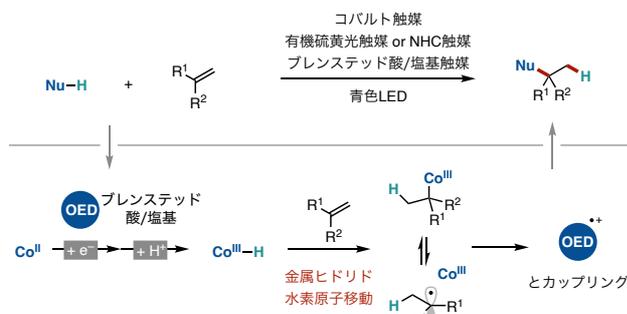
2. 有機硫黄光触媒を活用した炭素—ヘテロ原子結合形成反応の開発

NHC 触媒で実証した概念を有機硫黄光触媒 (N-アリールフェノチアジン触媒) に適用することで、炭素—ヘテロ原子結合形成反応の開発に成功した。以下 2 点に着目し、触媒を設計した。1) N-アリールフェノチアジンは、可視光で励起して高い還元力を示し、一電子移動後に生じる硫黄ラジカルカチオン種は単離可能なほど安定である。2) 硫黄ラジカルカチオン種とアルキルラジカルのカップリングで生じるアルキルスルホニウムはカルボカチオン等価体として作用する。その結果、青色 LED 照射下、N-フェニルベンゾ[b]フェノチアジン触媒を用いるとヘテロ原子求核剤と脂肪族カルボン酸誘導体との脱炭酸型クロスカップリングが進行することを見出した。^{4,5}



3. 光駆動型コバルト協働触媒システムを活用したアルケンの分岐選択的ヒドロ官能基化反応の開発

アルケンは入手容易な化学原料だが、還元電位が低いいため、アルキルラジカル源として利用するのは困難であった。分岐選択的な水素原子移動によりアルケンからアルキルラジカルを発生できるコバルト触媒を前述の有機硫黄光触媒もしくは NHC 触媒と協働させることで、求核剤を用いたアルケンの分岐選択的ヒドロ官能基化を実現した。^{6,7}



1) T. Ishii, Y. Kakeno, K. Nagao, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3854. 2) T. Ishii, K. Ota, K. Nagao, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14073. 3) Y. Matsuki, N. Ohnishi, Y. Kakeno, S. Takemoto, T. Ishii, K. Nagao, H. Ohmiya. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3848. 4) S. Shibutani, T. Kodo, M. Takeda, K. Nagao, N. Tokunaga, Y. Sasaki, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1211. 5) T. Kodo, K. Nagao, H. Ohmiya. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2684. 6) M. Nakagawa, Y. Matsuki, K. Nagao, H. Ohmiya. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7953. 7) Y. Takekawa, M. Nakagawa, K. Nagao, H. Ohmiya, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301484.

単分散ポリケトンに立脚した機能性有機分子の創出

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○猪熊 泰英^{1,2}

Development of Functional Organic Molecules Based on Discrete Polyketones

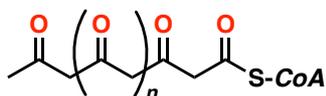
(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Yasuhide Inokuma^{1,2}

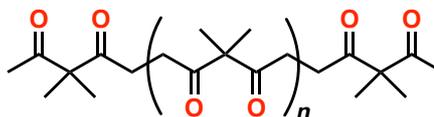
Inspired by natural polyketide syntheses that utilize polyketone intermediates as common precursors for generation of various bioactive metabolites, discrete polyketones composed of 3,3-dimethylpentane-2,4-dione as the repeating unit have been developed as flexible and shapable molecular ropes. The polyketones were converted to π -conjugated chromophores, metal ion adsorbents, and calix[3]pyrrole, a missing link in porphyrin chemistry, using rope-inspired conformation induction. In addition, we have recently developed a polyketone-coated microfluidic device for ovarian cancer diagnosis. In this presentation, recent advances in the discrete polyketone-related chemistry will be presented.

Keywords : Polyketone; π -Conjugation; Chromophore; Conformation; Porphyrin

天然のポリケチド合成経路では、アセチル CoA とマロニル CoA から作り出されるポリケトン中間体を共通の原料として、様々な構造と生理活性を持つ二次代謝物が生成する。このように限られた原料を駆使して様々な機能性有機分子を作り出す合成法は、持続可能な社会を実現する上においても非常に有用である。発表者の研究グループでは天然のポリケチド合成に倣い、構造柔軟性と分子変換の多様性を併せ持つ単分散ポリケトン分子を設計・合成することで、有機色素やイオン捕捉材料の創出、さらには卵巣ガン診断用デバイスの開発へと展開してきた。



天然型ポリケトン

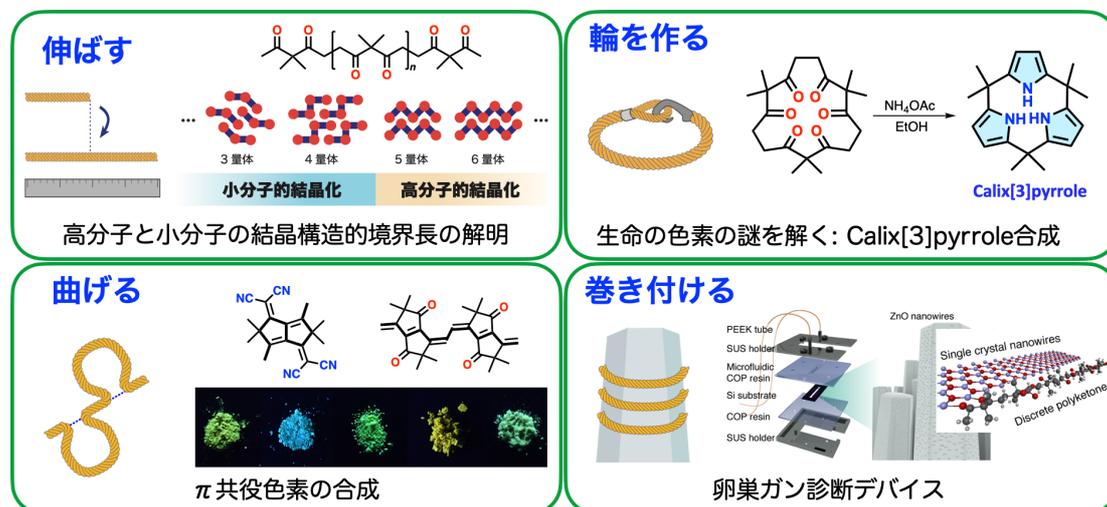


本研究の単分散ポリケトン

天然型のポリケトンは 1,3-ジケトンの繰り返し構造を持つために複雑なケト-エノール互変異性体として得られ、実験室系での取り扱いも容易ではない。発表者らは、3,3-ジメチルペンタン-2,4-ジオンを繰り返し単位とするポリケトンを発表し、化学的に純粋な単分散化合物として種々の炭素鎖長をもつポリケトンを合成した¹⁾。このポリケトンでは、末端位置でのエノールシリルエーテル形成と酸化銀によるカップリング反応を繰り返すことで2~20 量体をそれぞれ合成・単離することができた。得られた単分散ポリケトンの構造解析を行ったところ、4 量体までは炭素鎖長に依存して異なる結晶構造(小分子的結晶化)をとる一方、5 量体以上では共通した螺旋構造が現れる(高分子的結晶化)ことが明らかとなった²⁾。

