

## 2024年3月21日(木)

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21日(木) 9:00 ~ 11:40 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

## [B1325-4am] 受賞講演・特別講演

座長：山口 有朋、上野 貢生、西村 達也、石田 美織

日本語 技術進歩賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[B1325-4am-01]

半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型半導体デバイスの開発

○磯貝 和生<sup>1</sup>、河井 翔太<sup>1</sup> (1. 東レ株式会社)

日本語 化学技術賞受賞講演

9:30 ~ 10:00

[B1325-4am-02]

サステナブル界面活性剤ー内部オレフィンスルホン酸塩の製造技術開発

○山田 雄大<sup>1</sup>、湯浅 皓卓<sup>1</sup>、住岡 沙羅<sup>1</sup>、高田 慎吾<sup>1</sup>、野村 真人<sup>1</sup> (1. 花王株式会社)

日本語 化学技術賞受賞講演

10:10 ~ 10:40

[B1325-4am-03]

高応力吸収性能を有する特異な $\alpha$ -オレフィン共重合体の開発とその用途展開○岡本 勝彦<sup>1</sup>、植草 貴行<sup>1</sup> (1. 三井化学株式会社)

日本語 化学技術賞受賞講演

10:40 ~ 11:10

[B1325-4am-04]

構造色による発色機構をもつ歯科用修復材料の開発

秋積 宏伸<sup>1</sup>、○森崎 宏<sup>1</sup>、松尾 拓馬<sup>1</sup> (1. 株式会社トクヤマデンタル)

日本語 化学技術賞受賞講演

11:10 ~ 11:40

[B1325-4am-05]

電子部品用ネガ型感光性ポリイミドシートの開発と実用化

○松村 和行<sup>1</sup>、加藤 圭悟<sup>1</sup>、龍田 佳子<sup>1</sup>、金森 大典<sup>1</sup>、桂田 悠基<sup>1</sup> (1. 東レ株式会社)

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21日(木) 9:00 ~ 11:10 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

**[B1326-4am] 受賞講演・特別講演**

座長：武次 徹也、鈴木 康介

◆ 日本語 ◆ 女性化学者奨励賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[B1326-4am-01]

有機金属錯体を用いる可視・近赤外光反応の開発

○村田 慧<sup>1</sup> (1. 東大生研)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:30 ~ 10:00

[B1326-4am-02]

π共役骨格の立体配置に基づく新規有機分子の合成と物性評価

○加藤 研一<sup>1</sup> (1. 京大)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:10 ~ 10:40

[B1326-4am-03]

多機能固体触媒による精密水素化・脱水素反応の開発

○金 雄傑<sup>1</sup> (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:40 ~ 11:10

[B1326-4am-04]

計算化学を用いた外用製剤処方設計

○馬場 廣海<sup>1</sup> (1. マルホ株式会社)

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21日(木) 13:00 ~ 14:00 皿 B1325(13号館 [2階] 1325)

**[B1325-4pm] 受賞講演・特別講演**

座長：根岸 雄一、西本 能弘

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

13:00 ~ 13:30

[B1325-4pm-01]

担持金属ナノ粒子触媒特有の選択性制御に立脚した新規有機分子変換

○谷田部 孝文<sup>1,2</sup> (1. 東京大学大学院工学系研究科、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

13:30 ~ 14:00

[B1325-4pm-02]

ジルコノセンと可視光レドックス触媒に着目した触媒的結合開裂反応の開発

○太田 英介<sup>1</sup> (1. 早稲田大学)

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21日(木) 13:00 ~ 14:20 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

**[B1326-4pm] 受賞講演・特別講演**

座長：伊藤 真人、今井 泉

◆ 日本語 ◆ 化学教育有功賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1326-4pm-01]

教科書検定を通じて行った化学教育の改善

○重原 淳孝<sup>1</sup> (1. 東京農工大学)

◆ 日本語 ◆ 化学教育賞受賞講演

13:30 ~ 14:20

[B1326-4pm-02]

分析・無機化学分野における優れた教育活動

○宮村 一夫<sup>1</sup> (1. 東京理科大学)

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21日(木) 9:00 ~ 11:40 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

**[B1325-4am] 受賞講演・特別講演**

座長：山口 有朋、上野 貢生、西村 達也、石田 美織

◆ 日本語 ◆ 技術進歩賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[B1325-4am-01]

半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型半導体デバイスの開発

○磯貝 和生<sup>1</sup>、河井 翔太<sup>1</sup> (1. 東レ株式会社)

◆ 日本語 ◆ 化学技術賞受賞講演

9:30 ~ 10:00

[B1325-4am-02]

サステナブル界面活性剤ー内部オレフィンスルホン酸塩の製造技術開発

○山田 雄大<sup>1</sup>、湯浅 皓卓<sup>1</sup>、住岡 沙羅<sup>1</sup>、高田 慎吾<sup>1</sup>、野村 真人<sup>1</sup> (1. 花王株式会社)

10:00 ~ 10:10

休憩

◆ 日本語 ◆ 化学技術賞受賞講演

10:10 ~ 10:40

[B1325-4am-03]

高応力吸収性能を有する特異な $\alpha$ -オレフィン共重合体の開発とその用途展開○岡本 勝彦<sup>1</sup>、植草 貴行<sup>1</sup> (1. 三井化学株式会社)

◆ 日本語 ◆ 化学技術賞受賞講演

10:40 ~ 11:10

[B1325-4am-04]

構造色による発色機構をもつ歯科用修復材料の開発

秋積 宏伸<sup>1</sup>、○森崎 宏<sup>1</sup>、松尾 拓馬<sup>1</sup> (1. 株式会社トクヤマデンタル)

◆ 日本語 ◆ 化学技術賞受賞講演

11:10 ~ 11:40

[B1325-4am-05]

電子部品用ネガ型感光性ポリイミドシートの開発と実用化

○松村 和行<sup>1</sup>、加藤 圭悟<sup>1</sup>、龍田 佳子<sup>1</sup>、金森 大典<sup>1</sup>、桂田 悠基<sup>1</sup> (1. 東レ株式会社)

## 半導体カーボンナノチューブを用いた塗布型半導体デバイスの開発

(東レ<sup>1</sup>) ○磯貝 和生<sup>1</sup>・河井 翔太<sup>1</sup>

Development of Printed Semiconductor Devices Using Semi-conductive Carbon Nanotubes (<sup>1</sup>Toray Industries, Inc.) ○Kazuki Isogai<sup>1</sup>, Shota Kawai<sup>1</sup>

Printed semiconductor devices that are manufactured by using printable materials have been strongly expected to be realized because of their low cost, energy efficiency and flexibility. However, a significant improvement in the performance of printable semiconductor materials is required. In this work, we developed the semi-conductive carbon nanotube (semi-CNT) technology to improve the performance of printable semiconductor materials. By controlling the nanostructure and uniform dispersion of semi-CNTs, we achieved the highest level of mobility in the world as a printable semiconductor material (Fig.1). In addition, we realized an air-stable N-type semiconductor material by unique electronic doping of semi-CNTs (Fig.2). By combining the semi-CNT technologies and our device technologies, wireless communications of RFIDs and sensors printed on general-purpose films were achieved (Fig.3). Currently, a wide range of applications are being developed, including inventory managements and urination detections. Furthermore, we established the element technology for device production using a Roll-to-Roll process, which is a high-productivity and energy-saving continuous printing process (Fig.4).

*Keywords : Printed Semiconductor; Semi-conductive Carbon Nanotube; TFT; Wireless Communication*

塗布型材料を印刷して作製する塗布型半導体デバイスは、安価・省エネルギーでフレキシブル性に優れる特徴から、その実現が強く期待されている。しかしデバイスを構成する各要素回路を十分に実現できておらず、塗布型材料の大幅な性能向上が求められている。例えば、高周波電力を変換する整流回路には極めて高移動度の半導体材料が必要である。また、情報処理を行う論理演算回路の低消費電力化にはP型及びN型の半導体が必要だが、N型半導体材料は大気下で劣化しやすい課題がある。本研究では、キーとなる半導体材料の性能向上に向けて半導体カーボンナノチューブ(CNT)技術の開発に取り組み、さらに各塗布型材料及び微細加工技術を融合したデバイス技術の開発も進め、塗布型半導体デバイスを創出した。以下に要点を記載する。

### 【半導体CNT技術の開発】

我々は独自の半導体ポリマーを用いた分散技術により半導体CNTの均一ネットワークを実現し、従来塗布型半導体を上回る移動度を達成してきた。今回、ネットワーク中のCNT間の接触抵抗を低減しCNT本来の優れた移動度をより引き出すことを狙い、半導体CNTの構造制御(長尺化、直径分布制御)に取り組み、CNT合成方法及び半導体CNT分離工程を詳細に検討し、従来比長さを1.5倍かつ直径分布幅を1/2とすることに成功した。さらに半導体ポリマーの主鎖及び側鎖の構造改良に加えてCNTと相互作用しやすい溶媒設計を追究し、分散の難しい上記半導体CNTの均一な

