

2024年3月20日(水)

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20日(水) 9:00 ~ 11:40 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-3am] 受賞講演・特別講演

座長：河野 正規、君塚 信夫、田中 健太郎

日本語 学会賞受賞講演

9:00 ~ 9:50

[B1325-3am-01]

金属錯体の光化学を基盤とする光触媒システムの創製

○石谷 治^{1,2} (1. 東京工業大学、2. 広島大学)

日本語 学会賞受賞講演

10:00 ~ 10:50

[B1325-3am-02]

水分解および二酸化炭素還元のための人工光合成型半導体光触媒の開発

○工藤 昭彦¹ (1. 東京理科大学)

日本語 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1325-3am-03]

電子顕微鏡で明らかにするクラスターの原子ダイナミクス

○今岡 享稔¹ (1. 東京工業大学)

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20日(水) 9:00 ~ 11:40 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-3am] 受賞講演・特別講演

座長：時任 宣博、石川 春樹

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

9:00 ~ 9:50

[B1326-3am-01]

特徴的トポロジーを持つ中・高分子の精密合成と物性・機能の解明

○山子 茂¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

9:50 ~ 10:40

[B1326-3am-02]

フローマイクロリアクター研究が導く高速合成化学

○永木 愛一郎¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:40 ~ 11:10

[B1326-3am-03]

冷却イオントラップ赤外分光法による天然イオノフォアにおけるイオン認識機構の解明

○平田 圭祐¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

11:10 ~ 11:40

[B1326-3am-04]

極低温イオントラップ気相分光が拓く超原子価化合物の化学

○村松 悟¹ (1. 広島大)

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20日(水) 13:00 ~ 15:40 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-3pm] 受賞講演・特別講演

座長：藤井 正明、内藤 俊雄、鈴木 俊法

日本語 学会賞受賞講演

13:00 ~ 13:50

[B1325-3pm-01]

複雑化学系の応用量子化学研究

○吉澤 一成¹ (1. 九州大学)

日本語 学会賞受賞講演

13:50 ~ 14:40

[B1325-3pm-02]

固体電気化学プロセスを利用した分子性物質の新規物性探索

○阿波賀 邦夫¹ (1. 名古屋大学)

日本語 進歩賞受賞講演

14:40 ~ 15:10

[B1325-3pm-03]

遷移金属錯体を用いた新規触媒的窒素固定反応の開拓

○栗山 翔吾¹ (1. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語 若い世代の特別講演

15:10 ~ 15:40

[B1325-3pm-04]

合成金属-硫黄クラスターを利用した酵素の生化学的解析と小分子還元反応

○谷藤 一樹¹ (1. 京都大学)

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20日(水) 15:55 ~ 17:15 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-3vn] 受賞講演・特別講演

座長：上田 実、南後 恵理子

日本語 女性化学者奨励賞受賞講演

15:55 ~ 16:25

[B1325-3vn-01]

膜ペプチド理論設計による生体分子材料の開発とその動的機能・構造

○新津 藍^{1,2} (1. 理化学研究所、2. JST-さきがけ)

日本語 学会賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1325-3vn-02]

複合糖鎖を用いた自然免疫の機構解析と制御

○深瀬 浩一¹ (1. 大阪大学)

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20日(水) 15:55 ~ 17:15 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-3vn] 受賞講演・特別講演

座長：猪股 克弘、田口 哲

日本語 化学教育有功賞受賞講演

15:55 ~ 16:25

[B1326-3vn-01]

小中学生に向けたオーダーメイド科学教育

○上條 利夫¹ (1. 鶴岡工業高等専門学校)

日本語 化学教育賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1326-3vn-02]

化学だいすきクラブの活動を中心とした化学の教育と普及への貢献

○荻野 賢司¹ (1. 東京農工大学)

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20日(水) 9:00 ~ 11:40 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-3am] 受賞講演・特別講演

座長：河野 正規、君塚 信夫、田中 健太郎

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

9:00 ~ 9:50

[B1325-3am-01]

金属錯体の光化学を基盤とする光触媒システムの創製

○石谷 治^{1,2} (1. 東京工業大学、2. 広島大学)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

10:00 ~ 10:50

[B1325-3am-02]

水分解および二酸化炭素還元のための人工光合成型半導体光触媒の開発

○工藤 昭彦¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1325-3am-03]

電子顕微鏡で明らかにするクラスターの原子ダイナミクス

○今岡 享稔¹ (1. 東京工業大学)

金属錯体の光化学を基盤とする光触媒システムの創製

(東工大理¹・広島大院先進理工²) 石谷 治^{1,2}

Development of Photocatalytic Systems Based on Photochemistry of Metal Complexes
(¹School of Science, Tokyo Tech., ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.) ○Osamu Ishitani^{1,2}

Global warming and shortage of fossil resources are serious concerns for humanity. Artificial photosynthesis that converts sunlight energy to chemical energy is one of promising research fields for giving solutions to these problems. In this presentation, I summarize our researches for developing photocatalytic systems based on photochemistry of transition metal complexes, which aims at construction of useful artificial photosynthesis.

Keywords : Artificial Photosynthesis, Photochemistry of Metal Complexes, Photocatalyst for CO₂ Reduction, Photocatalyst for Hydride Transfer, Accumulation of Photon Energy

近未来の人類の存亡に関わる資源・エネルギー・地球環境問題の解決には、太陽光エネルギーを高効率で貯蔵可能な化学エネルギーに変換するための反応系の構築が必要不可欠である。

我々は、互いに相互作用する金属と配位子の軌道に関わるため多様で興味深い反応性を示す金属錯体の光励起状態に着目し、これを活用することで新たな光エネルギーの化学エネルギーへの変換システム（人工光合成）の創成を目指して研究を進めている。その結果、金属錯体の可視光吸収特性、光反応性や触媒特性を制御し高機能化する新手法の開発に成功し、それらを活用することで金属錯体を中核とした人工光合成、特に新たな高機能 CO₂ 光触媒還元システムを創製することができた。これまで得られた成果は、以下のように纏められる（各項目を報告した代表的な総説・論文を、本文最後に紹介する）。

1. CO₂還元を駆動する金属錯体光触媒の高機能化
2. 金属錯体光触媒と半導体の創発的融合による Z スキーム型光触媒の開発
3. 高い CO₂捕集機能を有する金属錯体触媒の発見と低濃度 CO₂を直接還元する光触媒系および電気化学触媒系への展開
4. ヒドリド移動だけを駆動する金属錯体光触媒の創製
5. Re(I)錯体の新規光反応の発見と光捕集機能を有する錯体ポリマー合成への応用
6. 金属錯体の新しい光物性制御法の開発

本講演では、このような研究を行うにいった経緯を含め、上述の成果を概説する。

References

- 1) (a) *J. Photochem. Photobiol. C*, **2015**, 25, 106-137; (b) *ACS Catal.* **2017**, 7, 70-88. 2) *Acc. Chem. Res.* **2022**, 55, 978-990. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6640-6660. 4) *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 477, 214955. 5) (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11448-11455; (b) *Chem. Sci.* **2014**, 5, 639-648; (c) *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15722-15734. 6) *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2673-2683.

水分解および二酸化炭素還元のための人工光合成型半導体光触媒の開発

(東理大理) 工藤昭彦

Development of Semiconductor Photocatalysts for Water Splitting and CO₂ Reduction of Artificial Photosynthesis

(Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Akihiko Kudo

It is indispensable to develop technologies to produce green hydrogen and utilize carbon dioxide using water as an electron donor for achievement of a carbon neutral society and solution of resources, energy, and environmental issues. Artificial photosynthesis using a semiconductor photocatalyst is one candidate for it. In the present study, development of single-particulate and Z-schematic photocatalysts based on metal oxides and sulfides for water splitting and reduction of carbon dioxide are introduced.