単分散ポリケトンを柔軟な‘分子ひも’と捉えることで、ひもを「曲げる」、「輪を作る」、「巻き付ける」といった分子操作に基づく変換反応を経て、発光性 π 共役色素や金属イオン捕捉分子などの機能性有機分子が創出できた³⁾。一例として、テトラケ

トンに分子内アルドール縮合反応を施すと、炭素鎖がS字型に曲がったジヒドロペンタレンジオン骨格が生成した。さらにカルボニル基を起点とした化学修飾を行うことで、固体蛍光色素や光で骨格転移を起こし色が消える色素が生み出された。



環状ヘキサケトンからは、ポルフィリン化学において長年の合成ターゲットとされてきた Calix[3]pyrrole の合成に成功した⁴⁾。Calix[3]pyrrole はピロール3つが3つの架橋 sp^3 炭素原子を介して繋がった大環状化合物である。4つのピロールから構成されるポルフィリンを合成する際に、ピロール3つからなる類縁体は形跡すら得られないという謎があった。この謎を解くために合成した Calix[3]pyrrole をポルフィリン合成条件と同じ酸性条件下に曝すと、サイズが倍の Calix[6]pyrrole が定量的に得られる歪み誘起環拡大反応が起こることを見いだした。この歪み誘起環拡大反応は、フランやチオフェンを含む誘導体にも適用でき、新たなポルフィリノイドの合成経路も与えた⁵⁾。

単分散ポリケトン巻き付けて表面コートした ZnO ナノワイヤからは、漿液性卵巣ガン診断のバイオマーカーとなる細胞外小胞を体液から効率的に取り出すためのマイクロ流体デバイスを開発することに成功した⁶⁾。酸化物表面に可逆的に吸着するポリケトンの性質はバイオマーカーを高純度で得るための鍵となることも分かった。

本講演では、単分散ポリケトンの分子設計指針から反応性の探索、応用に至るまでの一連の研究について網羅的に発表する。

- 1) M. Uesaka, Y. Saito, S. Yoshioka, Y. Domoto, M. Fujita, Y. Inokuma, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 23.
 2) Y. Ide, Y. Manabe, Y. Inaba, Y. Kinoshita, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Yoneda, K. I. Shivakumar, S. Tanaka, H. Asakawa, Y. Inokuma, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9848. 3) Y. Inokuma, T. Yoneda, Y. Ide, S. Yoshioka, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9079. 4) Y. Inaba, Y. Nomata, Y. Ide, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Yoneda, A. Osuka, J. L. Sessler, Y. Inokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12355. 5) Y. Inaba *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301460. 6) A. Yokoi *et al.*, *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eade6958.

電解液と電極触媒の合理的設計に基づく有機電解反応系の開拓

(横国大院工¹・JST さきがけ²) ○信田 尚毅

Development of Electrosynthetic Systems based on Rational Design of Electrolytes and Electrocatalysts

(¹Graduate School of Engineering, Yokohama National University, ²JST PRESTO) ○Naoki Shida,^{1,2}

A shift from thermal processes in the chemical industry is required to achieve carbon neutrality. Organic electrolytic synthesis, in which molecular conversion of organic compounds is performed by electrolysis, is attracting attention as an "electrification" technology for organic synthesis processes because it can directly utilize electrical energy. However, organic electrolysis reaction systems still have issues controlling reaction selectivity and energy efficiency, which hinder social implementation.

The presenter has focused on electrolytes and electrocatalysts, which are the components of reaction systems unique to electrochemistry and has promoted the control of reaction selectivity and improvement of energy efficiency by rationally designing them, thereby pioneering innovative electrochemical molecular conversion processes. In the presentation, the presenter will review his research achievements in terms of (1) controlling the reactivity of radical ion species based on electrolyte design, (2) improving reaction selectivity and reaction rate based on electrocatalyst design, and (3) realizing innovative organic electrolytic synthesis processes. Recent developments in the strategic design of electrolytes and electrocatalysts will also be presented.

Keywords : *Electrosynthesis; Electrolyte; Electrocatalysis; Electrification; Green Chemistry*

カーボンニュートラル実現のためには、化学工業における熱プロセスからの転換が求められている。有機化合物の分子変換を電気分解で行う有機電解合成は、電気エネルギーを直接利用できることから、有機合成プロセスの「電化」技術として注目されている。しかし、有機電解反応システムには、反応選択性の制御やエネルギー効率の点で課題が残っており、社会実装への障壁となっている。

発表者は、電気化学特有の反応系の構成要素である電解質と電極触媒に着目し、これらを合理的に設計することで反応選択性の制御とエネルギー効率の向上を推進し、革新的な電気化学的分子変換プロセスを開拓してきた。本受賞講演においては、(1) 電解液設計に基づくラジカルイオン種の反応性制御^[1]、(2) 電極触媒設計に基づく反応選択性と反応速度の向上^[2]、(3) 革新的有機電解合成プロセスの実現^[3]、という観点からこれまでの研究成果を概説する。また、電解液と電極触媒の戦略的設計に関する最近の新たな研究の展開についても併せて紹介する。

[1] (a) N. Shida, Y. Imada, S. Nagahara, Y. Okada, K. Chiba, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 24; (b) N. Shida, H. Nishiyama, F. Zheng, S. Ye, D. S. Seferos, I. Tomita, S. Inagi, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 124, (c) S. Yoshinaga, M. Atobe, N. Shida, *Electrochemistry*, **2023**, *91*, 112002; (d) K. Okamoto, N. Shida, H. Morizumi, Y. Kitano, K. Chiba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206064. [2] (a) S. Nogami, N. Shida, S. Iguchi, K. Nagasawa, H. Inoue, I. Yamanaka, S. Mitsushima, M. Atobe, *ACS Catalysis*, **2022**, *12*, 5430; (b) Y. Ido, Y. Shimizu, N. Shida, M. Atobe, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, 5405, (c) J. N. Kondo, S. Ge, T. Suzuki, R. Osuga, T. Matsumoto, T. Yokoi, Y. Shimizu, A. Fukazawa, N. Shida, M. Atobe *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 19376. [3] Y. Shimizu, J. Harada, A. Fukazawa, T. Suzuki, J. N. Kondo, N. Shida, M. Atobe, *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 1010.

