

2024年3月18日(月)

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18日(月) 9:20 ~ 11:40 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-1am] 受賞講演・特別講演

座長：宍戸 厚、森田 明弘

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:20 ~ 9:50

[B1325-1am-01]

非privilegedなホスト構造を起点とするラセン高分子キラルマテリアルの開発

○廣瀬 大祐¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

9:50 ~ 10:20

[B1325-1am-02]

ビニルポロン酸類をモノマーとする連鎖重合の開拓と機能創出

○西川 剛¹ (1. 京都大学 大学院工学研究科)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

10:20 ~ 10:50

[B1325-1am-03]

原子分解能電子顕微鏡による非平衡確率過程の高速映像撮影と定量的解析

○中室 貴幸¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1325-1am-04]

分子分光的手法を駆使した生体分子および細胞内現象のその場解析

○中林 孝和¹ (1. 東北大院薬)

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18日(月) 9:20 ~ 11:40 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-1am] 受賞講演・特別講演

座長：浅沼 浩之、大石 徹

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:20 ~ 9:50

[B1326-1am-01]

自然免疫受容体Mincleリガンド脂質部位の認識に注目した糖脂質誘導体合成と機能解明

○松丸 尊紀¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:50 ~ 10:20

[B1326-1am-02]

有機合成化学を起点とした天然物化学

○大好 孝幸¹ (1. 筑波大学数理物質系化学域)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:20 ~ 10:50

[B1326-1am-03]

エラジタンニンの有機合成化学の発展

○若森 晋之介¹ (1. 東京農大)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1326-1am-04]

タンパク質動的解析による反応機構解明

○南後 恵理子¹ (1. 東北大学)

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18日(月) 13:00 ~ 15:40 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-1pm] 受賞講演・特別講演

座長：山田 裕介、松田 亮太郎、田中 健太郎

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1325-1pm-01]

無機物質と有機分子の精密界面設計に基づく機能性材料創出

○岡田 健司¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

13:30 ~ 14:00

[B1325-1pm-02]

電子状態の自在制御を目指した多孔性分子導体の開発

○井口 弘章¹ (1. 名古屋大学)

◆ 英語 ◆ 学術賞受賞講演

14:00 ~ 14:50

[B1325-1pm-03]

導電性ナノ多孔体の創製

○山内 悠輔¹ (1. 名古屋大学 / クイーズランド大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

14:50 ~ 15:40

[B1325-1pm-04]

無機2次元物質の精密合成と電子材料応用

○長田 実¹ (1. 名古屋大学)

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18日(月) 13:00 ~ 15:40 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-1pm] 受賞講演・特別講演

座長：依馬 正、田中 浩士

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1326-1pm-01]

錯体ナノ空間が可能にする新規 π 共役物質の創製○北尾 岳史¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:30 ~ 14:00

[B1326-1pm-02]

元素の特性を活かした光励起種の開発と有機光反応への応用

○永島 佑貴¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

14:10 ~ 14:40

[B1326-1pm-03]

多様な反応性状の制御を可能にする連続フロー合成技術の開発

○細谷 昌弘¹ (1. 塩野義製薬株式会社)

◆ 英語 ◆ 若い世代の特別講演

14:40 ~ 15:10

[B1326-1pm-04]

ラジカルカチオンの生成と制御：ラジカルカチオン中間体の単離と新規キラル鉄(III)光レドックス触媒の開発

○大村 修平¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

15:10 ~ 15:40

[B1326-1pm-05]

高機能不均一系金属触媒の開発とグリーン有機合成への展開

○安川 知宏¹ (1. パリ市立工業物理化学高等専門大学)

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18日(月) 15:55 ~ 17:15 皿 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-1vn] 受賞講演・特別講演

座長：村越 敬、田中 健

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

15:55 ~ 16:25

[B1325-1vn-01]

精密設計に基づく配位子保護金属微粒子の創製と光電気化学的な応用

○川脇 徳久¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1325-1vn-02]

柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にした機能性空間材料への展開

○生越 友樹¹ (1. 京大院工)

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18日(月) 15:55 ~ 17:15 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-1vn] 受賞講演・特別講演