Keywords: photocatalyst, artificial photosynthesis, water, hydrogen, carbon dioxide

地球規模での資源・エネルギー・環境問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現を達成するためには、グリーン水素製造法およびCO₂の資源化技術(CCU)の確立が不可欠である。その理想的な将来技術として、粉末光触媒を用いた水分解やCO₂還元が注目されている。粉末光触媒を用いた低コストなグリーン水素製造が実用化されれば、学術的・社会的インパクトは計り知れないものとなる。演者らは、独自の光触媒設計指針に基づき数多くの水分解系光触媒を開発してきた。さらに、独自に開発した光触媒と助触媒を用いて、水を電子源としたCO₂の高選択的還元反応を世界に先駆けて達成した。以下に、具体的な研究成果を紹介する。

1. 高い量子収率を示す金属酸化物光触媒の開発

水分解に対して57%の量子収率を示すタンタル酸ナトリウム光触媒(NiO/NaTaO₃:La)を開発した。この光触媒は、基板に塗ってある光触媒の粉を水に浸けて光をあてるだけで、水分解(H₂O→H₂ + 1/2O₂)により生成する水素と酸素の泡が目視できるほどの高活性を示す。当時、粉末光触媒では高効率な水分解は不可能であるという見方に対して、この光触媒は、簡便なシステムとして「光触媒の粉と水」だけでも高効率な水分解が可能であることを実証した。

2. 独自の設計指針による可視光応答性金属酸化物および硫化物光触媒の開発

太陽光の有効利用の観点から、可視光応答性光触媒の開発は重要な課題となっている。遷移金属ドーピング、価電子帯制御、および固溶体形成といった独自のバンドエンジニアリング・クリスタルエンジニアリングを駆使して、多様な可視光応答性金属酸化物・硫化物光触媒を開発してきた。

TiO₂やSrTiO₃などの紫外光応答性光触媒に、Rh, Ir, Ru, Cr, NiとTa⁵⁺やSb⁵⁺などを共ドーピングすることにより、水素生成や酸素生成に活性を示す数多くの可視光

応答性光触媒の開発に成功した。遷移金属ドーピングによる可視光応答化は望ましくないというそれまでの常識に対して、適当なホストとドーパント・共ドーパントを選択すれば、可視光応答性を発現できることを実証した。

価電子帯制御では、Bi(III)、Sn(II)、Ag(I)、Cu(I)が効果的な光触媒構成元素であることを見いだした。その代表例として、2.4eVのバンドギャップを持つBiVO₄光触媒があげられる。Bi6s軌道がこの材料の価電子帯上端に寄与し、価電子帯を押し上げてバンドギャップを狭くしているのが特徴である。このBiVO₄光触媒は、常温常圧付近でのソフト溶液プロセスにより簡便に合成できる。この光触媒は、水の酸化による酸素生成のための粉末光触媒および光アノード材料として、世界中で研究の対象となっている。

3. 単一粒子型およびZスキーム型可視光水分解光触媒系の開発

独自のドーピング手法により開発された可視光応答性光触媒に対して、ドーピング量、合成法、助触媒などを検討することにより、可視光水分解に活性を示すSrTiO₃:Rh, Sb, SrTiO₃:Ir, Sb, Al, SrTiO₃:Ru, Sb, Al, SrTiO₃:Cr, Alなどの単一粒子型金属酸化物光触媒の開発に成功した。この中でも、SrTiO₃:Ir, Sb, AlやSrTiO₃:Ru, Sb, Al光触媒は、600nm以上の可視光に応答し水を分解することができる。これらの光触媒は化学的に安定な金属酸化物という点が特徴であり、可視光応答性単一粒子型水分解光触媒としては世界最高レベルの性能を示す。

Zスキーム型可視光水分解光触媒として、SrTiO₃:Rh, BiVO₄, および種々の電子伝達剤を組み合わせた多様な光触媒系を開発してきた。また、電子伝達剤を用いない接触型やコンボジット型Zスキーム系も見いだしてきた。

4. 水を電子源とした二酸化炭素還元到高活性な光触媒の開発

光触媒を用いたCO₂還元において、人工光合成の観点から水を電子源とし、酸素を生成することは極めて重要な課題である。アルカリ土類をドーピングしたNaTaO₃やBaLa₄Ti₄O₁₅光触媒にAg助触媒を担持することにより、CO₂還元による一酸化炭素生成が高効率に進行することを見いだした。水とCO₂のみから、水溶液中の反応であるにも関わらず、水素生成よりも一酸化炭素生成が90%以上の選択性で進行したことは特筆すべきことである。これは、水溶液中で、水を電子源として酸素生成を伴いながら高選択的にCO₂を還元した初めての光触媒系である。さらに、Agの代わりにRh-RuやPd-Ni複合助触媒を用いると、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素も生成することを明らかにした。一方、Zスキーム型光触媒系として、二酸化炭素還元光触媒として(CuGa)_{0.5}ZnS₂, 酸素生成光触媒としてBiVO₄, 電子伝達剤として還元型酸化グラフェン(RGO)を用いることにより、光触媒を懸濁させた水溶液中において水を電子源としたCO₂還元が可視光照射下で進行することを見いだした。

電子顕微鏡で明らかにするクラスターの原子ダイナミクス

(東工大化生研) ○今岡 享稔

Revealing Atomic Dynamics of Clusters with Electron Microscopy (*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*)

○Takane Imaoka

The structure of atomic clusters supported on the surface of solid supports is amorphous and constantly changing, making structural analysis methods such as X-ray diffraction completely ineffective. To elucidate the reality of these atomic clusters, we developed a new method of structural analysis based on the direct observation of atomic images and their dynamics using an atomic resolution electron microscope. As a result, in addition to the AuAgCu triatomic molecule, we discovered 20 types of previously unobserved homonuclear and heteronuclear metal diatomic molecules, and revealed the super-miscibility effect of metals and inorganic substances that manifests only at the sub-nanoscale.

Keywords : *Electron microscopy, Clusters, Dynamic structures, Alloying, Subnanoparticles*

固体担体表面に担持された原子クラスターの構造はアモルファスであり刻一刻と変化するため、X線回折などの構造解析手法が全く通用しない。こうした原子クラスターの実態を明らかにするために、我々は原子分解能の電子顕微鏡を用いた原子像とそのダイナミクスの直接観察と、これに基づく構造解析の新たな手法を開発した。その結果として、AuAgCu 三原子分子のほか 20 種類のこれまで観測されていなかった同核、異核金属二原子分子を発見、サブナノスケールのみで発現する金属や無機物質の超相溶効果を明らかにした。

極低加速電圧・低電流による原子クラスターダイナミクスの非破壊観察

クラスター構造は電子線プローブの照射で容易に破壊されてしまう。これを防ぐために、40-80kV の極低加速電圧・低電流プローブを用いた走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察を採用した。これにより定常状態にあるクラスターの構造を観察することが初めて可能になり、Pt₄ 原子クラスターの異性化とその構造を 200 秒にわたり追跡することに成功している¹⁾。構成原子数の計数による担持金属クラスターの構造の可視化²⁾や正確なサイズ決定³⁾、EDS (エネルギー分散型分光法) を用いた多元素合金クラスターの単粒子原子組成分析^{4),5)}、高分子金属錯体の直接観察⁶⁾への道が拓かれた。

元素の超相溶効果の解明

異なる元素を結合して協働効果を生み出すことは、触媒の性能向上に効果的な方法である。ナノ粒子化によって表面エネルギーが駆動力となり異種金属元素同士の相溶性が向上することはこれまで知られていた。しかし、酸化物(無機物)と金属のように物質のカテゴリーが異なる場合、ナノスケールでも決して混合することはない。これに対し、概ね粒径 1.3nm 以下のサブナノスケールのクラスターではその組み合わせによらず自由に混合可能であることを発見している。

例として AuAgCu 三原子分子のほか 20 種類近い未知の同核、異核金属二原子分子を発見し、構造や結合の性質に新しい知見を得ている³⁾。さらに通常は絶対に混ざり合わない Zr 酸化物と Pt 金属という異質な材料同士が、正則溶液に近いレベルで均一に混合する。このいわゆる「サブナノ超相溶効果」は多くの元素組成に普遍的であることを原子ダイナミクス構造解析や触媒特性の評価などから解明している⁸⁾。

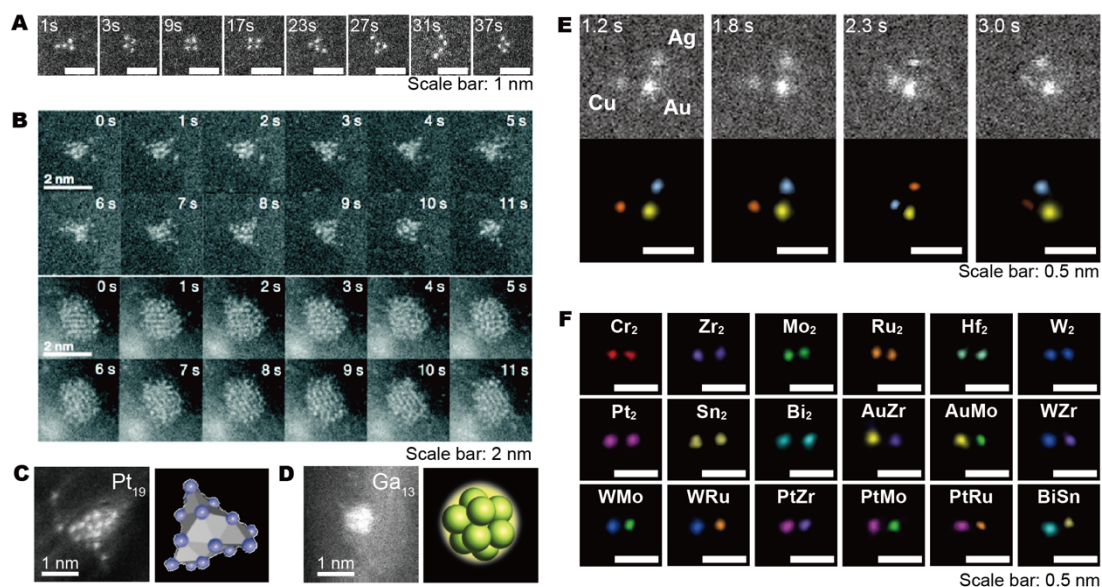


図1 金属クラスターの原子動態：(A) 白金 4 原子クラスターの原子動態¹⁾, (B) Mo オキシカーバイドクラスターおよび Mo カーバードナノ粒子の原子動態⁹⁾, (C) Pt₁₉ クラスター²⁾, (D) Ga₁₃ 超原子¹⁰⁾, (E, F) 原子動態観察の中から見つかった異核二原子・三原子クラスター⁹⁾。