反応機構解析および機械学習を活用した不均一系触媒の開発

(北大触媒¹) ○清水 研一¹

Development of heterogeneous catalysts using mechanistic study and machine learning
(¹Institute for Catalysis, Hokkaido University) ○Ken-ichi Shimizu¹

We have developed mechanism-, theory- or data science-driven development of heterogeneous catalysts. The first half describes examples of catalyst development based on mechanistic analysis, and the second half describes examples of catalyst development based on machine learning (ML in Fig. 1) and automated global reaction route mapping.

Keywords : heterogeneous catalysts, reaction mechanism, machine learning

不均一系触媒の反応機構解析、及び、理論化学・データ科学を基盤とした新触媒探索方法を開発してきた。前半は機構解析に基づく触媒開発、後半は機械学習や反応経路自動探索法に基づく触媒開発例を述べる。

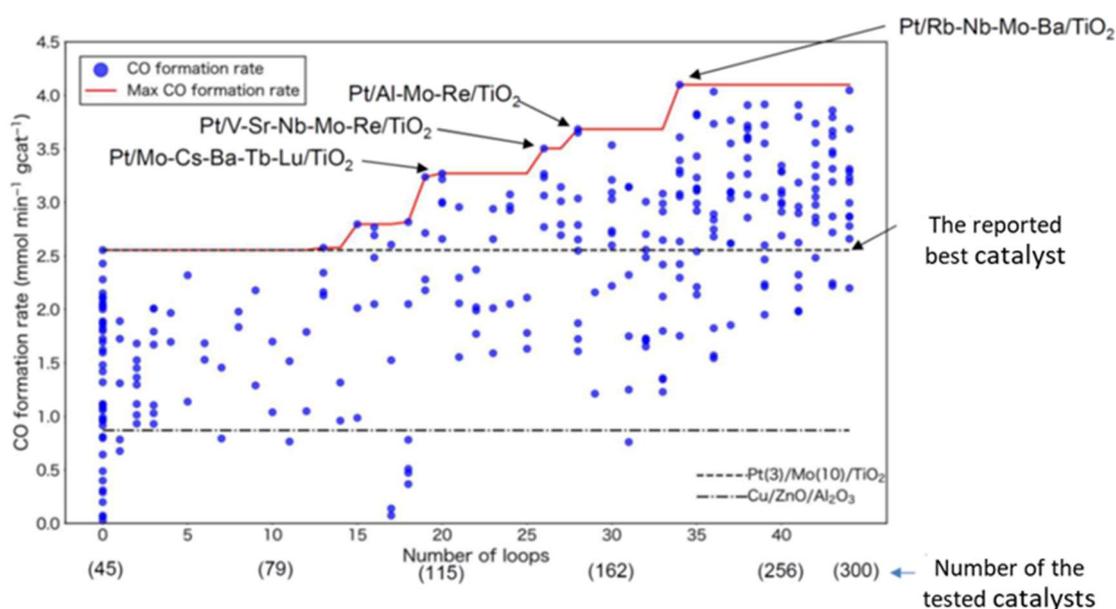


Fig. 1. Experimental catalytic activity of ML-recommended catalysts vs number of exp./ML cycles.

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-2pm] 受賞講演・特別講演

座長：山口 忠承、草間 博之、長南 幸安、網井 秀樹

◆ 日本語 ◆ 化学教育有功賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1326-2pm-01]

震災復興を基軸とした中高大連携の化学教育への貢献

○大橋 弘範¹ (1. 福島大学)

◆ 日本語 ◆ 化学教育有功賞受賞講演

13:30 ~ 14:00

[B1326-2pm-02]

化学教育活動の推進と探究的な単元設計確立への貢献

○鮫島 朋美¹ (1. 東京学芸大学附属国際中等教育学校)

14:00 ~ 14:10

休憩

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

14:10 ~ 14:40

[B1326-2pm-03]

フルオロアルケンを用いたオレフィンメタセシスの開発

○秋山 みどり¹ (1. 京大)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

14:40 ~ 15:10

[B1326-2pm-04]

カルボン酸とカルボン酸誘導体の触媒的活性化法の開拓

○矢崎 亮¹ (1. 九大)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:10 ~ 15:40

[B1326-2pm-05]

低原子価チタンを用いたアルコールのC-O結合ホモリシス

○菅 拓也¹ (1. 金沢大学)

震災復興を基軸とした中高大連携の化学教育への貢献

(福島大理工¹・福島大放射光利用 PRJ 研²) ○大橋 弘範^{1,2}

Contribution of Chemistry Education Based on Disaster Recovery through Collaboration among Junior High, High School and University Institutions (¹Faculty of Symbiotic Systems Science, Fukushima University, ²Research Institute of Synchrotron Radiation, Fukushima University) ○Hironori Ohashi^{1,2}

In the wake of the Great East Japan Earthquake and the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, chemical research related to disaster recovery in Fukushima was developed. And at the same time, a model for collaborative research among was established junior high, high school and university.

Keywords : Junior High - High School - University Collaboration, Disaster Recovery

東日本大震災と福島第一原子力発電所事故を契機に福島における震災復興を意識した化学研究を開発し、同時に中、高、大連携した研究のあり方を構築した。化学教育の内容とそのあり方に一石を投じた実践内容も含めて以下に紹介する。

1. 中学校・高校への模擬講義や講演会活動

福島大学着任後、福島県内の多くの中学校や高校において模擬講義や講演会を行い、化学の面白さを多角的に伝えてきた。特に、デジタル化が進む世の中において五感を利用した教育が重要だと考え、九州大学在任中に新設した講義「五感で学ぶ科学実験」や、福島大学での担当講義「理科教育法 I」で行っている講義内容に工夫を加えた模擬授業を行った。福島市立吾妻中学校の菅野俊幸教諭と連携し、理科の味覚の授業の際に、牛乳の味の差異について、官能試験やヨウ素デンプン反応を用いた演示実験の講義を行った。これらの実験は中学校だけでなく、高校や大学においても好評を得た。