分散を実現した。これにより、塗布型半導体として世界最高レベルの移動度(182 cm<sup>2</sup>/Vs, Fig.1)を達成し、塗布型整流回路での高周波電力(920MHz, UHF 帯)の変換に成功した。

一方、半導体 CNT は通常、大気下では P 型で機能するため、電子供与性化合物により半導体 CNT へ電子ドーピングし N 型へと変換する方法が知られるが、大気下では P 型へ戻るといった課題がある。我々は脱ドーピングの要因である大気中水分の排除に加え、電子供与性化合物の電子準位及び立体構造に着目して電子ドーピングの安定化を追究し、低吸水性マトリックス樹脂に独自の電子供与性化合物を組み合わせた新規 N 型半導体材料を見出した。これにより、大気下で長期安定な N 型 TFT を実現し(Fig.2)、塗布型の論理演算回路での大気下安定動作を達成した。

#### 【塗布型半導体デバイスの創出】

上記半導体 CNT 技術をキーとして塗布型絶縁層材料・電極材料及び微細加工技術を組み合わせることで各要素回路を塗布型で実現できたため、汎用の PET フィルム上に様々な塗布型半導体デバイスを創出することが可能となった(Fig.3)。具体的には、PET フィルム上に各要素回路を組み合わせた RFID タグを塗布形成し、塗布型半導体デバイスとして世界で初めて、UHF 帯電波での無線通信に成功した。さらに水分検知や開封検知等の様々な機能を持つ塗布型半導体デバイスの開発にも成功した。現在は実用化に向け、顧客と連携し実証試験を進めつつ、物品管理や排尿検知など幅広い用途への展開を図っている。また、実用化に向けて重要なデバイス製造技術として省エネルギー・高生産性な連続塗布プロセスであるロール・トゥー・ロール(R2R)プロセスでの生産技術構築も進めている。今回開発した塗布型半導体デバイス技術により R2R パイロットラインでロールフィルム上への半導体デバイス製造が可能と確認し、デバイス生産の基本技術を確立した(Fig.4)。現在、歩留まり向上等の量産技術確立に取り組んでいる。

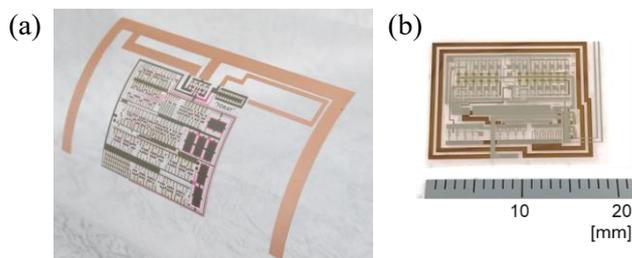


Fig.3 (a) printed RFID, (b) printed water sensor

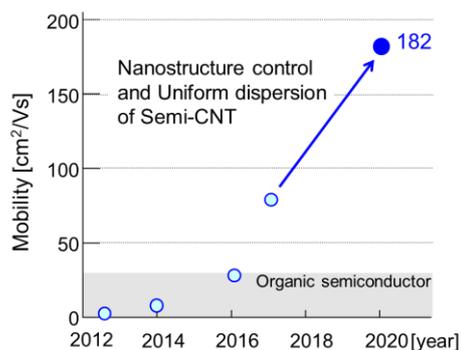


Fig.1 Mobility of TORAY CNT-TFT

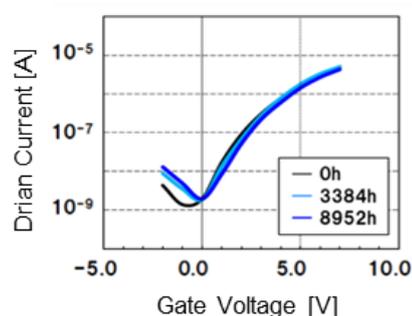


Fig.2 Transfer characteristics of n-type TFT storing at air

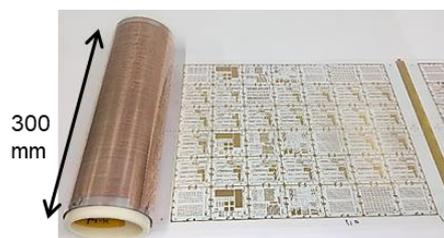


Fig.4 R2R process sample

## サステイナブル界面活性剤ー内部オレフィンスルホン酸塩の製造技術開発

(花王) ○山田雄大・湯浅皓卓・住岡沙羅・高田慎吾・野村真人

Development of Manufacturing Technology for Sustainable Surfactant “Internal Olefin Sulfonate” (<sup>1</sup>Kao Co., Ltd.) ○Yuudai Yamada, Koutaku Yuasa, Sara Sumioka, Shingo Takada, Masato Nomura

Internal olefin sulfonate (IOS) is sustainable surfactant that exhibits high water solubility and surfactant performance. It can be produced from oleic oils with carbon number 16 and 18 which have been difficult to use due to low water solubility. IOS is produced by converting alcohols obtained from oils to internal olefins, followed by sulfonation and neutralization reactions. However, conventional production methods have issues with color and impurities. We have established the internal olefin production technology using the developed catalyst that produces almost no byproducts which cause coloration. Furthermore, we have achieved both low color and high productivity through industrialization studies based on the use of inert gas to suppress sulfonation overreaction and numbering up. In addition, the high-speed shear technology used in emulsification technology was applied to neutralize sulfonates to suppress the impurities. This technology is expected to enable the stable supply of high-quality IOS and to solve the shortage of surfactants for detergents in the future.

*Keywords : Anionic surfactant; Sustainability; Internal olefin sulfonate; Vegetable oil*

内部オレフィンスルホン酸塩(IOS)は高い水溶性と界面活性を有し、従来まで十分に利用出来なかった炭素数 16 及び 18 が主のオレイン系油脂から製造可能なサステイナブル界面活性剤である。IOS は油脂から得られるアルコールを内部オレフィンへ変換の後、スルホン化と中和反応を経て製造されるが、従来製造法では色相等の品質に課題があり洗浄剤向け界面活性剤としての用途は限られてきた。我々は独自開発した弱酸触媒を用いスルホン化の着色原因物質である副生物を殆ど生成しない内部オレフィン製造技術の確立に成功した。スルホン化工程では、独自の反応器構造を開発し、良好な色相と高い生産性を両立するに至った。続く中和工程においては乳化技術等に用いられる高速せん断技術を応用し不純物の抑制に成功した。

本技術は良好な色相と不純物の少ない高品質な IOS の大量生産を可能とし、将来で起こり得る洗浄剤原料不足の解決の一助となる事が期待される。

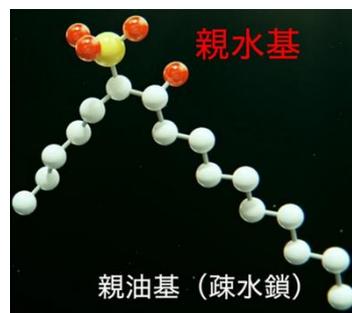


Figure 1. Molecular structure model of IOS

## 高応力吸収性能を有する特異な $\alpha$ -オレフィン共重合体の開発とその用途展開

(三井化学) ○岡本 勝彦・植草 貴行

Development of Unique  $\alpha$ -Olefin Copolymer with High Stress Absorption Performance and Their Applications (*Mitsui Chemicals, Inc.*) ○Masahiko Okamoto, Takayuki Uekusa

In this presentation, we talk about the development of unique  $\alpha$ -olefin copolymer that has high stress absorption performance. We found that  $\alpha$ -olefin copolymer containing with bulky side chains as main monomer using novel metallocene catalyst is flexible and has a maximum loss tangent at room temperature. This material exhibits unique properties such as rubber elasticity in addition to excellent vibration damping and stress relaxation properties. Currently, we are promoting the development of differentiated products and applications by combining it with blending and molding processing technologies.