- 1) T. Imaoka, T. Toyonaga, M. Morita, N. Haruta, K. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4753-4756.
- 2) T. Imaoka, H. Kitazawa, W. Chun, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9810-9815.
- 3) T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, et al., *Nature. Commun.* **2017**, 8, 688.
- 4) M. Takahashi, H. Koizumi, W. Chun, M. Kori, T. Imaoka, K. Yamamoto *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1700101.
- 5) T. Tsukamoto, T. Kambe, A. Nakao, T. Imaoka, K. Yamamoto *Nature Commun.* **2018**, 9, 3873.
- 6) K. Takada, M. Morita, T. Imaoka, et al., *Sci. Adv.* **2021**, 7, eabd9887.
- 7) M. Inazu, Y. Akada, T. Imaoka, et al. *Nature Commun.* **2022**, 13, 2968.
- 8) Q. Zou, Y. Akada, A. T. Imaoka, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202209675.
- 9) M. Wakizaka, A. Atqa, W. Chun, T. Imaoka, K. Yamamoto *Nanoscale* **2020**, 12, 15814-15822.
- 10) T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, et al., *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1907167.

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20日(水) 9:00 ~ 11:40 📍 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-3am] 受賞講演・特別講演

座長：時任 宣博、石川 春樹

🎤 日本語 🎤 学会賞受賞講演

9:00 ~ 9:50

[B1326-3am-01]

特徴的トポロジーを持つ中・高分子の精密合成と物性・機能の解明

○山子 茂¹ (1. 京都大学)

🎤 日本語 🎤 学術賞受賞講演

9:50 ~ 10:40

[B1326-3am-02]

フローマイクロリアクター研究が導く高速合成化学

○永木 愛一郎¹ (1. 北海道大学)

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

10:40 ~ 11:10

[B1326-3am-03]

冷却イオントラップ赤外分光法による天然イオノフォアにおけるイオン認識機構の解明

○平田 圭祐¹ (1. 東京工業大学)

🎤 日本語 🎤 若い世代の特別講演

11:10 ~ 11:40

[B1326-3am-04]

極低温イオントラップ気相分光が拓く超原子価化合物の化学

○村松 悟¹ (1. 広島大)

特徴的トポロジーを持つ中・高分子の精密合成と物性・機能の解明

(京大化研) 山子 茂

Precision Synthesis and Elucidation of Properties and Functions of Medium- and Macromolecules with Unique Topology (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
Shigeru Yamago

Structure is a vital determinant of the physical properties and functions of molecules and materials. Yet, several middle- and macromolecules with unique structures (topology) are still challenging to synthesize. In this presentation, the effort to develop a new and practical synthetic method of such medium- and macromolecules will be discussed. In addition, the unique physical properties and functions of the synthesized molecules will also be discussed.

Keywords : *π -Conjugated Oligomers; Cycloparaphenylene; Dendrimer; Hyperbranched Polymer; Topology*

分子構造は、分子やその集合体の物性や機能を決定する重要な要素である。演者は、特徴的な構造（トポロジー）を持ちながら合成が困難であった中間分子や高分子に着目し、実用的な新しい合成法を開発した（図1）。さらに、合成した分子のトポロジーに由来する物性や機能を解明した。本発表では、その研究内容を紹介する。

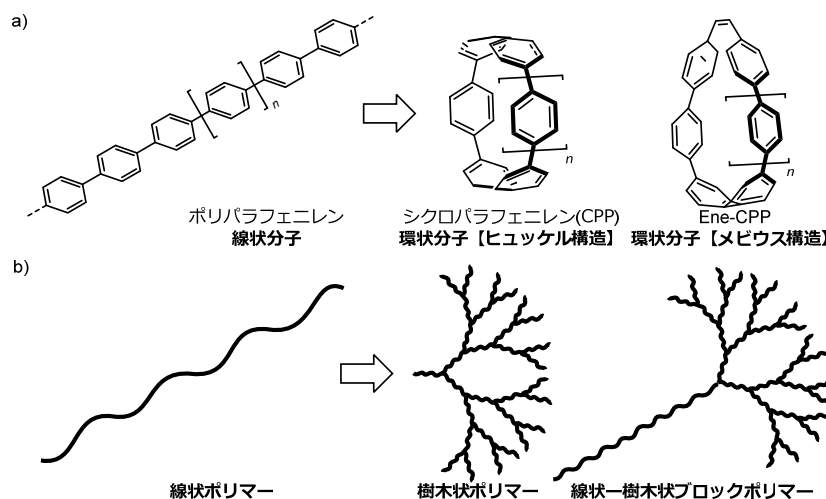


図1. a) 環状 π 共役オリゴマー合成と ¹⁾、b) 樹木状多分岐ポリマー合成 ²⁾ の概念図

References.

- 1) “Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated Molecules: Towards a New Era of Three-Dimensional Aromatic Compounds”, Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84-100.
- 2) “Practical Synthesis of Dendritic Hyperbranched Polymers by Reversible Deactivation Radical Polymerization”, Yamago, S. *Polym. J.* **2021**, *53*, 847-864.

フローマイクロリアクター研究が導く高速合成化学

(北大院理) 永木 愛一郎

Flash Synthetic Chemistry Led by Flow Microreactor Research

(Graduate School of Science, Hokkaido University) ○Aiichiro Nagaki

Speeding up the synthetic chemistry that supplies medicinal, agrochemical, and functional materials has been expected to contribute considerably to sustainable development of society. However, due to the limitations of flask chemistry, synthetic chemistry is dominated by mild reactions over long periods of time, and the time required for synthesis could be a bottleneck in carrying out R&D and synthetic production. The presenter has utilized originally developed flow microreactor system to conduct research from the points of view in both reaction and synthetic process, opening a new field of flash synthetic chemistry.

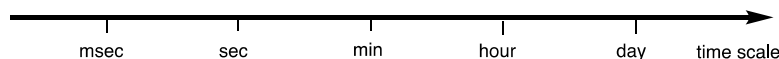
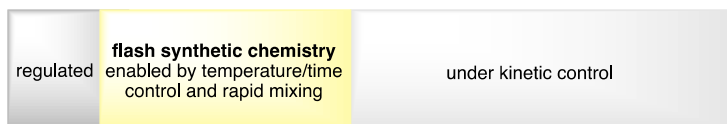
Keywords: *flow microreactor, flash synthetic chemistry, speed-up*

医薬品や農薬、機能性材料などを供給する合成化学の高速化は社会発展に大きく貢献すると期待される。しかし、フラスコ化学の制限のため、温和な反応を長時間にわたって行う合成化学が主流であり、合成に要する時間が研究開発や生産全体を通じた時間的ボトルネックとなりうる。発表者は独自に開発したフローマイクロリアクターを活用したミリ秒から秒程度の反応時間としては極めて短い時間における精密な温度・滞留時間制御、および高速混合により、反応および合成プロセスの両方の視点から、新たな「高速合成化学」の分野を切り拓いた。通常は速度論的な制御が不可能な領域で反応を制御する「フラッシュケミストリー」を軸として、合成法の高速化、研究開発の高速化にも取り組んできたのでそれらについて発表する予定である。

batch reactor



flow microreactor



- 1) M. Takumi, H. Sakaue, A. Nagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202116177 (2022).
- 2) A. Nagaki, Y. Ashikari, M. Takumi, T. Tamaki, *Chem. Lett.* **50**, 485-492 (2021).
- 3) Y. Ashikari, T. Kawaguchi, K. Mandai, Y. Aizawa, A. Nagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 17039-17047 (2020).
- 4) A. Nagaki, K. Imai, S. Ishiuchi, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 1914-1918 (2015).
- 5) A. Nagaki, D. Ichinari, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12245-12248 (2014).