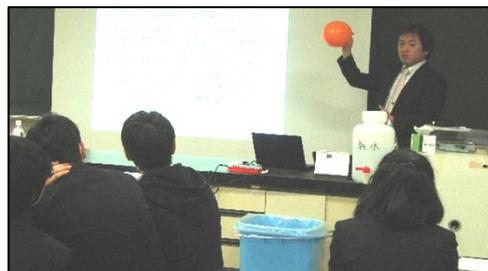
2. 福島県の中学校における化学研究の推進

福島県は震災以降、牛乳の生産高が他県と比較して著しく落ち込んでおり、牛乳の生産者はその美味しさに関わらず、販売に苦勞していた。そこで、菅野教諭と協力し牛乳の美味しさに関する研究を行い、「大学では遂行しにくい中学校のクラブ向きの研究」を創りあげた。化学分析で牛乳成分の日変動を味覚センサーで測定することにより中学生が随時変動する牛乳のデータを取ることが可能となった。

この研究とは別に、美味しいトマトに関する栽培研究も共同研究として行った。この研究で得られた科学的データを農家へ提供することを目指し、出荷用ミニトマト栽培農家に協力してもらい実験を行った。得られた実験の結果、ミニトマトの生育と美味しさの関連性を明らかにすることができた。牛乳やトマトの研究成果として、同校生活科学部の生徒の発表は、学校外のいくつかの発表会において賞を受賞しており、中でも、第8回ふくしま産業賞の学生金賞を受賞した。

3. 福島県の SSH 指定校への研究支援

2016年福島県立福島高校のスーパーサイエンスハイスクール (SSH) の運営指導委員任命を受け、その後、連続 8 年 SSH の指導委員を務めてきた。また、福島高校だけでなく他校の生徒へ発表および研究指導を行うなど、東北地方の SSH の発展に寄与してきた。



また、福島高校 SS 部放射線班の指導では、研究の指導の中で、大学や企業の研究室で実施できる研究ではなく、高校の化学クラブで実践できる研究が必要であると考へ、研究方法として、放射性セシウムとその最終処分材料の関連の研究を高校クラブでもできる研究に創りあげた。SS 部放射線班の発表は、学会や高校生向けの発表会において評価され、環境放射能除染学会のポスター賞を 2019 年度から 5 年連続で受賞するなど好評を得た。この取り組みは新聞の全国紙や地方紙で多く取り上げられ、さらに、第 8 回ふくしま産業賞の学生銀賞を受賞した。

4. 化学クラブの研究指導から福島復興研究への発展

福島復興とは、中学生や高校生など生徒を巻き込んだムーブメントであると考えた。震災直後は生徒の活動を含め多くの社会科学的研究がなされてきたが、理系の分野での研究は少なく、福島県に根付いていなかった。化学クラブで行う研究について、化学+ α で視点を変えれば中学校や高校の教育の延長で研究を実施できる内容がある。それは最終処分材料研究のような、直感的に復興につながる研究だけでなく、落ち込んだ農業や酪農に対して課題解決することも広い意味での復興研究に含まれる。その広い意味での復興研究は、中、高、各校で研究するだけでなく、中、高、大で連携して研究する研究体制が有効なのではと考へた。¹⁾ 専門家とともに連携したグループを創設することで、専門家の指導の下で通常では進めにくい研究を実施することができる。また、グループ間で情報交換することにより多様な研究課題にも対応できると考へた。実際に、福島大学 foR-A プロジェクト²⁾の下で福島高校の SS 部、福島市立渡利中学校、吾妻中学校の間で連携グループを構築し、森林除染と福島復興を結びつける研究の指導を行った。このグループによる研究活動の成果として、第 1 回福島テックグランプリにおいて連携グループとして賞を受賞した。研究の指導を行った中学校や高校のクラブで実施した個々の研究成果の受賞と合わせて、中学生や高校生の化学を基盤とした福島復興のための教育研究の方法の構築ができたと考えている。

- 1) 大橋弘範, 『中高大連携で加速する新しい研究のカタチに学ぶ人材育成』, 人材応援, 6, 34(2019).
- 2) 大橋弘範, 小井土賢二, 『令和元年度福島大学重点研究分野「foR プロジェクト」に指定された「福島特化型ガス化発電法の確立と最終処分材料へ変換されたセシウムの安全性評価』, 福島大学地域創造, 31(1), 1-4, (2019).

化学教育活動の推進と探究的な単元設計確立への貢献

(学芸大附属国際中等) ○鮫島朋美

Contribution to the Promotion of Chemistry Education Activities and the Establishment of Inquiry-based Unit Design (Tokyo Gakugei University International Secondary School)

○Tomomi Samejima

In the field of chemical education, I have served on many committees of the Chemical Society of Japan. I have also put special emphasis on experimental education and inquiry-based learning, and have designed and reported many units that incorporate experimental methods, efficiency, and inquiry-based learning.

For the Chemical Society of Japan committees, I have served as a member of the National High School Chemistry Grand Prix and Olympiad Committee, the Chemical Education Forum Planning Subcommittee, and the Chemical Education Curriculum Building Subcommittee, and have been involved in the promotion of chemical education.

In educational research, I have implemented and contributed to the spread of teaching methods and evaluation methods that contribute to the cultivation of qualities and abilities corresponding to globalization, as stated in the new Courses of Study. From the perspective of active learning, I have actively practiced inquiry-based learning by setting inquiry themes that integrate concepts and contexts, and have realized "what and how learners learn" rather than "what and how teachers teach". The background of these practices is the work done in the International Baccalaureate education program, in which I am deeply involved. Research and development is underway based on comparisons of the International Baccalaureate curriculum with the Courses of Study to ensure that the practices are in line with the current state of chemistry education in Japan.

Keywords : Chemical Education; Inquiry-based learning;

化学教育において、日本化学会の多数の委員会委員を歴任し、また実験教育や探究的な学びの実現に特に力を入れ、実験方法の考案や効率化および探究的な学びを取り入れた単元設計を多く実践し、報告してきた。

日本化学会委員会においては、全国高校化学グランプリ・オリンピック委員会、化学教育フォーラム企画小委員会、化学教育カリキュラム構築小委員会の委員を歴任し、化学教育の推進に携わってきた。

また教育研究においては、新学習指導要領にも謳われるグローバル化に対応した資質・能力の育成に寄与する授業方法や評価方法を実践し、その普及にも貢献した。アクティブ・ラーニングの視点に立ち、概念と文脈とを統合した探究テーマの設定による探究的な学びの実践を積極的に行い、「教師が何をどのように教えるか」ではなく、「学習者が何をどのように学ぶか」を実現してきた。具体的な実践例は、日本化学会「化学と教育」誌に寄稿している。これらの実践の背景には、深く携わっている国際ばかりロレアの教育プログラムでの取り組みがあり、国内の化学教育の現状に即した実践となるよう、国際バカロレアのカリキュラムと学習指導要領との比較に基づき、研究開発を進めている。