*Keywords* :  $\alpha$ -olefin copolymer; Metallocene catalyst; elastomer; stress relaxation properties

近年、SDGs や循環型社会への変革に向けて、プラスチックに対して石油由来原料削減やリサイクル性等が強く求められている。ポリオレフィン (PO) はそのプラスチック総生産量の約半分を占め、優れた機械特性、軽量性や加工性から広く使用されており、現在も多種多様な材料が各社で開発、製品化されている。一方で、PO は炭素と水素から構成されているため相互作用は分子間力のみであり、柔軟化すると各種物性が低下してしまう等の課題があった。PO で柔軟かつ特長的な性能を設計・制御できれば、リサイクル可能で今後のサステナブルな社会に貢献することができる。そこで、振動、力や音等の応力を制御できる機能 (応力吸収性能) に着目して、新規な $\alpha$ -オレフィン共重合体を開発した。

### 1. 精密ポリマー設計と重合触媒開発

従来、振動や衝撃からモノを保護するために使用されている加硫ゴムは、分子構造や配合で応力吸収性能を制御している。応力吸収性能は、物質に振動、衝撃や音等のエネルギーを印加した際、物質内で熱エネルギーに変換し、散逸する特性である。効率よくエネルギーを散逸するためには、力学的な損失正接 (=損失弾性率/貯蔵弾性率) を高くすることが必要になる。そこで、新たなポリマー設計として、分子鎖同士の摩擦熱を利用することを閃いた。摩擦熱が発生しやすいように嵩高い側鎖を有する特殊な $\alpha$ -オレフィンを主モノマーに選定し、さらに、コモノマーと共重合して非晶性にすることで、柔軟かつ室温で損失正接を最大化する組成を見出した。

ポリマー設計と同時に、新たな重合触媒の開発に着手した。既存のチーグラマー・ナツタ触媒やシングルサイト触媒を用いて合成した $\alpha$ -オレフィン共重合体では、立体規則性や分子量が不足し、また低活性であった。そこで、シクロペンタジエニルフルオレニル骨格を有するシングルサイト触媒を抽出し、改良した。具体的には配位子の

置換基変更による活性点周辺の立体配置、電子状態を制御することにより、嵩高い $\alpha$ -オレフィンとの（共）重合性が良く、高活性・高分子量化が可能になった。

開発した触媒を用いて合成した $\alpha$ -オレフィン共重合体は、損失正接が既存の熱可塑性エラストマーに比べて2倍あり、世界最高レベルの性能を発現した。また、性能追及のみならず各種用途へ適応させるため、ペレット形状の製品とした。これにより長期保管が可能で、各種成形加工が容易になった。

## 2. 特長的な性能と用途展開

現在、開発した $\alpha$ -オレフィン共重合体が有する特長的な性能を活かしつつ、ブレンド技術、成形加工技術と組み合わせることで差別化製品・用途への展開を推進している。

本ポリマーは、室温で損失正接が高いため、荷重を減衰する性能（応力緩和性）に優れる。さらに非晶性のランダム共重合体にも関わらず、優れたゴム弾性を示した。架橋しなくともゴム弾性が発現する理由は、嵩高い $\alpha$ -オレフィン構造に起因していることが放射光を用いた解析から確認されている。ゴム弾性によるフィット感と応力緩和性による締め付け感の軽減を両立する、ゴムに変わる快適な伸縮部材として採用が進んでいる。

本ポリマーは非晶性であるため、低温加工かつ木粉やフィラー等の充填材を多量にブレンドすることが可能である。また、充填材の添加により、応力緩和性、ゴム弾性や伸びを保持しながら射出成形性が大幅に改善した。プラスチック使用量削減に貢献しつつ様々な形状への展開が可能となり、長時間着用しても疲れや痛みのないイヤホンピース等で採用されている。

エチレン・プロピレンゴムに本ポリマーをブレンドすると、微分散して制振特性や振動減衰性を改良できる。既存の制振ゴムに対して、軽量性かつ同等の制振特性を保有する<sup>2)</sup>。

本ポリマーは嵩高い構造の側鎖を有しており、主鎖の凝集力が低いため、界面張力が小さい。ポリエチレンやポリプロピレンに本ポリマーを少量添加して成形したフィルムは、表面に微分散して局在化する。撥水性や粘着テープからの剥離性が改質され、産業用フィルム部材へ展開されている。

1) M. Okamoto, K. Mita, T. Uekusa, M. Takenaka, M. Shibayama, *Polymer*, 191, 122369-122378. (2020).

2) 植草貴行, *日本ゴム協会誌*, 第95巻 第8号 248-254. (2022).

## 構造色による発色機構をもつ歯科用修復材料の開発

(株式会社トクヤマデンタル) 秋積 宏伸・○森崎 宏・松尾 拓馬  
 Development of Dental Restorative Materials with Structural Color (Tokuyama Dental Corporation) Hironobu Akizumi, ○Hiroshi Morisaki, Takuma Matsuo

Dental resin composites are among the most important materials for caries treatment. For natural-looking restorations, high color-matching ability of resin composites with natural teeth is necessary because shades of natural teeth have individual differences. We found that a resin composite containing uniform-sized spherical particles of 260 nm in diameter as an inorganic filler prepared by the sol-gel method could generate yellowish to reddish structural color and showed superior color-matching ability with a wide range of tooth shades.

*Keywords: Structural Color; Dental Restorative Materials; Spherical Inorganic Particle; Composite Materials; Chemistry of Inorganic Materials*

コンポジットレジン (CR) は重合性モノマー、無機フィラー、重合開始剤を主成分とするペースト状の複合材料 (Fig.1. (b)上部) であり、歯科医療においてう蝕治療に欠かせない重要な材料の一つである。CR を用いた歯牙の修復は、審美的であり比較的短時間で治療が完結することから、世界中の歯科医院で日常的に行われている。天然歯の色調は一般的に「白色」と表現されるが、実際は淡い黄～赤色の領域に分布しており、かつ個人差がある。市販の CR はこのような天然歯の色の違いに対応するために、顔料で様々な色調・透明性に調整されており、その色の種類 (シェード) は一つの製品あたり多いもので数十種類にも及ぶ。そのため、歯科医師は複数色の CR を在庫として管理し、患者の歯に適合する色調を都度選択して用いる必要があった。

我々は、無機フィラーが発現する構造色に着目し、ゾルゲル法で合成した 260 nm の球状シリカ系複合酸化物粒子が天然歯の色調に近い黄～赤色の構造色を呈することを見出し、この知見に基づいて非常に幅広い天然歯への色調適合性を有する CR の開発に成功した (Fig.1)。これは、発色機構として構造色を応用した独創的な歯科用修復材料である。これにより、歯科医療における CR の色調選択工程や在庫管理といった負担を軽減する効果が期待できる。

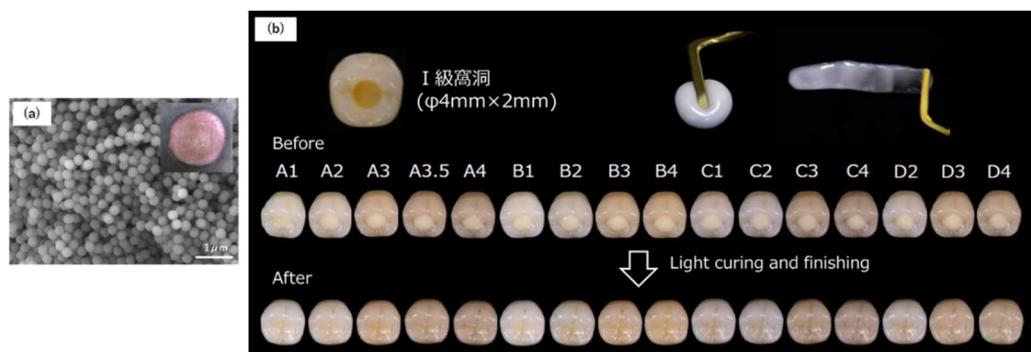


Fig. 1 (a) A 260 nm spherical filler and structural color on a black background  
 (b) Color-matching ability test using resin composite with structural color

## 電子部品用ネガ型感光性ポリイミドシートの開発と実用化

(東レ<sup>1</sup>) ○松村 和行<sup>1</sup>・加藤 圭悟<sup>1</sup>・龍田 佳子<sup>1</sup>・金森 大典<sup>1</sup>・桂田 悠基<sup>1</sup>  
Development and Commercialization of Negative-type Photodefinable Polyimide Film for Electronic Components (<sup>1</sup>Toray Industries, Inc.) ○Kazuyuki Matsumura,<sup>1</sup> Keigo Kato,<sup>1</sup> Yoshiko Tatsuta,<sup>1</sup> Daisuke Kanamori,<sup>1</sup> Yuki Katsurada<sup>1</sup>

Photodefinable polyimide materials are expected to be widely used in advanced technologies as protective films and interlayer insulating films for semiconductors and electronic components. On the other hand, as the performance of electronic products continues to improve, the materials technology used to assemble semiconductors and electronic components must be able to handle a variety of structures that are becoming more complex. Then, we have developed the dry film type material that can form a flat surface on an uneven structure more easily than conventional varnish materials. In the process of developing the material, we found an application for forming a roof with a cavity structure that could only be achieved with a sheet form. We report on the development of a negative-type photodefinable polyimide sheet material optimized for this application.