冷却イオントラップ赤外分光法による天然イオノフォアにおけるイオン認識機構の解明

(東工大理¹) ○平田 圭祐¹

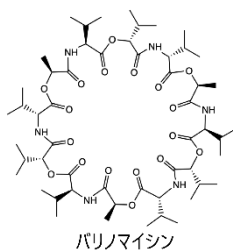
Revealing ion recognition mechanisms of naturally occurring ionophores by cryogenic ion trap infrared spectroscopy (¹*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*)

○Keisuke Hirata¹

Molecular/ion recognition plays a fundamental role in life. Ionophores are molecules that selectively bind to certain ions and are potential antibacterial drugs due to their high biological activity resulting from ion selectivity. On the contrary, the principle of why ion selectivity emerges remains unclear. In this study, we aimed to elucidate the principle of ion selectivity of ionophores at the molecular level using an original methodology combining mass spectrometry and cutting-edge gas-phase laser spectroscopy. The results showed that valinomycin, a K⁺ ionophore, can encapsulate ions of different sizes by changing the cavity size. For Na⁺ with a low complexation constant with VM, however, water molecules interact directly with Na⁺ by entering the cavity, which induces structural distortion of VM.^{1,2} A new ion recognition mechanism has been revealed that is driven by structural changes caused by water molecules.

Keywords : *Infrared spectroscopy, Ion recognition, gas-phase spectroscopy*

生体における分子/イオン認識は生命現象の根幹をなす。イオノフォアはある特定のイオンと選択的に結合する分子であり、イオン選択性に起因した高い生理活性から抗菌薬への応用が期待されている。しかし、なぜイオン選択性が発現するのか、その原理は不明瞭であった。本研究では、質量分析法とレーザー分光法を組み合わせた冷却イオントラップ赤外分光法と呼ばれる独自の的方法論を用いて、イオノフォアのイオン選択性の原理を分子論的に解明することを目指した。その結果、K⁺イオノフォアであるバリノマイシン(VM)では異なる大きさのイオンであってもキャビティの大きさを変えることでイオンを包接できることが明らかになった。しかし、VMとの錯結合定数が低いNa⁺では水分子がキャビティ内へ入り込み直接Na⁺と相互作用することでVMの構造歪みが誘起されることが明らかになった。^{1,2} 従来、イオノフォアはイオンの大きさを識別すると考えられてきたが、水分子による構造変化を駆動力とする全く新たなイオン認識機構が明らかになった。



1) K. Hirata *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 1075. 2) K. Hirata *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 5567.

極低温イオントラップ気相分光が拓く超原子価化合物の化学

(広島大院先進) ○村松 悟

Structural Investigation of Hypervalent Compounds by Gas-Phase Spectroscopy Combined with Cryogenic Ion Trap (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Satoru Muramatsu

Hypervalent compounds possess a main group element with apparent formal valence surpassing the Lewis octet rule. Their stabilities have been rationalized by considering several unique bonding schemes, although experimental attempts to directly observe and quantitatively evaluate these bonding/electronic states have been scarce. In this talk, I share our recent results on hypervalent carbon, bromine, and iodine compounds to tackle the above-mentioned challenges through our gas-phase spectroscopic techniques combined with a cryogenic ion trap. *Keywords: Hypervalent compounds; Gas-phase spectroscopy; Cryogenic ion trap; Photodissociation spectroscopy; Ion mobility mass spectrometry*

形式価電子数が8を超える典型元素を有する化合物を超原子価化合物という(図1a)。一見するとLewis則に従わないことから、その安定性の起源に興味を持たれてきた。これまで、図1bに示す「3中心4電子(3c-4e)結合[1]」や中心元素両端での「ハロゲン結合[2]」のような定性的結合論により、この形式10電子が説明され、広く受け入れられてきた。一方で、この電子状態・結合状態を実験的に直接観測・定量評価する試みはほとんど例がない。我々が開発を進めてきた極低温イオントラップ気相分光法(図2)[3]こそ、この課題に対する最適なアプローチであると考えられる。本講演では、本手法の利点および実験原理の詳細を述べ、これを用いて進めている超原子価化合物の定量的結合論の開拓に向けた以下の最近の取り組みを紹介する。

- (1) 気相中における超原子価 5 配位炭素化合物の高い安定性の発見と 3c-4e 軌道間電子遷移の観測[4]
- (2) 超原子価ハロゲン化合物 $[(C_5H_5N)_2X]^+$ の振電スペクトル観測による励起 N-X 結合の形式ばね定数の評価

[1] Braïda, B.; *et al. Nat. Chem.* **2013**, *5*, 417. [2] Cavallo, G.; *et al. Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478. [3] 村松悟, 化学と工業, **2021**, *74*, 210. [4] Muramatsu, S.; *et al. Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203163.

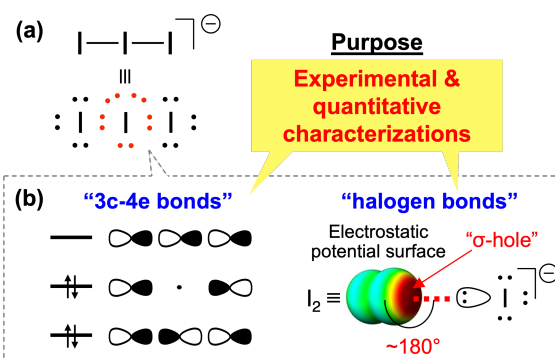


Fig. 1 Purpose of the present study. (a) Structure and Lewis representation of hypervalent compound (e.g. $[I_3]^-$). (b) Qualitative explanations for the formal 10-electron picture.

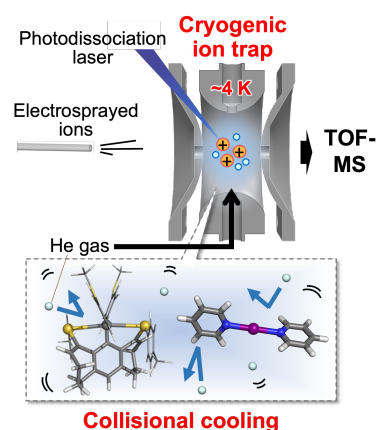


Fig. 2 Schematic image of cryogenic ion trap spectroscopy.

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20日(水) 13:00 ~ 15:40 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-3pm] 受賞講演・特別講演

座長：藤井 正明、内藤 俊雄、鈴木 俊法

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

13:00 ~ 13:50

[B1325-3pm-01]

複雑化学系の応用量子化学研究

○吉澤 一成¹ (1. 九州大学)

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

13:50 ~ 14:40

[B1325-3pm-02]

固体電気化学プロセスを利用した分子性物質の新規物性探索

○阿波賀 邦夫¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

14:40 ~ 15:10

[B1325-3pm-03]

遷移金属錯体を用いた新規触媒的窒素固定反応の開拓

○栗山 翔吾¹ (1. 東京大学大学院工学系研究科)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:10 ~ 15:40

[B1325-3pm-04]

合成金属-硫黄クラスターを利用した酵素の生化学的解析と小分子還元反応

○谷藤 一樹¹ (1. 京都大学)

複雑化学反応系の量子化学的理解

(九大先導研) 吉澤 一成

Quantum Chemical Understanding of Complex Chemical Reaction Systems (*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) Kazunari Yoshizawa

Quantum chemical calculations have been widely used for understanding the structures of molecules and solids, their electronic properties, and their chemical reaction mechanisms. On the basis of wide experience of electronic-property studies of π -conjugated systems such as conducting polymers and research and development of coating in a steel company, I have done various studies on selective oxidation of methane, nitrogen fixation by transition-metal complexes, orbital theory of single-molecule electron transport, and molecular mechanism of adhesion interface using quantum chemical calculations. In this lecture, I will mainly talk about methane oxidation and functionalization.

Keywords : *Applied quantum chemistry; Methane selective oxidation; Nitrogen fixation; Single-molecule conduction; Theory of adhesion*

量子化学計算は、分子や固体の構造、反応機構、電子物性などの理解に幅広く用いられており、現代化学における必須の研究手法となっている。学生時代の導電性高分子などの π 共役系分子系の電子物性研究、および鉄鋼会社でのコーティングの研究開発から着想を得て、量子化学計算を広く応用した理論研究を展開している。その研究対象は、メタンの選択酸化過程¹⁾、遷移金属錯体による窒素固定反応の解析と設計²⁾、単一分子伝導の軌道理論³⁾、接着界面相互作用の理論研究⁴⁾等で、錯体化学、有機金属化学、触媒化学、高分子化学等の分野の実験研究者との共同研究も行った。

金属酵素と金属錯体触媒の構造と反応について、量子化学計算、さらには量子力学と分子力学を組み合わせた、いわゆるQM/MM計算を用いた理論研究を展開した。さらに、それまでの研究対象を不均一系触媒や接着界面相互作用等、電子状態理論が不得手としていた研究対象を含む複雑化学系へとシフトさせた。例えば、メタンの活性化では、金属ゼオライト、金属酸化物、二成分合金による反応を取り上げ、第一原理計算による理論研究を行った。酸化物表面でのメタン活性化の研究では、メタンと表面との軌道相互作用解析により、メタン活性化の設計指針を得た。さらに、メタンの段階的C-H結合活性化とエタンやエチレン等のC₂種の生成について、第一原理計算を用いた網羅的計算とその結果を機械学習から理解する触媒インフォマティクスにより、二成分合金表面の反応性予測を行った。ポテンシャルエネルギー面の制御によって、C₂種を生成する有望な合金を抽出し、実験グループの協力を得て、この理論予測の検証に成功した。講演では東大の西林らと行った窒素固定錯体触媒に関する実験と理論の連携、その他についても紹介する。

1) M. H. Mahyuddin, Y. Shiota, A. Staykov, K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2382.