フルオロアルケンを用いたオレフィンメタセシスの開発

(京大院工) ○秋山 みどり

Development of Olefin Metathesis using Fluoroalkenes (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Midori Akiyama

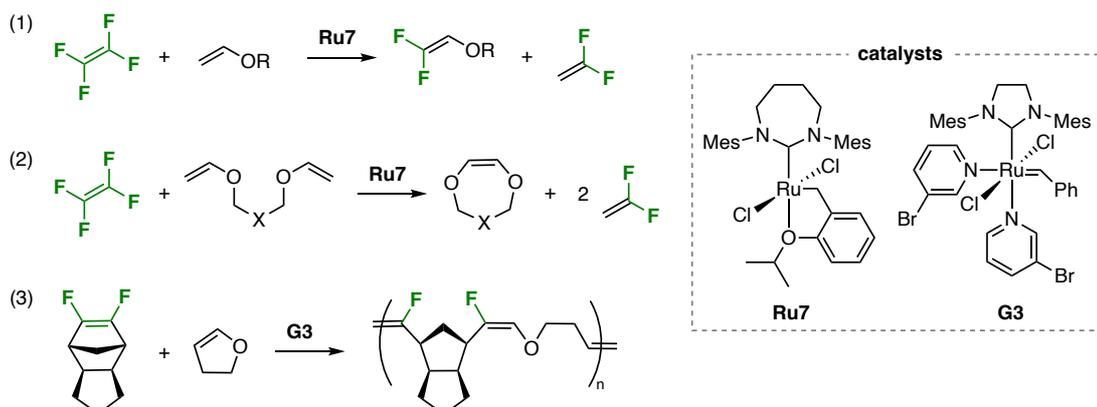
Olefin metathesis is a valuable reaction for the transformation of alkenes. However, there is a considerable limitation: Fluoroalkenes are known to be reluctant substrates due to the generation of thermodynamically stable Fischer-type fluorocarbene intermediates. Here, we report the following topics regarding to olefin metathesis of fluoroalkenes in combination with alkenyl ethers (Scheme 1).

(1) Discovery of a highly active Ruthenium catalyst for cross-metathesis of tetrafluoroethylene (TFE). A drastic increase in catalyst turnover number is accomplished in the cross-metathesis of TFE and vinyl ethers. **Ru7**, with a seven-membered ring *N*-heterocyclic carbene ligand, reached a TON of 4100; this is 2 orders of magnitude higher than the highest hitherto reported value. With this catalytic system in hand, we synthesize various fluoroalkenes in good efficiency.^[1]

(2) Development of TFE-mediated ring-closing metathesis (RCM). Arming with the aforementioned efficient catalytic system, we achieved synthesis of cyclic 1,2-dioxyethene larger than six-membered. Because RCM of divinyl diol is thermodynamically disfavored, it hardly proceeds. We overcome this limitation by addition of TFE in situ, which makes the reaction exergonic.

(3) Development of alternating ring-opening metathesis (ROMP) of fluorinated norbornenes and dihydrofuran. Norbornene derivatives (NBEs) are commonly used monomers for ROMP. We find that vinylic fluorine substitution suppresses homopolymerization of NBEs, which can be harnessed to achieve alternating ROMP with dihydrofuran. The fluorine substitution not only controls the reactivity, but also tunes the stability and degradability of the obtained polymer.^[2]

Keywords : Olefin metathesis; Ruthenium catalyst; Fluoroalkene



Scheme 1. Three kinds of olefin metathesis using fluoroalkenes developed in the present work

オレフィンメタセシスは、二つの二重結合を組み替える有用な反応である。しかし二重結合にフッ素が直接結合したフルオロアルケンには、オレフィンメタセシスに対して反応活性が著しく低いことが知られている。これに対して我々は、フルオロアルケンを用いたオレフィンメタセシスについて (1) 反応性を劇的に向上させる触媒開発 (2) 反応性を活かした新しい反応様式の開拓 (3) 反応性の低さを配列制御に利用した重合系の開発を行った (Scheme 1)。以下に詳細を述べる。

(1) テトラフルオロエチレンを用いたクロスメタセシスに対する高効率触媒の発見^[1]：テトラフルオロエチレン (TFE) は比較的安価な工業原料であるが、その用途は高分子の原料が主であり、有機合成での利用は限られている。2015年に TFE を用いたクロスメタセシスの初めての例が報告されたが、その触媒回転数は 13.4 と低い値であった。これに対して我々は、配位子に七員環 *N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有する **Ru7** が特異的に高い触媒活性を示すことを見出した。反応条件を最適化すると、触媒回転数は最大 4100 まで到達した。

(2) テトラフルオロエチレンが媒介する閉環メタセシスの開発：閉環メタセシス (Ring-Closing Metathesis, RCM) は中員環の代表的合成法であるが、ジビニロキシアルカンの RCM は進行しないことが知られている。我々は前述の TFE を用いたクロスメタセシスの検討において見出した副反応をヒントに新たな RCM 反応系を開発し、ジビニロキシアルカンから六から九員環の環状 1,2-ジオキシエテンを合成することに成功した。TFE 雰囲気下、ジビニロキシアルカンを触媒量の **Ru7** と混合すると、環状 1,2-ジオキシエテンが得られた。**Ru7** の代わりに汎用の Hoveyda–Grubbs 触媒を用いた場合、また TFE の非存在下では、反応は進行しなかった。DFT 計算により、TFE の存在が RCM を熱力学的にも速度論的にも有利にすることを明らかとした。

(3) フルオロノルボルネンを用いた交互開環メタセシス共重合の開発^[2]：開環メタセシス重合 (Ring-Opening Metathesis Polymerization, ROMP) は、工業的にも利用される有用な反応である。代表的なモノマーであるノルボルネンは ROMP に対して非常に反応性が高く、単独重合体が効率よく得られる。しかしその反応性の高さから反応性の制御が難しく、配列を交互に制御した他のモノマーとの共重合が課題であった。我々はフルオロアルケンのメタセシスに対する反応性の低さを逆手にとって、ノルボルネンの共重合の配列制御に利用しようと考えた。**G3** 触媒の存在下、フルオロノルボルネンとジヒドロフランを反応させると、分子量 10000 を超える完全交互共重合体が得られた。また、ノルボルネンへのフッ素置換は、モノマーの反応性だけでなく得られる共重合体の特性にも影響を与えることを見出した。

[1] Mori, K.; Akiyama, M.; Inada, K.; Imamura, Y.; Ishibashi, Y.; Takahira, Y.; Nozaki, K.; Okazoe, T. "Highly Active Cross Metathesis of Tetrafluoroethylene with a Seven-membered NHC-Ruthenium Catalyst" *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20980–20987.