*Keywords : Photodefinable polyimide; Insulating film, Dry film; Hollow structure*

感光性ポリイミド材料は、フォトリソグラフィによる微細構造の形成が可能で、ポリイミド由来の高い耐熱性と絶縁性を有する事から、半導体や電子部品の保護膜や層間絶縁膜として、先端技術の普及に寄与している。一方、エレクトロニクス製品の高性能化が進み、半導体や電子部品を実装する材料技術は、高度化及び複雑化した様々な構造に対応することが求められている。そこで、我々は、従来のワニス材料と比較して、凹凸構造に対して平坦膜を容易に形成できるシート状の材料開発に着手した。検討を進める中で、シート形状でのみ実現可能な中空構造の屋根形成用途を見出し、その用途に最適化された、新しいネガ型感光性ポリイミドシート材料を開発した。

東レがこれまで培ってきた感光性ポリイミド技術をもとにシート化に最適な材料設計を開発した。開発した材料は、ポリイミドと光硬化性樹脂のポリマーアロイで、それぞれの分子設計技術により、semi-IPN構造を形成する。本技術により、微細なパターン加工と、熱硬化後のポリイミド由来の高い引張強伸度およびガラス転移温度を両立し、屋根構造とした際に、高温にも耐えうる十分な強度を担保する信頼性の高い永久膜を提供することが可能となった。

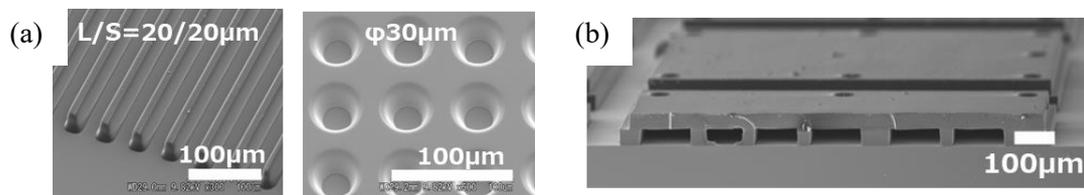


Fig. 1 SEM image of photopatterned material after curing (a) Top view of line and via pattern, (b) cross-sectional view of cavity structure.

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21日(木) 9:00 ~ 11:10 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

**[B1326-4am] 受賞講演・特別講演**

座長：武次 徹也、鈴木 康介

◆ 日本語 ◆ 女性化学者奨励賞受賞講演

9:00 ~ 9:30

[B1326-4am-01]

有機金属錯体を用いる可視・近赤外光反応の開発

○村田 慧<sup>1</sup> (1. 東大生研)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:30 ~ 10:00

[B1326-4am-02]

 $\pi$ 共役骨格の立体配置に基づく新規有機分子の合成と物性評価○加藤 研一<sup>1</sup> (1. 京大)

10:00 ~ 10:10

休憩

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:10 ~ 10:40

[B1326-4am-03]

多機能固体触媒による精密水素化・脱水素反応の開発

○金 雄傑<sup>1</sup> (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:40 ~ 11:10

[B1326-4am-04]

計算化学を用いた外用製剤処方設計

○馬場 廣海<sup>1</sup> (1. マルホ株式会社)

## 有機金属錯体を用いる可視・近赤外光反応の開発

(東大生研) ○村田 慧

Development of Visible/Near-Infrared Light Driven Photoreactions Using Organometallic Complexes (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) ○Kei Murata

A combination of organometallic complexes possessing a flexible metal-carbon bond and light energy is attractive as it enables diverse and functional molecular transformations. In particular, visible and near-infrared light driven reactions are important from the viewpoints of utilization of renewable solar energy and application to biological systems, respectively. The presenter has worked on the development of various visible/near-infrared light driven photoreactions using organometallic complexes. In this presentation, the following reactions developed by the presenter will be introduced: (i) the catalytic immobilization reactions of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) driven by visible light, and (ii) the photouncaging reactions using near-infrared light oriented toward application to photodynamic therapy.

*Keywords* : Organometallic Complex; Visible Light; Near-Infrared Light; Photocatalyst; Photouncaging

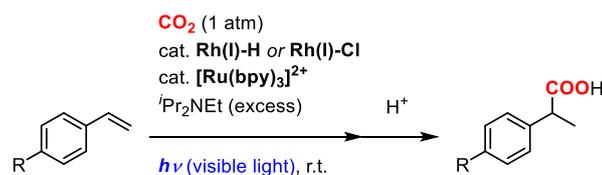
柔軟な金属-炭素結合を有する有機金属錯体と光エネルギーの融合は、多様かつ機能的な分子変換を可能にすることから魅力的である。特に、可視光反応は再生可能な太陽光エネルギー利用の観点から、近赤外光反応は生体組織への応用の観点から、それぞれ重要である。演者は、これまで有機金属錯体を用いる様々な可視・近赤外光反応の開発に取り組んできた。本講演では特に、[1] 可視光を駆動力とする二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の触媒的固定化反応、および [2] 光線力学的療法への応用を志向した近赤外光を用いる光アンケーシング反応について紹介する。

### 1. 可視光エネルギーによる遷移金属触媒カルボキシル化反応の開発

CO<sub>2</sub>を有機化合物中に固定化する手法の開発は、化石燃料の大量消費に伴い排出されるCO<sub>2</sub>の再資源化の観点から重要である。CO<sub>2</sub>を有機分子中に固定化する一手段として、遷移金属触媒を用いるカルボキシル化反応がある。同反応では一般に、有機金属種をCO<sub>2</sub>に付加させたのち、カルボン酸を生成物として遊離させるとともに、触媒活性種であるヒドリド金属種や低原子価金属種を再生させる必要がある。従来法では、この変換に有機亜鉛試薬などの金属還元剤を化学量論量以上添加する必要があるが、これらは反応性が高いため、取り扱いや環境調和性に課題があった。

こうした背景から本研究では、遷移金属触媒カルボキシル化反応に可視光エネルギーを利用する方法論の開発に取り組む、光酸化還元触媒作用に基づく変換法を開発した。具体的には、ロジウム触媒と光酸化還元触媒の二元触媒系を用いると、アルケン類の可視光駆動型

#### 式1. アルケン類の可視光駆動型ヒドロカルボキシル化反応



ヒドロカルボキシル反応が進行することを見出した (式1) <sup>1,2)</sup>。この触媒系では、アミンを電子源とする還元過程に基づき、触媒量のみの金属種による環境調和性に優れた反応が実現する。一連の反応機構解析により触媒サイクルの全素過程を実証し、同反応では可視光エネルギーがロジウム触媒の還元のみならず、CO<sub>2</sub>付加の過程にも寄与することを明らかにした。さらに、同様の還元過程をパラジウム触媒に適用すると、アリールハライドの可視光駆動型カルボキシル化反応が進行することもわかった <sup>3)</sup>。このように、カルボキシル化触媒と光酸化還元触媒を組み合わせた二元触媒系は、様々なCO<sub>2</sub>固定化反応に応用できることから有用である。

## 2. 有機金属フタロシアニン錯体による赤色光アンケーシング反応の開発

光線力学的療法は、生体内に投与した光増感剤の光化学反応により、腫瘍細胞を選択的に攻撃するがん治療法である。同療法には、治療に伴う副作用を通常の薬剤療法に比べ低減できるメリットがあるが、細胞攻撃の活性種が系中酸素から生成する「活性酸素種」に限られること、ゆえに腫瘍細胞に含まれる低酸素領域の治療効果が低いことなどに課題があった。

こうした背景から本研究では、生体組織透過性の高い赤色光により腫瘍細胞の攻撃に有用な「活性炭素種」を放出する手法の開発に取り組み、有機金属フタロシアニン錯体を用いる反応系を開発した (図1) <sup>4)</sup>。具体的には、ロジウムフタロシアニン錯体の軸位に種々の有機配位子を導入し、同錯体が赤色光の一光子または段階的二光子励起によってアルキルラジカルを放出することを見出した。このラジカルは、ロジウム中心の作用により、酸素共存下で速やかに末端アルデヒドへと変換される。本原理を利用し、アルデヒドを活性基とするアポトーシス誘導物質の光放出に成功した。さらに、同錯体が適切な作用濃度下で、ヒト腫瘍細胞に対し光線力学的効果を発現することを示した。本研究で開発した光アンケーシング系は、多様な活性種の放出に応用できること、低酸素環境下においても機能し得ることから、生体内の多様な酸素環境に対応した光治療システムとしての応用が期待される。

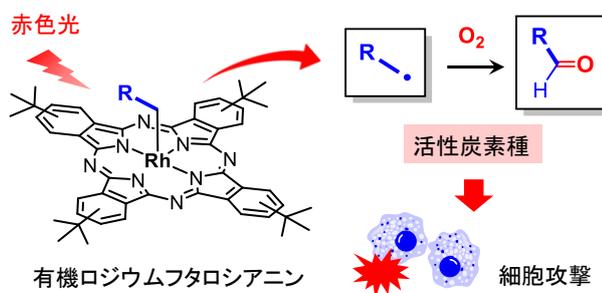


図1. 赤色光アンケーシング反応の概念図

- 1) K. Murata, N. Numasawa, K. Shimomaki, J. Takaya, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3098.
- 2) K. Murata, N. Numasawa, K. Shimomaki, J. Takaya, N. Iwasawa, *Front. Chem.* **2019**, 22, 371.
- 3) K. Shimomaki, K. Murata, R. Martin, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9467.
- 4) K. Murata, Y. Saibe, M. Uchida, M. Aono, R. Misawa, Y. Ikeuchi, K. Ishii, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11280.