2) H. Tanaka, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 987.

3) K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1612.

4) S. Nakamura, S. Yamamoto, Y. Tsuji, K. Tanaka, K. Yoshizawa, *Langmuir* **2022**, *38*, 6653.

固体電気化学プロセスを利用した分子性物質の新規物性探索

(名大院理) 阿波賀 邦夫

Exploration of the Novel Physical Properties of Molecular Materials through Solid-State Electrochemical Processes (*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Kunio Awaga

The use of electrochemical processes in solid-state chemistry has long been known, such as electrochemical crystal growth of charge-transfer complexes and electrochromism of insoluble molecular thin films. Recently, secondary batteries in which molecular materials are used as electrode active materials have attracted much interest. In this study, we aimed to elucidate the operating mechanism of such molecular secondary batteries physicochemically and to control the physical properties of molecular solids by using solid-state electrochemical reactions. Furthermore, we realized the "strongly isotropic" structures proposed by mathematicians as molecular materials, and developed the study of physical properties of strongly isotropic lattices through solid-state electrochemical processes.

Keywords : *Molecular Materials; Solid-State Electrochemistry; Valence Control; Strong Isotropy, Polyhedral π Conjugation*

物性化学における固体電気化学プロセスの利用としては、電荷移動錯体の電解結晶化や難溶性分子薄膜のエレクトロクロミズムなどが古くから知られているが、近年、分子性物質を電極活物質とする2次電池が関心を集めている。本研究では、このような分子性2次電池の作動機構を物理化学的に解明するとともに、固体電気化学反応を利用した分子性固体の物性制御を目指した。さらに数学者が提唱した「強等方性」構造を分子性物質として実現し、強等方性格子の物性研究を、固体電気化学プロセスを活用しながら発展させた。

1. 分子性2次電池の研究

優れた2次電池の開発は、持続可能な社会のために極めて重要である。大蓄電容量と急速充放電の両立を目指し、酸化還元における対イオンの系内侵入/脱離が容易な、Polyoxometalate (POM) などの金属クラスター錯体や Metal-Organic Framework (MOF) を正極活物質とする新しい分子性2次電池を研究した。これらを Li と組み合わせたコインセル電池は、高い蓄電容量と繰り返し特性を発現したが、電気化学反応下の様々なオペランド計測を発展させながら、その蓄電機構を分子論的に解明した。その結果、POM の系では、1分子に24個もの電子を蓄積する起源が Mo(IV)イオン間の3中心2電子結合の形成にあることが明らかとなり(図1)、また MOF の系では金属イオンと配位子の双方がレドックス活性をもつなど、特長的な蓄電機構が明らかとなった。

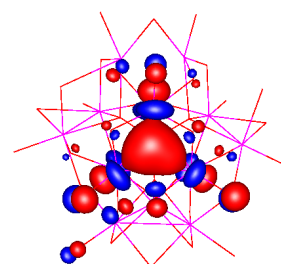


図1 超還元状態にある Keggin 型 POM, $[\text{PMo(IV)}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$ の分子上の形成された3中心2電子結合。

2. 固体電気化学レドックス制御による物性制御

2次電池内の固体電気化学反応を、電極活物質に対する連続的なレドックス制御と捉え、物性研究に応用した。すなわち、ナノチャンネル構造をもつ Li-フタロシアニ

ン分子結晶やプルシアンブルー類似体 (PBA) のレドックス制御を行い、電気伝導性や磁性に与える影響を追跡した。後者では、混合原子価 Cr(II)-Cr(III) PBA を Li 電池の活物質として (充電状態) $\text{Cr(II)-Cr(III)} \rightleftharpoons \text{Cr(II)}$ (放電状態) の可逆レドックス制御を行い、オペランド SQUID 計測によって、その反強磁性秩序転移温度が一旦上昇した後、顕著に減少する現象を見出した。さらに、Li イオン電池の正極活物質である $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ について、 $0.07 \leq x \leq 0.93$ の範囲で組成を連続制御しながら磁気特性の温度変化を精密測定し、新規反強磁性秩序相を含む 5 つの領域からなる複雑な相図を決定した。PBA やマンガン酸化物の物性研究は長い歴史を持つが、物質の連続的な酸化還元制御を行った結果、全体を俯瞰する成果を得た。

3. 分子性強等方性格子の化学構築と物性開拓

近年、原子の位置とこれらを結ぶ化学結合の位置の双方にかかわる対称性として「強等方性」が提唱された。この性質をもつ格子は、Honeycomb, Diamond, そしてキラル構造をもつ K4 (Gyroid あるいは srs ネットなどとも呼ばれる) の 3 つに限定されることが数学的に証明されている。このような対称性をもつ物質のバンド構造には、電子有効質量 $m^*=0$ を示唆する Dirac cone と呼ばれる特異な分散関係が生じる。

本研究では、強等方性格子の合理的な構造構築法として、立体 π 共役分子 (分子内に複数の π 共役平面をもち、それらの法線ベクトルが C_3 あるいは T_d 対称をもつ分子) の π 積層や MOF を用いる方法論を提案・実践し、K4 や Honeycomb 構造を実現した (図 2)。K4 構造の化学構築の成功は、数学者にも衝撃を与えている。さらに、立体 π 共役分子の高対称性から生まれる Flat band ($m^*=\infty$ を示唆) の存在を理論的に示すとともに、K4 構造をもつ MOF において円偏光発光が著しく増強される現象を見出した。

幾何学における Line Graph と呼ばれる変換は、格子点を結ぶ線 (化学結合) の中点に新しい原子を置き、これらの原子に着目して格子を取り直す変換である。この変換によって Honeycomb, Diamond, K4 格子 3 格子は、それぞれ Kagome, Pyrochlore, Hyper-Kagome 格子に変換される。これは、分子性 K4 や Honeycomb 格子が隠れたスピン・フラストレーション系であることを示唆しており、実際に極低温物性測定によってスピン液体状態が見いだされた。さらに本研究では、レドックス制御によって同一物質のスピン格子を Kagome と Honeycomb 格子の間で変換し、Line graph 変換に対応する物性制御を実現することができた (図 3)。

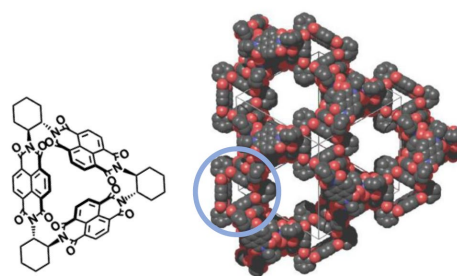


図 2 立体 π 共役分子 NDI- Δ がつくる分子性 K4 格子。

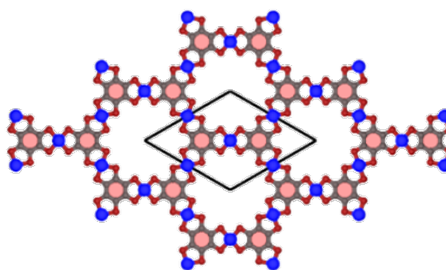


図 3 Honeycomb MOF, $\text{Cu}_3(\text{THQ})_2$ の結晶構造。固体電気化学還元により、 Cu(II) の Kagome スピン格子から、有機配位子ラジカル の Honeycomb 格子へと逐次的に変換される。

遷移金属錯体を用いた新規触媒的窒素固定反応の開拓

(東大院工) ○栗山 翔吾

Development of Novel Catalytic Nitrogen Fixation Systems by Using Transition Metal Complexes (School of Engineering, The University of Tokyo) ○Shogo Kuriyama

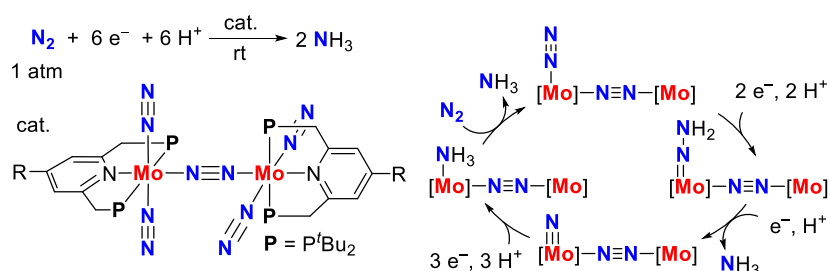
In recent years, the development of nitrogen fixation reactions using transition metal complexes under mild reaction conditions has attracted much attention. In this study, we have succeeded in developing efficient molybdenum catalysts for ammonia formation under ambient conditions. In addition, we have developed novel nitrogen fixation reactions using late transition metal complexes such as rhenium, iron, and cobalt complexes as catalysts.