[2] Tashiro, K.; Akiyama, M.; Kashiwagi, K.; Okazoe, T. "The Fluorocarbene Exploit: Enforcing Alternation in Ring-Opening Metathesis Polymerization" *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2941–2950.

低原子価チタンを用いたアルコールの C-O 結合ホモリシス

(金沢大院自然) ○菅 拓也

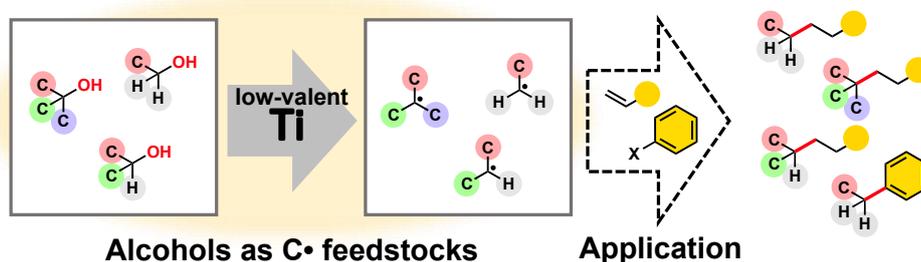
Low-Valent Titanium-Mediated C–O Bond Homolysis of Alcohols (*Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*)

○Takuya Suga

Alcohols serve as common precursors of various reactive intermediates for C–C bond formation, albeit through appropriate functional group interconversion (FGI) such as halogen substitution. In this presentation, we introduce a method to homolytically cleave hydroxy C–OH bonds without any FGIs, and the synthetic applications of the generated carbon radicals. Highly oxophilic low-valent titanium reductants were found to directly cleave the C–OH bonds. For example, TiCl_4 (2,4,6-collidine) can activate benzylic $\text{C}(\text{sp}^3)\text{–OH}$ bonds,¹ whereas TiCl_2 (cat) (cat = catecholate) can also activate “non-activated” $\text{C}(\text{sp}^3)\text{–OH}$ bonds.² The synthetic application includes radical addition reaction to electron-deficient alkenes,^{1,2} nickel-catalyzed cross-coupling reactions with aryl halides,³ and reaction with styrenes.⁴ Furthermore, it was also found that an ether C–O bond in a certain substructure can be cleaved as well.

Keywords : Alcohols; Radicals; Titanium

アルコールは様々な活性中間体の共通前駆体とみなされているが、多くの場合、それらはハロゲン化のようなヒドロキシ基の官能基変換を前提としている。本発表では、官能基変換を経ることなくヒドロキシ基の C–OH 結合をホモリティックに切断する方法と、生じた炭素ラジカルの合成化学的利用法について紹介する。我々は、高い酸素親和性と還元力を併せ持つ「低原子価チタン」を利用することによって、直接的に C–OH 結合を活性化する手法を開発した。例えば、還元剤とともに TiCl_4 (2,4,6-collidine) を用いれば、ベンジルアルコールの $\text{C}(\text{sp}^3)\text{–OH}$ 結合を¹⁾、 TiCl_2 (cat) (cat = catecholate) を用いれば、その他の「不活性」 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{–OH}$ 結合も切断可能である²⁾。これらの手法は、電子不足アルケンへの付加反応や^{1,2)}、ニッケル触媒によるクロスカップリング³⁾、スチレン誘導体への付加反応⁴⁾などに利用できる。また、ある種のエーテル C–O 結合も同様に活性化できることが判明したので、併せて紹介する。



1) T. Suga, S. Shimazu, Y. Ukaji, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5389.

2) T. Suga, Y. Takahashi, C. Miki, Y. Ukaji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112533.

3) T. Suga, Y. Ukaji, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7846.

4) T. Suga, C. Miki, Y. Ukaji, *ChemistryEurope*, **2023**, *1*, e202300033.

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 16:55 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-2vn] 受賞講演・特別講演

座長：瀬高 渉、田中 賢

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:55 ~ 16:25

[B1326-2vn-01]

有機半導体とレドックス活性ユニットの化学結合・界面接合による新機能の開拓

○田原 圭志朗¹ (1. 香川大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

16:25 ~ 16:55

[B1326-2vn-02]

効率的な高分子主鎖変換を実現するマクロサイクル錯体の開発と機能開拓

○山本 浩司¹ (1. 就実大学)

有機半導体とレドックス活性ユニットの化学結合・界面接合による新機能の開拓

(香川大創造工) 田原 圭志朗

Covalent Bonding and Interface Junction between Organic Semiconductors and Redox-active Units toward Adding New Features (¹ Faculty of Engineering and Design, Kagawa University)
○Keishiro Tahara

Organic semiconductors are important materials that play a central role in organic electronics, but molecular design guidelines and printing processes to increase the carrier mobility of electrons and holes are being partially established. Here I present representative examples of adding new features to a well-known, small molecular p-type organic semiconductor, benzothienobenzothiophene (BTBT) through combining redox-active units. First, conjugation of a self-assembled monolayer having ferrocene units and a crystalline thin film of a BTBT derivative exhibited electrical bistability in transistor operations through trapping and detrapping of hole carriers at the ferrocene/BTBT interface. Second, covalent attachment of a pyridyl unit followed by hybridization of a bulky Lewis acid transformed a hole transport material to an electrochemiluminescence emitter in the solid-state function of BTBT.