座長：岩本 武明、藤原 哲晶

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:55 ~ 16:25

[B1326-1vn-01]

反応性ケイ素化合物に立脚する新しい触媒と反応の開拓

○永縄 友規¹ (1. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1326-1vn-02]

同一原子上に空軌道と電子対をもつ13族元素含有分子の研究

○山下 誠¹ (1. 名古屋大学)

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)

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 会場 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 会場 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 会場 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)

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¹、河井 翔太¹ (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¹、湯浅 皓卓¹、住岡 沙羅¹、高田 慎吾¹、野村 真人¹ (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 α -オレフィン共重合体の開発とその用途展開○岡本 勝彦¹、植草 貴行¹ (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¹、○森崎 宏¹、松尾 拓馬¹ (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¹、加藤 圭悟¹、龍田 佳子¹、金森 大典¹、桂田 悠基¹ (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¹ (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 研一¹ (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¹ (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¹ (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^{1,2} (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¹ (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 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¹ (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¹ (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18日(月) 9:20 ~ 11:40 皿 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-1am] 受賞講演・特別講演

座長：宍戸 厚、森田 明弘

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:20 ~ 9:50

[B1325-1am-01]

非privilegedなホスト構造を起点とするラセン高分子キラルマテリアルの開発

○廣瀬 大祐¹ (1. 金沢大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

9:50 ~ 10:20

[B1325-1am-02]

ビニルポロン酸類をモノマーとする連鎖重合の開拓と機能創出

○西川 剛¹ (1. 京都大学 大学院工学研究科)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

10:20 ~ 10:50

[B1325-1am-03]

原子分解能電子顕微鏡による非平衡確率過程の高速映像撮影と定量的解析

○中室 貴幸¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1325-1am-04]

分子分光的手法を駆使した生体分子および細胞内現象のその場解析

○中林 孝和¹ (1. 東北大院薬)

非 privileged なホスト構造を起点とするラセン高分子キラルマテリアルの開発

(金沢大院自然) 廣瀬 大祐

Development of Helical Polymer-based Chiral Materials Focused on Non-privileged Host Structure (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○ Daisuke Hirose¹

Helical polymers exhibit chiral amplification and chirality inversion properties and have been applied to chiral materials such as chiral stationary phases (CSPs) and asymmetric catalysts. They form a one-handed helical structure by molecular recognition with chiral compounds (helicity induction) and show helix inversion through the non-covalent interaction. One of the conventional molecular designs for this task is the introduction of privileged host structures, such as crown ethers, into helical polymers to recognize guests with high association constants. However, this approach often restricts structural design for material applications. There are potentials in the approach to control molecular recognition mainly by the guest.

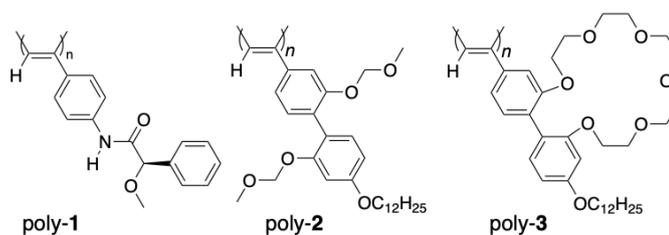
In this presentation, the following two studies related to the development of helical polymer-based chiral materials focused on non-privileged host structures are presented.

I: Optical resolution by CSP for high-performance liquid chromatography (HPLC) is an essential technology for the analysis and preparation of chiral compounds. As the chiral recognition ability of CSPs significantly depends on their molecular structure, it was necessary to use different CSPs corresponding to the chiral compounds.

Poly(phenylacetylene) (poly-1) bearing an optically active α -methoxyphenylacetic acid-derived amide group was found to exhibit the helix inversion in response to catalytic amounts of metal salts even in the solid state^{1,2}. Poly-1 was responsive only to metal cations with tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate (BArF) anion, indicating that the choice of an appropriate anion is required for this molecular recognition. Poly-1-based CSP formed a left- and right-handed helical structure by the addition of NaBArF and CsBArF salt, respectively, and showed racemic state without salt addition. Their chiral recognition ability was different corresponding to the higher-order structure, and efficiently controlled by metal salt.