## $\pi$ 共役骨格の立体配置に基づく新規有機分子の合成と物性評価

(京大院工) ○加藤 研一

Synthesis and Characterization of Novel Organic Molecules Based on Spatial Arrangement of  $\pi$ -Conjugated Skeletons (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kenichi Kato

$\pi$ -Conjugated molecules play a central role in organic functional materials because they have rigid molecular skeletons and show interesting optical, electrochemical, and magnetic response. For the elaboration and innovation of these properties, the control of solid-state assembling structures is as important as the development of novel  $\pi$ -conjugated planes themselves. However, most  $\pi$ -conjugated skeletons have been planar. They tended to form  $\pi$ -stacked dimers interacting weakly with outside molecules, especially in the case of  $\pi$ -extended ones with superior electronic properties. For these backgrounds, the speaker have designed and characterized a few series of molecules based on spatial arrangement of plural  $\pi$ -skeletons. Two sets of molecules are introduced in this presentation, focusing on the functionalization using late-stage reactions and properties deriving from three-dimensional structures.

Pillar[ $n$ ]arenes are macrocyclic oligomers in which 1,4-dialkoxybenzene units are connected with each other by methylene linkages (Figure 1). Among  $\pi$ -conjugated macrocycles, pillar[ $n$ ]arenes are unique because the symmetric targets are selectively obtained without difficulties in synthesis and isomeric separation.<sup>1)</sup> The speaker have synthesized new molecules with altered electronic properties by using direct functionalization on the  $\pi$ -cores. In a set of molecules arylated on one rim of the cylinder, two-sided chiroptical macrocycles were produced, and the effect of dipolar characters was studied.<sup>2)</sup> Pillar[5,6]arenes arylated at all the substitution positions were synthesized at the first time. The products showed high luminescence efficiency and crushed structures causing low dissymmetry factors.<sup>3)</sup>

The research also is extending to new derivatives of  $\pi$ -fused propellanes in which a single-bonded  $sp^3$  carbon pair are fused with three aromatic rings (Figure 2). They retain  $\pi$ -accessible naphthalene rings, which can be located at nodes in porous frameworks. Indeed, porous polymers and molecular solids base on  $\pi$ -fused propellanes exhibited selective adsorption of small molecules reflecting the chemical structures, in the low pressure regions inducing monolayer adsorption.<sup>4,5)</sup> [4.3.3]Propellane selectively afforded di-functional derivatives<sup>6)</sup> and revealed a twist along the central C–C single bond. Furthermore, the latest results supported the flexibility and intrinsic chirality, making a sharp contrast to triptycene derivatives.

*Keywords* :  $\pi$ -Conjugated System; Three-dimensional Structure; Symmetry; Chiroptical Properties; Molecular-size Space

$\pi$  共役分子は剛直な分子骨格を持ち、 $\pi$  電子に基づいた光学、酸化還元、磁気応答を示すために有機機能性材料の中核を占める。これら物性の向上と革新のために一枚の  $\pi$  共役平面として新奇なものを追求する方向性と並んで、非溶液系での  $\pi$  共役骨格の集合構造制御も材料物性の鍵となる。しかし、 $\pi$  共役骨格は「平面的」な分子が大半を占めており、特に機能に優れる  $\pi$  拡張分子は積層型の二量体を形成して外部とは外縁部で比較的弱く相互作用する集合構造をとる傾向にある。以上の背景の

もとで講演者は、複数の $\pi$ 共役骨格を「立体的な構造へと組み上げる」分子設計戦略に着目し、立体配置と物性の関係を理解しながら機能を開拓する研究に取り組んできた。本講演では2つの分子群について、後期修飾による新規分子合成、立体構造がもたらす物性を中心に成果を紹介する。

所属研究室で活発に研究されているピラー[n]アレーンは、1,4-ジアルコキシベンゼンがメチレン基を介して2,5位で連結した環状多量体であり(図1a),他の環状多量体では合成単離が難しい対称性の大きい環状分子を選択的に得られる点に特徴がある。<sup>1)</sup>講演者は、研究例の少ない環本体への直接修飾反応に着目し、電子物性を改変した分子群を創出してきた。円筒の片縁にアリール置換基を導入した系では、二面性と光学活性を同時に示す分子系列における分極の影響を明らかにした(図1b)。<sup>2)</sup>ピラー[5,6]アレーンの円筒両縁すべての置換位置に芳香環を直接導入した初の分子では、発光効率に顕著な向上が見られ、つぶれた円筒のため非対称性因子は低下した(図1c)。<sup>3)</sup>

単結合を持った $sp^3$ 炭素2つを中心に、3つの $\pi$ 共役平面が縮環したプロペラン類にも着目して誘導体の開発を行った(図2)。多孔性構造体を形成した際、「節」と呼ばれる分岐部分に相互作用能力を保持したナフタレン環が位置する点に着目し、多孔性の高分子および有機固体を合成した。<sup>4,5)</sup>これらは特に低圧下での単分子層吸着挙動において、化学構造を反映した選択性で小分子吸着特性を示した。基盤骨格を[4.3.3]型とすることで2官能性の誘導体が選択的に合成できることも見出された。<sup>6)</sup>直近では、骨格中央の炭素-炭素結合がねじれやすく、トリプチセン類に比べて $\pi$ 縮環プロペランが柔軟で、内在的掌性を持ちうることを示唆する結果が得られている。

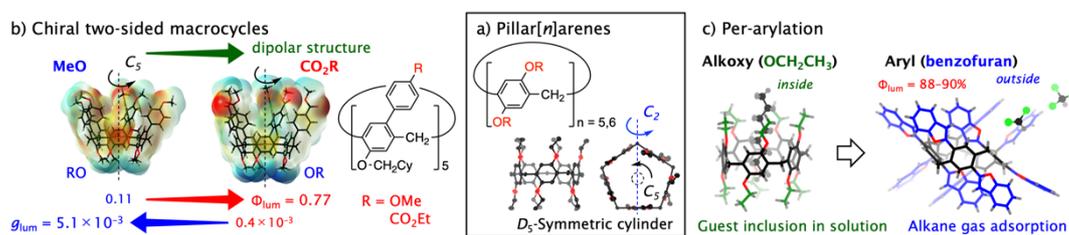


図1. a) ピラー[n]アレーンの化学構造、結晶構造と溶液中での対称要素。b) 二面性と光学活性を同時に示す円筒分子の化学構造と基底状態での静電ポテンシャル図。c) アルコキシ型およびアリール型ピラー[n]アレーンの比較。

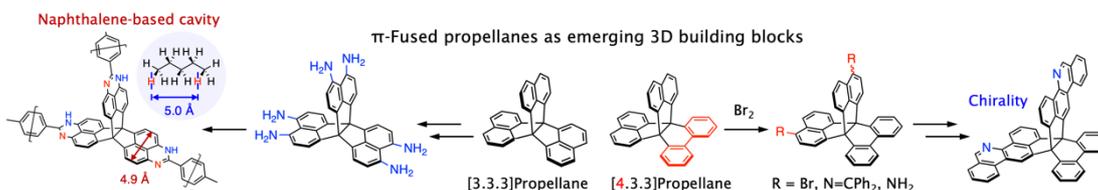


図2.  $\pi$ 縮環プロペランの化学構造および新規誘導体への変換。

- 1) K. Kato, S. Fa, T. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202308316. (Minireview)
- 2) K. Kato, Y. Kurakake, S. Ohtani, S. Fa, M. Gon, K. Tanaka, T. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209222.
- 3) K. Kato, T. Kaneda, S. Ohtani, T. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6905–6913.
- 4) K. Kato, N. Seto, K. Chida, T. Yoshii, M. Mizuno, H. Nishihara, S. Ohtani, T. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1296–1302.
- 5) K. Kato, T. Hiroi, N. Seto, S. Ohtani, T. Ogoshi, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 975–977.
- 6) K. Kato, S. Tanaka, N. Seto, K. Wada, M. Gon, S. Fa, S. Ohtani, K. Tanaka, T. Ogoshi, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 7080–7083.