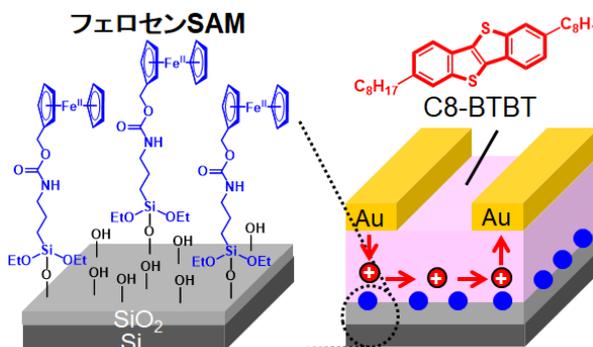
Keywords : Self-assembled Monolayers; Redox-active; Organic Semiconductor; Organic transistor; Electrochemiluminescence

有機半導体は、有機エレクトロニクスの中核を担う重要な材料であるが、電子・ホールキャリア移動度を高めるための分子設計指針や印刷プロセスは部分的に確立されつつある。近年の潮流の一つは、「電気化学分野」との融合であり、電荷輸送層の代替として電解質をドーピングさせた発光電気化学セルや、有機半導体層と電解質溶液を接触させた電気化学トランジスタなどが開発されている。バイオセンシングやデバイスの更なる高性能化に向け、デバイス心臓部の有機半導体材料に、元来の電荷輸送特性に加え、イオン伝導性や発光性などを新たな機能を付与することが鍵となる。一方で、講演者は、これまで一貫して分子のレドックスを活かした機能開拓に取り組んできた。レドックス活性ユニットを集積した超分子組織体や電解触媒など、電気化学分野での研究で得られた知見¹⁻⁴⁾を有機半導体材料の新機能の開拓に活かすことを着想した。本講演では、優れた大気安定性と高いホール移動度を示す p 型有機半導体である、ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) を基幹物質に用いた成果を紹介する。

1. 分子一層からなる超薄膜の作製と不揮発性メモリへの応用

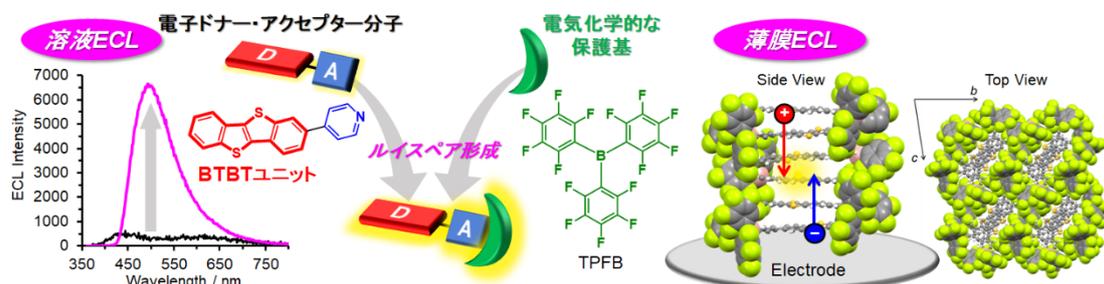
材料の表面の性質を調整・改変する有効な手段として、自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer, SAM)の作製が挙げられる。これまでレドックス活性 SAM の大半は、導電性物質(電極)の表面に固定化されてきた。本研究では、絶縁体の SiO₂ 熱酸化膜の表面を新たなターゲットとし、フェロセン誘導体の新規シランカップリング剤を用いて SAM を作製した。その上方に長鎖アルキル基を有する C8-BTBT を接合させ、新たな界面を開発した。金を蒸着させ、トランジスタ動作を評価したところ、

フェロセン SAM が電荷捕獲層として機能することを見出した。電子ドナー性 SAM と p 型有機半導体の初めての組み合わせにより、同一のゲート電位でドレイン電流の ON/OFF の 2 状態を取る電氣的な双安定性を達成できた⁵⁾。また、白金錯体と SiO₂ 表面の水酸基の間での配位子交換反応を利用して、白金錯体の SAM を作製した。白金錯体のπ拡張した配位子と分子性の有機半導体層が、界面でπ-π スタックによって噛み合う効果でホール移動度が向上し、接合させる SAM の種類によりバルク材料の電荷輸送特性が改変できることを見出した^{6,7)}。



2. ホール輸送材料から電気化学発光材料への固体機能の変換

電気化学発光(Electrochemiluminescence, ECL)は、電極表面での電気化学反応を利用することで、時空間的に制御された形で簡便に発光を生成できる。純有機物の ECL 材料は、原料の安定供給や低コスト化の点で有利だが、一般にラジカルイオンの安定性が低く、ECL 生成前に後続の化学反応が副反応として進行する問題がある。そこで、本研究では、ルイス酸とルイス塩基のペア形成を利用し、有機ホウ素化合物の TPFB を防護具として BTBT 誘導体に装着させた。その結果、溶液中で ECL 強度を最大で 156 倍にまで向上できた。また、ルイスペアの結晶状態では、BTBT の一次元πスタックカラムを TPFB が被覆する分離積層型超分子構造が構築されていた。リン酸緩衝液に接触させ、結晶性薄膜からの ECL を観測することに成功した。BTBT は優秀なホール輸送材料であるが、発光量子収率は低いため、発光材料としては検討されてこなかった。本研究ではルイスペア形成により、BTBT の超分子配列を二次元ヘリンボンから一次元πスタックカラムに変換した。BTBT の電子カップリングの経路を利用した電気化学ドーピングという薄膜 ECL 生成の新しい機構を創出できた⁸⁾。



1) *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15071. 2) *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 13728. 3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, 91, 1630 [BCSJ Award Article]. 4) *Chem. Lett.* **2020**, 49, 485 [Highlight Review]. 5) *Langmuir* **2020**, 36, 5809. 6) *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7367. 7) *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 17945. 8) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202301109 [Hot Paper] [Front Cover].

効率的な高分子主鎖変換を実現するマクロサイクル錯体の開発と機能開拓

(就実大薬¹) ○山本 浩司¹

Development of Macrocyclic Complexes Enabling Efficient Polymer Main Chain Conversion and Exploration of Their Functions (¹*Department of Pharmaceutical Sciences, Shujitsu University*) ○Koji Yamamoto¹

Complete transformation of polymer main chains is an attractive process to produce functional materials. However, polymer main chain transformation reactions generally fail in low conversion. On the other hand, in living systems, biopolymers penetrate the inner cavity of cyclic enzymes, and the polymer main chains are converted continuously from the molecular end to complete the reactions. In this study, we developed a variety of macrocycle complexes composed of a transition metal and a cyclic ligand and achieved complete transformation of the polymer main chains. Furthermore, the functions of the complexes were also explored.