Keywords : Nitrogen Fixation; Ammonia; Hydrazine; Transition Metal Complex; Pincer Ligand

工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は高温高压の反応条件下で進行するエネルギー多消費型プロセスである。一方、自然界の窒素固定を担う窒素固定酵素ニトロゲナーゼは、その活性中心に遷移金属クラスター構造を有し、常温常圧で窒素分子をアンモニアへと変換している。そのため、遷移金属錯体を用いた常温常圧での窒素固定法の開発は大きな注目を集めている。本研究では、触媒分子の精密設計に基づく窒素固定反応のための新規反応系の開拓を行った。

1. モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応の開発¹⁻²

ピンサー配位子を有する窒素架橋二核モリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応において、配位窒素分子のプロトン



化と中心金属の還元が触媒反応の律速段階であることを明らかにした。そして、これらの律速段階を促進する置換基を配位子に導入することで触媒活性を飛躍的に向上させることに成功し、高活性な触媒開発の指針を与える知見を得た。

2. 後周期遷移金属錯体を用いた触媒的アンモニア・ヒドラジン生成反応の開発³⁻⁶

ハーバー・ボッシュ法の触媒やニトロゲナーゼの活性中心に鉄が含まれているため、鉄錯体の窒素固定能に大きな興味を持たれる。そこで、アニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有する鉄窒素錯体を触媒として新規に設計および合成した。この鉄錯体が、常圧の窒素分子からアンモニア・ヒドラジンを生成する触媒として働くことを見出し、遷移金属錯体を用いた窒素分子からの触媒的ヒドラジン生成反応を初めて達成した。さらに、ニトロゲナーゼがその活性中心に鉄-炭素結合を有することに着想を得て、ベンゼン骨格を含む PCP 型ピンサー配位子を持ち、鉄-炭素結合を有する鉄窒素錯体

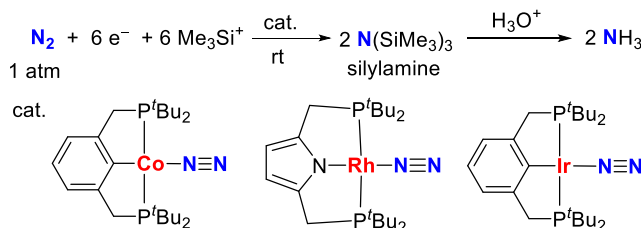
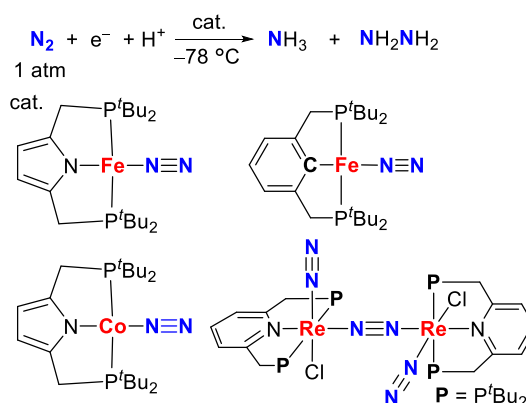
を新規に合成し、この鉄錯体がアンモニア・ヒドラジン生成反応において非常に高い触媒活性を示すことを見出した。

ニトロゲナーゼの活性中心に含まれるモリブデンおよび鉄とは対照的に、その他の元素を中心金属とする窒素錯体の触媒能は未解明であった。そこでアニオン性 PNP 型ピンサー配位子を有するコバルト窒素錯体を新規に設計および合成し、このコバルト錯体が常圧の窒素分子から

アンモニアを生成する触媒として働くことを見出した。さらに、二核レニウム窒素錯体を新規に設計および合成し、この錯体を触媒として常圧の窒素分子からのアンモニア生成反応が進行することを見出した。

3. 窒素分子からの触媒的シリルアミン生成反応の開発⁷⁻⁹

シリルアミンは加水分解によって容易にアンモニアへと変換できるアンモニア等価体である。それゆえ、温和な反応条件下における窒素分子からのシリルアミン生成反応は窒素固定反応の別法である。本研究では、後周期遷移金属錯体を用いた触媒的シリルアミン生成反応の開発を行った。特に、ベンゼン骨格を含む PCP 型ピンサー配位子を持つ新規コバルト窒素錯体が窒素分子からのシリルアミン生成反応に対して最高の活性を示す触媒として働くことを見出した。さらにコバルトと同じ後周期金属であるロジウムおよびイリジウム錯体を触媒として用いたシリルアミン生成反応を見出した。未開拓であったるロジウムおよびイリジウム錯体の触媒能を明らかにした。



- 1) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719. 2) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3940. 3) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12181. 4) S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 683. 5) S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291. 6) F. Meng, S. Kuriyama, H. Tanaka, A. Egi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13906. 7) S. Kuriyama, S. Wei, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5190. 8) R. Kawakami, S. Kuriyama, H. Tanaka, K. Arashiba, A. Konomi, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14886. 9) R. Kawakami, S. Kuriyama, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 794.

合成金属-硫黄クラスターを利用した酵素の生化学的解析と小分子還元反応

(京大化研) 谷藤 一樹

Applications of Synthetic Metal-Sulfur Clusters: Biochemical Analyses and Catalysis for Reduction of Small Molecules (*ICR, Kyoto University*) Kazuki Tanifuji

Transition metal-sulfur clusters are ubiquitous as enzymatic cofactors and play critical roles in various molecular transformations. Studies of their synthetic counterparts have primarily focused on structural and spectroscopic modeling, whereas other applications of this class of compounds remain limited. Our study was directed toward expanding the utility of synthetic metal-sulfur clusters with an emphasis on the following two topics: (1) their use as artificial cofactors via introducing into proteins and (2) catalytic applications for the reduction of inert small molecules such as N_2 and CO_2 . In this presentation, research findings discussed are the biosynthetic pathway and functional modeling of the metal-sulfur cofactor in the N_2 -reducing enzyme by using synthetic clusters.

Keywords : *Metal- Sulfur Clusters; Nitrogen Fixation; Carbon Fixation; Biosynthesis; Catalysis*

遷移金属-硫黄クラスターは補酵素として様々なタンパクに見られ、多岐にわたる難しい分子変換を触媒している。化学合成した類似化合物はこれまで主に金属-硫黄タンパクの構造/物性モデルとして研究されてきたが、その応用は限定的であった。このような背景のもと、本研究では合成クラスターの新たな機能開拓を目指して (1) タンパク質への導入による人工補酵素としての応用^{1,2)}、(2) N_2 や CO_2 といった不活性小分子の還元反応への利用^{3,4)}、に取り組んできた。この講演では、特に窒素還元酵素の触媒機能を担うクラスターに注目し、その生合成過程の解明²⁾と触媒機能の再現に関連する研究成果について紹介する。

- 1) (a) K. Tanifuji, C. C. Lee, Y. Ohki, K. Tatsumi, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14022–14025. (b) K. Tanifuji, A. J. Jasniewski, C. C. Lee, J. B. Solomon, T. Nagasawa, Y. Ohki, K. Tatsumi, B. Hedman, K. O. Hodgson, Y. Hu, M. W. Ribbe, *ChemBioChem* **2022**, *23*, e202200384.
- 2) (a) K. Tanifuji, C. C. Lee, N. S. Sickerman, K. Tatsumi, Y. Ohki, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 568–572. (b) K. Tanifuji, A. J. Jasniewski, D. Villarreal, M. T. Stiebritz, C. C. Lee, J. Wilcoxon, Y. Ohki, R. Chatterjee, I. Bogacz, J. Yano, J. Kern, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. D. Britt, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 1228–1234.
- 3) (a) K. Tanifuji, N. Sickerman, C. C. Lee, T. Nagasawa, K. Miyazaki, Y. Ohki, K. Tatsumi, Y. Hu, M. W. Ribbe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15633–15636. (b) N. S. Sickerman, K. Tanifuji, C. C. Lee, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. W. Ribbe, Y. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 603–606. (c) M. T. Stiebritz, C. J. Hiller, N. S. Sickerman, C. C. Lee, K. Tanifuji, Y. Ohki, Y. Hu, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 444–451.
- 4) Y. Ohki, K. Munakata, Y. Matsuoka, R. Hara, M. Kachi, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, W. M. C. Sameera, T. Takayama, Y. Sakai, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi, K. Tanifuji, *Nature* **2022**, *607*, 86–90.