## 多機能固体触媒による精密水素化・脱水素反応の開発

(東大院工) ○金 雄傑

Development of Efficient Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions Using Multifunctional Solid Catalysts (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Xiongjie Jin

Catalysts have been classified into heterogeneous and homogeneous catalysts, and each of which has developed as a completely different field. Among these, heterogeneous catalysts have an advantage over homogeneous catalysts for molecular transformations because they can be easily recovered and reused. However, precise control of the active site is extremely difficult, and catalyst design still largely relies on experience. On the other hand, with homogeneous catalysts, active sites can be tuned through rational ligand design, and reaction control is much easier than with heterogeneous catalysts. Therefore, it is important to merging the design concept of homogeneous catalysts into the development of heterogeneous catalysts and to rationally design truly powerful heterogeneous catalysts that possess the advantages of both homogeneous and heterogeneous catalysts, by which synthetic chemistry can be revolutionized toward sustainable society.

Recently, we have been keen to develop the field of “fusion catalyst” chemistry, which goes beyond the conventional framework of heterogeneous and homogeneous catalysts. Specifically, by merging the catalyst design concept in homogeneous catalysis, namely “metal-ligand cooperation” to heterolytically cleave chemical bonds, to the design of heterogeneous catalysts, we have successfully developed a series of highly efficient heterogeneous supported metal catalysts for hydrogenolysis and dehydrogenation reactions by employing “metal-support cooperation” for catalyst design. The important point in our catalyst design is that the metal and the support cooperatively activate the substrate and promote the reactions benefiting from the support material. The as-described catalyst design concept for heterogeneous catalysts allowed us to develop highly selective and efficient (1) C–O bond hydrogenolysis<sup>1,2</sup> and (2) C–C bond dehydrogenation reactions,<sup>3–5</sup> which are of significant importance in sustainable chemical synthesis using renewable sources. The heterogeneous-homogeneous fusion catalyst system developed in our works combines the characteristics of a heterogeneous catalyst, which is easy to recover and reuse, and the characteristics of a homogeneous catalyst, which allows precise control of reactions.

*Keywords* : *heterogeneous catalysts; metal-support cooperation; hydrogenation; dehydrogenation*

触媒は現代の合成化学を支える要であり、これまでに不均一系触媒と均一系触媒に分類され、それぞれ異なる学問分野として発展してきた。なかでも、不均一系触媒は回収再利用が容易であることから、次世代環境調和型物質合成において均一系触媒に比べ優位性があるが、活性点構造の精密制御が極めて困難であり、触媒設計は未だ経験に頼る部分が多い。一方で、均一系触媒は合理的な配位子設計による活性点のチューニングが可能であり、反応制御が不均一系触媒に比べ遥かに容易である。したがって、均一系触媒の設計理念を不均一系触媒の開発に取り入れ、均一系触媒と不均一系

触媒の長所を併せ持つ真に力量のある不均一系触媒を合理的に設計することは物質合成の革新を成し遂げるうえで必要不可欠である。

我々はこれまでに、従来の不均一系触媒と均一系触媒の枠を超えた「融合触媒」の開発を目指し、触媒および反応開発を行ってきた。特に均一系触媒に広く応用されてきた「金属-配位子協働作用」による結合の不均等活性化を不均一系触媒の設計に融合させ、「金属-担体協働作用」を触媒設計の基本コンセプトとすることにより、多機能不均一系担持金属触媒を合理的に設計し、高難度分子変換反応を開発した。すなわち、金属と担体が協働で基質を活性化し、反応の促進を図るものである。これにより、ファインおよびバルクケミカル合成両方において重要な（１）C-O結合の選択的水素化分解反応、および（２）C-C結合の脱水素反応の開発を行い、数々の新触媒および新反応の創出に成功した。我々が開発した融合触媒系は、回収・再利用が容易である不均一系触媒の特徴と、反応の精密制御が可能である均一系触媒の特徴を併せ持つ。

### ■ This work : Metal-support cooperation in heterogeneous catalysis for efficient hydrogenolysis and hydrogenation reactions

#### (a) C-O bond hydrogenolysis



*Nature Catal.* **2021**, 4, 312. (Cover)

*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 3454. (Cover)

#### (b) C-C bond dehydrogenation



#### Selected papers:

##### Dehydrogenative aromatization reactions

*Chem. Sci.* **2016**, 7, 5371. (SYNFACTS)

*Chem. Commun.* **2017**, 53, 5267. (Cover, SYNFACTS)

*Chem. Commun.* **2017**, 53, 10827.

*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13821. (Cover)

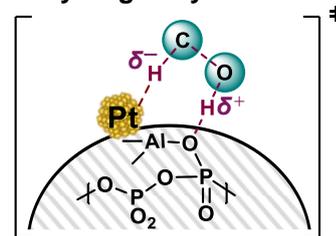
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10893. (SYNFACTS)

##### Dehydrogenative molecular transformations

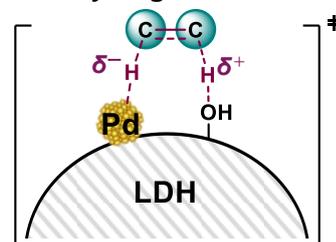
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7212. (SYNFACTS)

*ACS Catal.* **2019**, 9, 3011.

#### ✓ Hydrogenolysis



#### ✓ Dehydrogenation



- 1) K. Yuan, Y. Yamazaki, X. Jin, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 3454.
- 2) X. Jin, R. Tsukimura, T. Aihara, H. Miura, T. Shishido, K. Nozaki, *Nature Catal.* **2021**, 4, 312.
- 3) Y. Koizumi, X. Jin, T. Yatabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Nozaki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10893.
- 4) X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13821.
- 5) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5267.

## 計算化学を用いた外用製剤処方設計

(マルホ株式会社トランスレーショナルリサーチ推進部) ○馬場 廣海  
Topical Formulation Design Using Computational Chemistry and Machine Learning  
Modellings (Translational Research Department, Maruho Co., Ltd.) ○Hiromi Baba

Designing formulations that can ensure the spatiotemporal delivery of active pharmaceutical ingredients (APIs) is crucial for the development of pharmaceutical products, in addition to discovering APIs. However, owing to the expansive design space resulting from the numerous combinations of formulation ingredients, optimization of formulations is an extremely challenging and expensive process. Herein, we developed a methodology to streamline a formulation optimization process by constructing prediction models for formulation properties of systems comprising diverse compounds using machine learning and molecular dynamics simulations.

*Keywords* : *Pharmaceutical Formulation; Molecular Dynamics; Machine Learning; Solvent Effect;*

有効性・品質等の同時最適化を実現する製剤開発は、主薬創出等とともに医薬品開発の基幹プロセスの1つである。しかしながら、製剤を構成する医薬品添加物は、使用前歴のあるものだけでも一千種以上を数え、その膨大な組み合わせ処方から、所望の特性を示す製剤を見出すことは困難な作業である。一方、近年発展の目覚ましい機械学習法や分子シミュレーション技術により、医薬品製剤を構成する各種分子間に働く相互作用や複雑な製剤特性を予測・推定できる可能性がある。

私たちは、外用製剤の pre-formulation (開発初期工程) の主要評価項目である溶解剤混合処方における主薬の安定性、溶解性および経皮吸収性について、in-house ならびに文献よりデータを取得の上、機械学習法 (support vector regression や random forest) を用いて予測モデルを構築した。それらは、80~140 種程度の未知処方データに対して、いずれも予測-実測間の決定係数 ( $R^2$ ) は 0.85 を超えており、複雑な添加物混合の影響を高精度に予測可能であった。それらを統合的に用いることで、pre-formulation の最適化システムを構築の上、実務運用している。

一方、外用剤開発の後期工程における軟膏・ゲル・クリームなどの各種剤形の処方を最適化する機械学習モデルは、網羅的な学習用データの集積が難しく、容易には実現できない。そこで、分子動力学シミュレーションの応用を検討し、混合物内の物質挙動、混和・分離、ミセル特性などを高精度に予測し得ることを確認してきた。現在、さらなる技術開発とともに、製剤特性解析・処方設計への活用を進めている。本講演では、これらの計算化学・情報化学技術を用いた処方設計について紹介する。

1) H. Baba, et al., *Pharm. Res.* **2015**, 32, 2360–2371. 2) H. Baba, et al., *Pharm. Res.* **2015**, 32, 3604–3617. 3) H. Baba, et al., *Int. J. Pharm.* **2017**, 522, 222–233. 4) H. Baba, et al., In: K. Sugibayashi (ed), *Skin Permeation and Disposition of Therapeutic and Cosmeceutical Compounds*, Springer, Tokyo, **2017**, pp. 363–376. 5) H. Baba, et al., *ACS Spring 2022*, **2022**, Paper ID: 3641993. 6) H. Baba, et al., *J. Comput. Chem.* **2022**, 43, 1892–1900.