Keywords : *Macrocyclic Complexes; Transformation of Polymer Main Chain; Rotaxane; Macrocyclic Ligand*

高分子主鎖の化学構造の完全な変換・改変は極めて魅力的な物質創出プロセスとなり、高分子科学のみならず高分子産業に大きなインパクトを与えると期待される。しかし、高分子の側鎖変換の報告例は多いが、主鎖変換の例は極めて限られる¹⁾。一方、生体内においては、多糖、核酸などの生体高分子の反応が酵素によって高効率に触媒される。DNA合成酵素やλ-エキソヌクラーゼはトンネル状の内孔をもち、この内孔に生体分子を貫通させ、末端から連続的 (Processive) かつ完全に反応させる。本研究では、Processiveな酵素反応から着想し、環状配位子の内孔に遷移金属を配位させたマクロサイクル錯体に着目した (図 1a)。錯体内孔で基質が配位すると、貫通 (擬ロタキサン) 構造を形成し、非環状錯体では成し得ない触媒作用および機能を発現する。マクロサイクル錯体を種々開発し²⁻⁴⁾、高分子主鎖の完全改変を実現した (図 1b)⁵⁾。さらに、同錯体から得られるロタキサン構造を活かした機能を開拓した^{6,7)}。

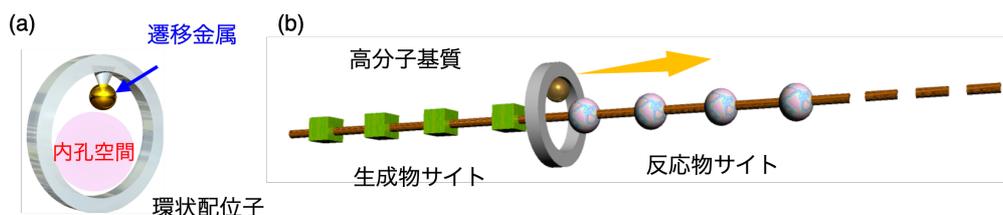
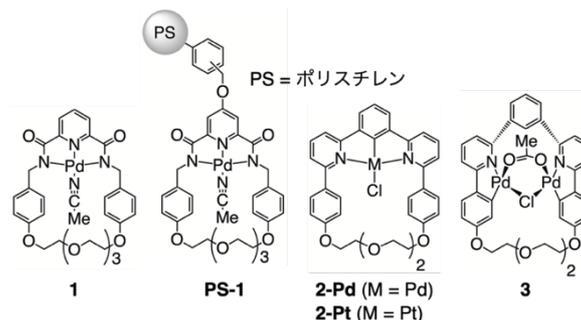


図 1. (a) マクロサイクル錯体および (b) 擬ロタキサン構造を経る主鎖変換の概念図

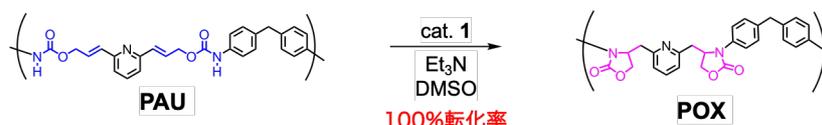
1. マクロサイクル錯体が触媒する高分子主鎖変換

触媒反応の成功には配位子および錯体が鍵を握る。まず、**1** を起点に、錯体 **PS-1**, **2**, **3** を合成し、構造と性質を明らかにした。このうち、錯体 **1** および **2-Pt** を用いて、高分子主鎖の完全改変を実現した⁵⁾。ポリアリルウレタン (PAU) を触媒量の **1** で処理すると、分子内ヒドロアミノ化が主鎖上で進行し、ポリオキサゾリジノン (POX) が転化率 100% で得られた (式 1a)。また、ポリジフェニルアセチレン (PDA) をトリエチルシラン存在下、触媒量の **2-Pt** で処理すると、分子間ヒドロシリル化が進行し、

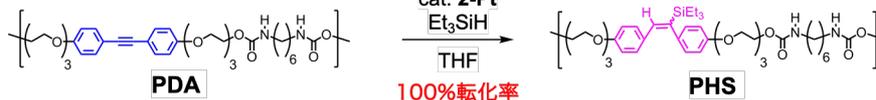
ポリヒドロシラン (**PHS**) が転化率 100% で得られた (式 1b). 本反応系では, 擬ロタキサン構造を中間体として経過し, 高分子主鎖上の反応点が内孔で連続的に変換されることが ^1H NMR より示唆された. 特筆すべき点として, 分子量が高い高分子ほど反応が速やかに完結した. 実用的観点からも注目すべき高分子反応の新様式の開発に成功した.



(a) Pd触媒的分子内ヒドロアミノ化



(b) Pt触媒的分子間ヒドロシリル化



式 1. 高分子基質の (a) 分子内ヒドロアミノ化および (b) 分子間ヒドロシリル化

2. 二核錯体の機能開拓：二重貫通[3]ロタキサン形成とロタキサン架橋剤

複数の金属中心を同一分子内にもつ複核錯体は, 単核錯体では成し得ない機能や反応性を示す. また, 分子認識の観点から, **1** の内孔を拡大した巨大空間に興味を持たれる. この二点から 60 員環配位子を有するパラジウム二核錯体 **4** を設計した (図 2). **4** は 1 つの環分子に 2 つの軸分子が貫通した二重貫通[3]ロタキサンの構築に有用であり, ロタキサン架橋剤としても機能した⁶⁾. また, **4** は配位架橋剤としても機能した⁷⁾. 以上, マクロサイクル二核錯体の新たな活用法を提示した.

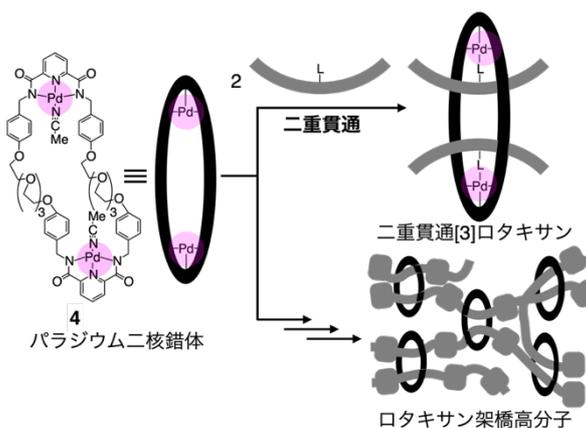


図 2. パラジウム二核錯体 **4** の機能

- 1) A. V. Zhukhovitskiy, M. Ratushnyy, R. A. J. Ditzler, *Synlett* **2022**, 33, 1481; 2) K. Yamamoto, K. Higuchi, M. Ogawa, H. Sogawa, S. Kuwata, Y. Hayashi, S. Kawauchi, T. Takata, *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 536; 3) K. Yamamoto, K. Higuchi, S. Kuwata, Y. Hayashi, S. Kawauchi, T. Takata, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 2781; 4) K. Yamamoto, R. Nameki, H. Sogawa, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 151870; 5) T. Takata, K. Yamamoto, K. Higuchi, M. Ogawa, A. Kawasaki, S. Mizuno, H. Iwasaki, M. Nagashima, Y. Hayashi, S. Kawauchi, K. Nakazono, Y. Koyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202303494; 6) K. Yamamoto, R. Nameki, H. Sogawa, T. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18179; 7) K. Yamamoto, H. Sogawa, T. Takata, *Polym. J.* **2021**, 53, 565.