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20日(水) 15:55 ~ 17:15 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-3vn] 受賞講演・特別講演

座長：上田 実、南後 恵理子

日本語 女性化学者奨励賞受賞講演

15:55 ~ 16:25

[B1325-3vn-01]

膜ペプチド理論設計による生体分子材料の開発とその動的機能・構造

○新津 藍^{1,2} (1. 理化学研究所、2. JST-さがけ)

日本語 学会賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1325-3vn-02]

複合糖鎖を用いた自然免疫の機構解析と制御

○深瀬 浩一¹ (1. 大阪大学)

膜ペプチド理論設計による生体分子材料の開発とその動的機能・構造

(理化学研究所¹、JST さきがけ²) ○新津 藍^{1,2}

Rational design of membrane peptides: structures, functions, and dynamics towards their applications as biomaterials ○Ai Niitsu^{1,2} (¹Riken, ²JST PRESTO)

Membrane proteins can exhibit their functions when folding from linear amino acid sequences into three-dimensional structures in lipid bilayers. This research aims to provide general insights into the important intermolecular interactions during the membrane protein folding through the reconstruction of transmembrane domains from short, designed membrane peptides. Ultimately, this will lead to the development of new biomaterials. This presentation particularly focuses on the relationship between the dynamic structure and function of designed membrane peptides and their assemblies, as revealed by rational peptide design, synthesis, experimental structure and function analyses, and molecular dynamics simulations.

Keywords : Transmembrane Peptide, Protein Design, Molecular Dynamics, Biomaterials, Single-molecule Measurement

生細胞に存在する膜タンパク質は、アミノ酸の直鎖配列が折り畳まれて脂質二重膜中で立体構造を持つことで機能を発現する。そのアミノ酸配列－構造－機能の相関を知ることができれば、タンパク質折り畳みの分子機序の理解に繋がると同時に、望みの立体構造（≒機能）を持つ新たな生体分子材料の開発が可能となる。しかしながら、膜タンパク質は脂質、水、極性の異なるアミノ酸残基のそれぞれの間に存在する複雑かつ繊細なバランスの上に成り立っているため、水溶性タンパク質と比べて理論的な立体構造予測や高分解能構造解析が一層挑戦的となる。そこで本研究では、最も基本的な膜貫通 α ヘリックスペプチドに焦点を当て、アミノ酸配列の設計、合成、分子シミュレーションと実験を相補的に用いた機能・構造解析を通して脂質二重膜中でのペプチドの動的構造と機能の関わりをボトムアップに解明した。さらに計算結果に基づいてアミノ酸配列を改変することで材料としての機能を高めることにも成功した。講演では、天然のタンパク質－リガンド結合機序の解明、および自発的に脂質二重膜で会合してイオンを透過するチャネルや低分子を透過できる大きなポアを形成する人工膜ペプチドの創出、の2つの課題についての研究を紹介する。

1) A. Niitsu and Y. Sugita *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 3595–3606

2) A.J. Scott[†], A. Niitsu[†], *et al.*, *Nat. Chem.*, **2021**, 13, 643–650

3) A. Niitsu[†], S. Re[†], H. Oshima, M. Kamiya, and Y. Sugita, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, 59, 3879–3888

4) A. Niitsu, A. Egawa, K. Ikeda, K. Tachibana, and T. Fujiwara *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, 26, 5644–5653

5) K.R. Mahendran[†], A. Niitsu[†], *et al.*, *Nat. Chem.* **2017**, 9, 411–419

[†]contributed equally

複合糖鎖を用いた自然免疫の機構解析と制御

(阪大院理・阪大放射線科学基盤機構) 深瀬 浩一

Elucidation of Mechanisms and Control in Innate Immunity Utilizing Synthetic Glycoconjugates (*Graduate School of Science, Osaka University, Institute for Radiation Sciences, Osaka University*) Koichi Fukase

We have explored efficient methods for synthesizing glycans to elucidate their immune functions better. Various immune-regulating glycans were synthesized, and we successfully identified structures that are responsible for activating innate immunity. In particular, we conducted structural determination and synthetic studies of lipopolysaccharides and lipid A from *Alcaligenes faecalis*, symbiotic bacterium inhabiting in the intestinal immune tissues Peyer's patches, and discovered that they activate TLR4-MD-2 to effectively induce antibody production without significant toxicity.

Many natural glycans are complex systems with multiple active structures, potentially leading to emergent higher-order functions through synergistic interactions. Hence, we successfully created novel immune-regulating glycoconjugates, including cancer vaccine candidates and glycan-armed antibodies, using a conjugation-based approach.

Targeted Alpha Therapy (TAT) is garnering attention as a novel cancer treatment due to its potent cancer cell-killing effects. We developed numerous pharmaceutical candidates for TAT using ^{211}At .

Keywords : Glycan; Synthesis; Innate Immunity; Antibody; Vaccines

複合糖鎖の免疫機能を解明するために、我々は効率的な糖鎖合成法の開発と様々な免疫制御糖鎖の化学合成研究を実施してきた。中でも、自然免疫を活性化する分子構造を同定するとともにその応用について検討した。特に、腸内免疫組織パイエル板に共生する *Alcaligenes faecalis* のリポ多糖やリピド A の構造決定と合成研究を実施し、これらが毒性を示さず、TLR4-MD-2 を活性化して抗体産生を効果的に誘導することを明らかにした¹⁾。これにより、新規粘膜ワクチンアジュバントとしての合成リピド A の利用の道を拓いた。

天然糖鎖は複数の活性構造を持つ複雑なシステムであり、相乗的相互作用により高次機能が生じる。そこで、複合化に基づくアプローチを用いて、がんワクチン候補や糖鎖武装抗体などの新規免疫制御複合糖鎖を創出した^{2,3)}。

α 線核医学治療 (TAT) は、がん細胞に対する強力な殺傷効果により新規がん治療法である。我々は加速器で製造した ^{211}At を用いて多くの TAT 医薬品候補を開発するとともに⁴⁾、TAT が自然免疫や抗腫瘍免疫を活性化することを見出した。

1) A. Shimoyama, K. Fukase et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, 60, 10023.

2) Y. Manabe, K. Kabayama, K. Fukase et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, 62, e202304779.

3) Y. Manabe, K. Fukase *Methods Mol. Biol.* **2023**, 2613, 55.

4) A. Aso, K. Fukase et al. *Chem. Lett.* **2022**, 51, 1091.

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20日(水) 15:55 ~ 17:15 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-3vn] 受賞講演・特別講演

座長：猪股 克弘、田口 哲

日本語 化学教育有功賞受賞講演

15:55 ~ 16:25

[B1326-3vn-01]

小中学生に向けたオーダーメイド科学教育

○上條 利夫¹ (1. 鶴岡工業高等専門学校)

日本語 化学教育賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1326-3vn-02]

化学だいすきクラブの活動を中心とした化学の教育と普及への貢献

○荻野 賢司¹ (1. 東京農工大学)

小中学生に向けたオーダーメイド科学教育

(鶴岡高専¹) ○上條 利夫¹

Customized Science Education for Elementary and Junior High School Students (¹ *National Institute of Technology(KOSEN), Tsuruoka College*) ○Toshio Kamijo,¹

KOSEN, Tsuruoka College has been conducting scientific experiments for elementary and junior high school students in Yamagata Prefecture for 28 years in order to increase their interest in science from an early age and to cultivate a scientific viewpoint. The original plan was based on the problem that the number of hours of science classes for elementary and junior high school students was decreasing due to the introduction of a two-day workweek, and that students were becoming less interested in science. The main purpose of this program is to reduce the burden on junior high schools and to arouse interest in science among students who dislike science through chemistry experiments. By establishing this system, we have been able to receive requests from 10-20 schools to conduct about 1,000 students each year. In this presentation, I will report on the know-how on how to conduct the experiments and the new practices in science education that we have conducted for more than 5,000 students on 55 visits so far.

Keywords : Education, Science, Experiments, Visits

鶴岡高専では、幼少期からの科学に対する興味関心を高めるとともに科学的視点の素養を育むことを実践するため、これまでに山形県内における小学生や中学生に向けた科学実験を28年間継続して実施してきた。当初は、週休2日制の導入による小中学生への理科授業の時間数の減少と「理科離れ」・「理工系離れ」という問題が浮上していたことを受け、「訪問実験」の形式をとることで、中学校側の負担を少なくさせ、また、理科嫌いの生徒に対しても化学実験を通じて、理科に関する関心を抱かせることを主として実施してきた。この体制を確立することで、毎年10-20校から1000名ほどの依頼を受け、実施することが可能となっている。本講演では、担当者が実際にこれまで延べ55回、5000名以上に対して実施してきた訪問実験の実施方法のノウハウや新しく実施してきた科学教育の実践について報告する。

1. 訪問実験を通じた深い学びの科学教育の実践

これまで実施されてきた興味関心を引く‘お楽しみ化学実験’であった実験内容から一歩踏み込み、“身近な科学現象・関心事を応募者に合わせたオーダーメイドの楽しい実験で、かつその仕組みもしっかり学ぶ”ということを実施方針として掲げ、活動を推進した。例えば、鶴岡高専1年生で実験を行っている蒸留実験を小学生向けにアレンジし、本格的な実験を通し知識定着をはかることを試みた。一連の操作の流れを事前に説明、実際に体験、再度操作の復習、そしてアンケートと称した科学的知識を問うテストにて知識定着の確認をした結果、ほぼすべての小中学生が高校レベルの蒸留実験の問題で出題される内容について理解できていることが確認できた。また、山形県主催の夏休み科学体験バスツアーにても同様の実験を行い、アンケート結果より大変好評・知識定着に有効であったことが確認できた。難しいことをやり遂げ、知