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21日(木) 13:00 ~ 14:00 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

**[B1325-4pm] 受賞講演・特別講演**

座長：根岸 雄一、西本 能弘

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

13:00 ~ 13:30

[B1325-4pm-01]

担持金属ナノ粒子触媒特有の選択性制御に立脚した新規有機分子変換

○谷田部 孝文<sup>1,2</sup> (1. 東京大学大学院工学系研究科、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

13:30 ~ 14:00

[B1325-4pm-02]

ジルコノセンと可視光レドックス触媒に着目した触媒的結合開裂反応の開発

○太田 英介<sup>1</sup> (1. 早稲田大学)

## 担持金属ナノ粒子触媒特有の選択性制御に立脚した新規有機分子変換

(東大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○谷田部 孝文<sup>1,2</sup>

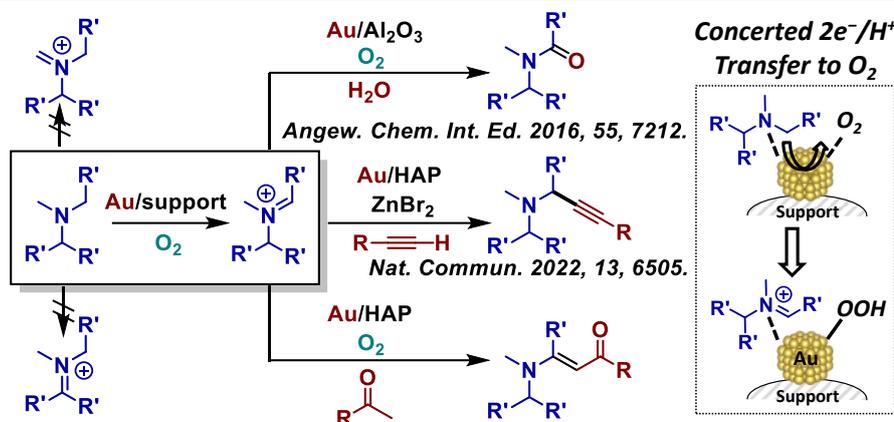
Novel Transformations of Organic Molecules Based on Selectivity Control Unique to Supported Nanoparticle Catalysts (<sup>1</sup>*School of Engineering, The University of Tokyo*, <sup>2</sup>*JST, PRESTO*) ○Takafumi Yatabe<sup>1,2</sup>

While inorganic solid catalysts have attracted attention as environmentally benign catalysts that can be easily reused and applied to flow synthesis, the development of novel organic reactions utilizing their unique structures and properties, which differ significantly from those of homogeneous catalysts such as metal complex catalysts, has been hardly explored. In this study, I focused on supported metal nanoparticle catalysts, which have zero-valent metal bonds and can be functionally integrated, and I achieved various novel organic molecular transformations by controlling selectivity using catalytic properties unique to supported metal nanoparticle catalysts such as multi-site adsorption, concerted electron transfer, and bimetallic structure control. In this presentation, I will talk about three topics: a) novel tandem reactions via  $\alpha$ -methylene regioselective aerobic oxidation of tertiary amines catalyzed by Au nanoparticles,<sup>1,2</sup> b) selectivity switch of flavonoid synthesis from one-pot flavone synthesis to aurone synthesis by function integration,<sup>3,4</sup> and c) efficient oxidative dehydrogenation of saturated ketones via concerted C–H activation by nanooxides-on-nanoparticles.<sup>5,6</sup>

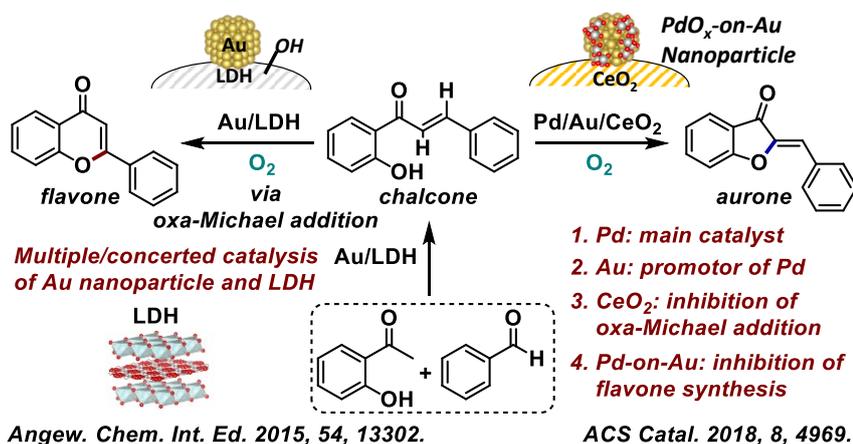
*Keywords* : *Supported Metal Nanoparticle Catalysts; Selectivity Switch; C–H Functionalization; Aerobic Oxidation; Oxidative Dehydrogenation*

無機固体触媒は分離再使用・フロー合成への応用が容易な環境調和型触媒として注目されている一方で、錯体触媒等とは大きく異なる構造や特性を利用した新規有機反応開発はほとんど未開拓であった。本研究では、特に0価の金属結合を有し機能集積が可能な担持金属ナノ粒子触媒に着目し、多点吸着や協奏的電子移動、二元金属の構造制御など、特有の触媒特性を利用した選択性制御を行うことで、数々の新規有機分子変換を達成した。本講演では、まず、単金属ナノ粒子触媒上での多点吸着や協奏的電子移動を利用した新規有機分子変換として、担持 Au ナノ粒子触媒による  $\alpha$ -メチレン基特異的アミン酸素酸化を経るタンデム反応による選択的アミド・プロパルギルアミン・エナミン合成について講演する (図 a)<sup>1,2</sup>。Au ナノ粒子触媒上において第三級アミンから酸素分子への協奏的な二電子-プロトン移動が起こりイミニウムカチオン様の遷移状態となることで特異な選択性が発現したことが示唆されている。続いて、機能集積やモルホロジー制御による選択性制御を利用した新規有機分子変換であるフラボン one-pot 合成からオーロン合成への選択性スイッチ (図 b)<sup>3,4</sup>、関連して、ナノ酸化物クラスター-on-ナノ粒子という特異な活性点構造を利用した協奏的 C–H 結合活性化を経る飽和ケトンの高効率酸化的脱水素 (図 c)<sup>5,6</sup> について講演する。固体触媒特有の触媒設計により、均一系触媒でも実現できていなかった分子変換を達成しており、新規有機反応開発に対する固体触媒の潜在可能性を実証したと考えられる。

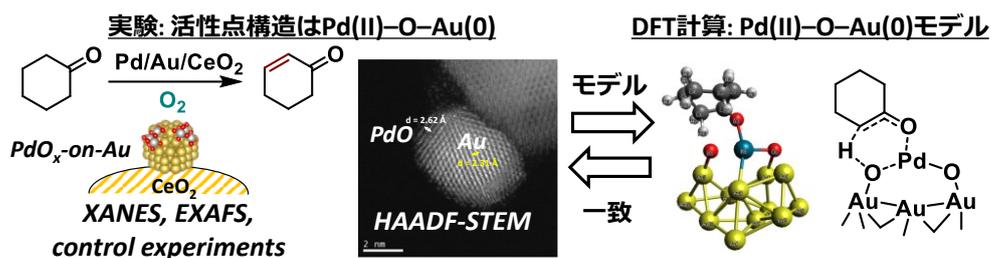
### a) Auナノ粒子触媒による $\alpha$ -メチレン基特異的アミン酸化を経るタンデム反応



### b) 機能集積型固体触媒によるフラボノイド合成の選択性スイッチ



### c) 特異な金属ナノ触媒活性点構造による高効率脱水素および反応機構の解明



隣接するルイス酸-ブレンステッド塩基対が高効率C-H結合活性化に寄与

- 1) X. Jin, K. Kataoka, T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7212.
- 2) T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 6505.
- 3) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302.
- 4) T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4969.
- 5) D. Takei, T. Yatabe, X. Jin, T. Yabe, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2020**, 10, 5057.
- 6) D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, *JACS Au* **2022**, 2, 394.