識をつけた児童たちの満足度は非常に高いものとなった。一方、訪問実験においても、光を分ける分光シートを使い、光の成分について知ることや虹の色の順番がどうして決まるか、といったことを自ら実験（分析）道具“レインボースコープ”を作って調べることができる実験キットをつくり“その場で確認する”だけでなく、“自作キットでその後も自分で実験できる”ようにするものを多く創り出した。また、最近のマイクロプラスチックで注目を浴びている生分解性プラスチックを使ったアクセサリの実験を取り入れることで、プラスチックの問題を考えることや生分解性プラスチックの課題が分かる実験をするなど、身近な問題に対して話題にした科学実験をテーマに組み込んだ。

2. より深い学びのための地域連携を通じた化学教育活動

これまでは各所開催された科学実験イベントや訪問実験に参加し、新しい科学的知識を一方的に教えるものであった。そこで、より深い学びのために必要なことは、自ら科学展に出展をするということを通し、“人に教えることでサイエンスを深く学ぶとともにテクノロジーとしてそのサイエンスをどのように活用できるのか”を学ぶという新しい科学教育を実施した。具体的には、光を蓄える物質についてどのような仕組みで光を蓄え、発光するのかというサイエンスを学び、人に教えるために自分で考える。また、この発光する物質をどのような使い方をすると面白いのか、人に役に立つのかを考え、身に付ける教育である。実際に作ったモノづくり製品を科学展にて出展し、作製指導することで知識を深めていく。現在は、教員が実施していた訪問実験において、高専の学生が中学生の講師となってサイエンスの深い学びを実施している。

3. コロナ禍における科学の学びの機会を止めないための活動

新型コロナウイルス感染症（COVID-19）が、2019年12月初旬に確認され、2020年の訪問実験では、各学校の訪問規制がかかりほとんど実施できない状況であった。日本化学会東北支部の事業でも多くの事業が実施できずにいた。鶴岡高専の訪問実験に関しても例年の半分以下（600名程度）になっていたが、実施方法の工夫やこれまでに作成した“実験キット”を学校の先生に事前指導ならびに配布することで、科学実験を体験できる方法を新たに取り入れて実施し、科学実験の体験をコロナ禍でも中学校の先生のみでできるよう工夫した。一方、地域貢献活動として、鶴岡高専でも科学フェスタという科学ブースを学内で複数出展するイベントを行っている。2019年～2021年の3年間、科学フェスタ実行委員長を務め、PDCAを徹底させることで、毎年、アンケートの回収率と満足度を向上させた。2021年の科学フェスタでは、時間制限・人数制限・テーマ設定の工夫により15分間隔で9ブースをすべて体験できる方法をとることで、アンケート（回収率100%）にて100%の満足度と驚異的な結果を得た。これらの取り組みの結果は、訪問実験で数々の科学実験の担当や担当した際の保護者・生徒・児童・先生からの意見を常に取り入れ、参加者が本当に求めていることをしっかり把握することで、何が改善につながるかを見極めた結果によるものといえる。

化学だいすきクラブの活動を中心とした化学の教育と普及への貢献

(農工大院工) ○荻野 賢司

Contribution to Education and Promotion Activities in Chemistry through Activities of “Kagaku daisuki club” (Division of Applied Chemistry, Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture & Technology) ○Kenji Ogino

In response to the start of the junior high and high school student membership system in 2016, the mission of the subcommittee at the Chemical Society of Japan has been changed so that it can act as an intermediary between children who love chemistry and junior high and high school student members. The subcommittee has consequently made the newsletter contents more attractive to elementary and junior high school students, and editorial system more efficient. The contents of the experiments for junior high school students were designed so that they should be easy and fascinating experiments that can be carried out safely using familiar materials, and then the students can pursue the origin of phenomena observed.

Keywords : *Kagaku_daisuki_club, Education, Promotion, Newsletter, Experimental Class*

1. はじめに 2006年に「化学と教育」誌編集委員会（渡部徳子委員長）の委員として、日本化学会における教育・普及活動をスタートさせていただくことになった。ここでは、ヘッドライン欄「二酸化炭素の有効利用」の取りまとめを担当し、村田滋先生企画のヘッドライン欄「有機半導体の新展開」で出稿させていただいたりした。同じく同じく「化学と教育」誌では、コンテンツや運営体制を刷新するためのワーキンググループや投稿幹事会の委員も務めた。2011年からは普及交流委員会化学だいすきクラブ小委員会委員（内山一美委員長）、2012年から副委員長（菅原義之委員長）を経て、2017年から委員長を拝命している。

2. 化学だいすきクラブにおける活動 委員長拝命にあたり、2016年の「中高生会員制度」のスタートに対応する形で、「化学だいすきクラブ」のミッションに関して、菅原先生や委員の先生方と相談しながら、再考することから始めた。日本学術会議の「科学・技術を担う将来世代の育成方策」を具体的なアクションに落とし込み、化学が大好きな子供たちを「中高生会員」に「橋渡し」することが、「化学だいすきクラブ」の日本化学会における役割・責務であるとした。2016年までは会員は高校生以下と広範であったことから、中・高校生向けに「Newsletter」を、小学生向けに「化学だいすきキッズ」を発行するという二本立てのスタイルをとっていたが、新体制では対象を小中学生として、コンテンツの整理と刷新した形の「ニュースレター」に一本化した。委員長就任時に、高校生が会員の対象外となり、会員は2600名から2000名程度に減少した。しかしながら、現在では、約3500名に増加している。ニュースレターの内容の充実、WEBサイトの刷新による積極的な情報発信、および化学だいすきクラブ主催のイベント等に委員皆で取り組んだことで、小中学生の興味を惹くとともに、保護者の方々にも評価されたことが原因であると考えている。

コンテンツの見直しに加え、ニュースレターの編集体制も再考し、その効率化を図

った。2017年度から、公立小学校や中学校の教諭の方々にも委員をお願いし、現在、化学だいすきクラブ小委員会は、小中高の全ての生徒に対する化学教育・普及活動に対応可能な30名弱の委員から構成されている。デスク担当委員、取りまとめ担当委員、及び委員長副委員長間で密にコミュニケーションをとり、さらに、委員全員から意見を集約・調整し、編集作業を行う編集体制を構築した。

一方、委員長に就任時に重要視したのが、中学生向けの実験教室の開催であり、同年から中学生向けの夏休み実験教室を企画し、以来、毎年の夏イベントとして継続して開催している。中学生時代は、化学を含む自然科学に興味を持ち、その興味を高校、さらに大学・大学院入学まで持ち続けてもらうための最も重要な時期である。そのため、中学生向けの実験教室のコンテンツとして、特に意識してきたことは、中学生が、「やさしくて、面白いけど、なぜそんなことが起こるの?」という気持ちを抱かせることである。すなわち、身近な材料を使用し、安全にできる「やさしい実験」ではあるが、「面白い」と感じることで、および起こった現象に興味を持った生徒が、「なぜその事象が起こるの?」を追求できるよう「奥行きのある実験」を意識し実験を設計している。

3. その他の活動

「化学だいすきクラブ」の活動以外にも、2010年に開催された国際化学オリンピックの実験問題小委員会(菅原義之委員長)委員や化学グランプリ小委員会委員を担当させていただいた。国際化学オリンピックでは、高分子をテーマにした出題というミッションを与えられたが、レギュレーション等の制約が多い中でなかなか作問の完成度が上がらず、菅原委員長を始めとした委員の皆様にご迷惑をかけてしまった。委員長から叱咤激励を受け、なんとか納得いただける実験を提案することができた。化学グランプリでは主として2次選考の作題を担当した。特に、同氏の所属する東京農工大学で、化学グランプリの2次選考が実施された2004年、2005年は、現地スタッフとして運営にも尽力した。

4. おわりに これまでの化学だいすきクラブを中心とした活動を評価いただき、たいへん光栄に思うと同時に、どんな形であれこれからも教育・普及活動に係わっていきたくと決意を新たにしている。特に専門である高分子の巨大分子としての特性やその複雑さを利用した「簡単で面白い」実験コンテンツについては、日々模索していく所存である。最後になりましたが、「ニュースレター」に執筆いただいた著者の皆様、活動とともにしてきた化学だいすきクラブ関係者の皆様、常に後方から支援をいただいた日本化学会事務局の皆様に深く感謝いたします。

- 1) 話題「化学だいすきクラブの紹介ーニュースレター50号発行を迎えてー」、荻野賢司、*化学と教育*、**70(4)**, 218 (2022).
- 2) 高分子の化学・ステップアップ編、荻野賢司、*化学と教育*、**68 (9)**, 380 (2020).
- 3) 徒然草「やさしく、面白く、興味深く」、荻野賢司、*化学と教育*、**66(1)**, 1 (2018).