## ジルコノセンと可視光レドックス触媒に着目した触媒的結合開裂反応の開発

(早大理工) ○太田 英介

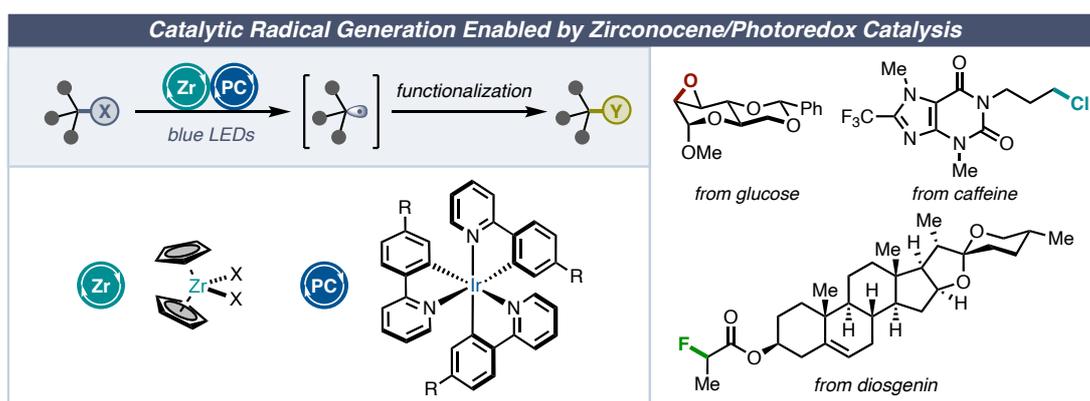
Catalytic Bond Cleavage Enabled by Zirconocene and Photoredox Catalysis (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Eisuke Ota

Carbon-centered radicals, intrigued intermediates in organic synthesis, have been generally formed from well-designed radical precursors. The methodologies to produce carbon-centered radicals by  $\sigma$ -bond cleavage of the previously inaccessible bonds would significantly contribute to the expansion of synthetic strategy. Herein, we achieved the cleavage of C–O, C–Cl, and C–F bonds by zirconocene/photoredox catalysis. These protocols are proposed to be engaged with zirconocene (III) and affords carbon-centered radicals, which can undergo functionalization with different radical trapping agents. The processes proceeded under mild conditions and accommodated a wide range of substrates, including biologically active compounds.

**Keywords** : Photoredox Catalysis, Zirconocene, Radical, Bond Cleavage

可視光レドックス触媒反応は、近年目覚ましい発展を遂げるが、反応の起点となるラジカル生成段階に着目すると、その選択肢は未だ十分とは言えない。特に原子移動反応に関しては、主に水素原子移動もしくは臭素やヨウ素を対象とするハロゲン原子移動に限られる。これら原子移動では、反応前後の結合エネルギーの利得が反応の駆動力となる。従来は困難であった C–X 結合開裂をともなう原子移動を実現するには、X 原子と強固な結合を形成するラジカル種が必要となる。

我々は酸素や塩素、フッ素原子と強く結合を形成する Zr 原子に着目し、可視光レドックス/ジルコノセン協働触媒系を開発した<sup>1-3)</sup>。可視光レドックス触媒による還元で生成する Zr(III)ラジカルは、強固な Zr–X 結合の形成を駆動力として C–X 結合を開裂する。本反応は室温付近で進行し、生物活性物質を含む様々な分子に適用できた。



1) Aida, K.; Hirao, M.; Funabashi, A.; Sugimura, N.; Ota, E.; Yamaguchi, J. *Chem* **2022**, *8*, 1762.

2) Aida, K.; Ota, E.; Yamaguchi, J. *Synlett* **2023**, eFirst.

3) Okita, T.; Aida, K.; Tanaka, K.; Ota, E.; Yamaguchi, J. *Precis. Chem.* **2023**, *1*, 112.

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21日(木) 13:00 ~ 14:20 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

**[B1326-4pm] 受賞講演・特別講演**

座長：伊藤 真人、今井 泉

◆ 日本語 ◆ 化学教育有功賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1326-4pm-01]

教科書検定を通じて行った化学教育の改善

○重原 淳孝<sup>1</sup> (1. 東京農工大学)

◆ 日本語 ◆ 化学教育賞受賞講演

13:30 ~ 14:20

[B1326-4pm-02]

分析・無機化学分野における優れた教育活動

○宮村 一夫<sup>1</sup> (1. 東京理科大学)

## 教科書検定を通じて行った化学教育の改善

(農工大工・名誉教授) 重原淳孝

Improvement of Chemistry Education Through Textbook Authorization.

(Honorary Prof., Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture & Engineering) Kiyotaka Shigehara

The present author has been involved in MEXT authorization workshop of basic chemistry and chemistry textbooks for about 7 years until 2021. Since the actions and roles in the workshop committee were evaluated to be worthy for “The Chemical Society of Japan Award for Merits for Chemical Education” for 2024, several examples of the improvements of textbooks are presently introduced.

As the fundamental law of education and the school education act had been proclaimed in 1947, printing and issue of evaluated textbooks has started. 67 years had passed since then, the supplements of textbooks necessary to deal with the new findings and inventions have been advanced and the corresponding revisions were made. Although the academic field continued from olden days as like chemistry is expected to generate textbooks with enough completeness, it is our regret that the present situation is not reaching there. Rather, not a few fundamental errors continued to be overlooked and described in the textbooks till the present days. If such errors were overlooked in the authorization workshop, no revisions maybe available for the successive 4 years. Descriptions on Volta cell,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , VSEPR, intermolecular force, allotropes, several chemical terms, etc., were typical inconsistencies corrected very recently. Still, many has been remained uncompleted, deep participation of The Chemical Society of Japan is sincerely expected.

*Keywords : Education; Textbook Authorization; Basic Chemistry; Highschool Chemistry*

著者は令和3年3月迄の7年弱、小中学校理科(化学領域)及び高校の化学基礎・化学の教科書の検定に携わって来た。その活動が化学教育の改善に繋がったと評価されて化学教育有功賞を授与されるに至ったので、若干説明させて頂きたい。

1947年(昭和22年)に行われた教育基本法・学校教育法(School education act)の公布に伴い、検定教科書の編集・発行が始められた。以来、67年程が経って、教科書の内容には新しい発明発見に対応した補足がその都度行われ、必要な改定も進められてきた。化学のような比較的古くから続いている学問領域であると、教科書も完成度が高く良い筈なのだが、残念ながら実情はそこまで至っていない。むしろ、基本的な問題が見逃されて今日まで誤った記載が続けられていた例も枚挙にいとまがない。検定作業で見逃してしまうと4年間は訂正されないままになってしまうので、文科省当該事務局には多大の迷惑をかけてなるべく多くの改定を行ってきた。ボルタ電池に関する訂正、純物質として存在していない  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (化学式  $\text{FeO}(\text{OH})$  で代表される酸化水酸化物になってしまう) の抹消、VSEPR、分子間力や同素体に関する提言、各種化学用語の変更、などである。然しながら未だ完全には程遠いので、日本化学会が主たる役割を果たして頂けるよう、切に希望する次第である。

## 分析・無機化学分野における優れた教育活動

(東理大) 宮村 一夫

Outstanding Educational Activity in Analytical and Inorganic Chemistry (*Tokyo University of Science*) ○Kazuo Miyamura

Since 1982, when I started my career as an assistant professor, I worked for 16 years at the University of Tokyo and, from 1998, headed a laboratory at the Tokyo University of Science for 25 years. During that time, more than 300 bachelors, 140 master course students and 12 doctor course students graduated from my laboratory. The duties of a university professor can be classified into administration, research and education. I served as a director in 4 academic associations and reported over 100 papers. In addition, I also chaired the Editorial Board of the Journal of Chemistry and Education and the Chemical Heritage Committee of JCS.

Now that I have received the Chemistry Education Award from JCS with regard to education, I would like to look back on my academic activities and introduce how I managed my laboratory, focusing on the research results of my PhD students.

*Keywords* : *University of Tokyo, Tokyo University of Science*

1982年に東京大学工学系大学院の博士課程を1年で中退して助手に採用されて以来、東京大学工学部に16年間勤め、さらに1998年から東京理科大学理学部で25年間研究室を主事して昨年、定年退職した。その間、300名を超える学士、140名の修士、12名の課程博士を世に送り出してきた。大学教員の業務は、管理、研究、教育に分類できるが、管理では4学協会（日本化学会、日本分析化学会、日本分光学会、日本鉄鋼協会）で理事職、学内では学部長および評議員を務めさせていただいたし、研究では分子集合系の解析をテーマに、100編を越える論文を報告することができた。なお、日本化学会においては、理事以外に化学と教育誌編集委員会および化学遺産委員会の委員長を務めさせていただいた。

今回、教育に関して化学教育賞を受賞しましたので、教員人生を振り返り、博士課程学生の研究成果を中心に、研究室をどのように運営してきたか、紹介したい。