II: It was reported that a polyacetylene derivative (poly-2) bearing methoxymethoxy (OMOM) group at the 2,2' position of dynamic axially chiral biphenyl pendants in the side chain form a one-handed helical structure in the presence of chiral alcohols and maintains the induced structure as a memory even after the removal of the guest.

Conventionally, a large excess amount of chiral guest was required in helicity induction. However, poly-2 formed a one-



handed helical structure only by 3 mol% of chiral ammonium BArF salt³). In contrast, crown-ether analog poly-3 did not show helicity induction under the same conditions. In the presentation, details of poly-2 as a chiral sensor will be presented⁴).

Keywords : Helical Polymer; Chiral Material; Molecular Recognition

ラセン高分子はその高次構造に由来した不斉増幅やキラル反転特性を示すため、キラル固定相(CSP)や不斉触媒などのキラルマテリアルへの応用が進められている。キラル化合物の相互作用により一方向巻きラセン構造を形成するラセン誘起や、巻方向が切り替わるラセン反転は、非共有結合性相互作用などを介した分子認識を起点とする。従来、クラウンエーテルなどの *privileged* (特権的)なホスト構造をラセン高分子に導入し、高い会合定数の下で選択的にゲストを認識させるアプローチが一般的であったが、マテリアル応用の際の構造的制約となることが多い。一方で、ゲスト側を中心にキラルマテリアルの制御を試みるアプローチには未開拓な点が多い。

本発表では、一般的に *privileged* とはみなされないホスト構造を起点とするラセン高分子キラルマテリアル開発に関連した以下の2つの研究内容について紹介する。

① HPLC 用 CSP を用いた光学分割は、キラル化合物の分析および分取において不可欠である。CSP の分離能力はその分子構造に強く依存するため、目的に応じて複数の CSP を適切に選択する必要がある。今回、光学活性な α -メトキシフェニル酢酸由来のアミド基を有するポリ(フェニルアセチレン) (poly-1)が、固体状態で触媒量の金属塩に反応してラセン反転特性を示すことを見出した^{1,2}。テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート(BArF)をアニオンとして有する金属カチオンに対してのみ応答性を示し、適切なアニオンの選択が重要であることを明らかにした。Poly-1 から作製した CSP は、NaBArF 塩の添加により左巻き、CsBArF 塩により右巻きラセン構造を形成し、塩を添加しないラセミ状態を含めた計3状態に対応したキラル認識能力を触媒量の金属塩溶液の通液により効率的に制御することに成功した。

② 2,2'位にメトキシメトキシ(OMOM)基を導入した動的軸性キラルなビフェニル基を側鎖に有するポリアセチレン誘導体(poly-2)が、光学活性アルコールによって一方向巻きラセン構造を形成し、ゲストを除去した後も記憶として安定に保持されることが知られていた。従来大過剰量のキラルゲストを必要としていたが、poly-2 に対してキラルアンモニウム BArF 塩を添加したところ、最小でわずか 3 mol%の添加量で一方向巻きラセン構造が形成されることを見出した³。一方で、クラウンエーテル構造を導入した poly-3 では、同条件では片寄ったラセン構造を形成しなかった。当日は poly-2 のキラルセンサーとしての詳細を報告する⁴。

1) D. Hirose, A. Isobe, E. Quinoa, F. Freire, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8592.

2) M. Fukuda, T. Nishimura, D. Hirose, K. Maeda, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 136.

3) M. Fukuda, M. Morikawa, D. Hirose, T. Taniguchi, T. Nishimura, E. Yashima, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217020.

4) K. Maeda, D. Hirose, N. Okoshi, K. Shimomura, Y. Wada, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3270.

ビニルボロン酸類をモノマーとする連鎖重合の開拓と機能創出

(京大院工) ○西川 剛

Chain-Growth Polymerization of Vinylboronic Acid Derivatives and Development of Polymer Function (Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Tsuyoshi Nishikawa

Chain-growth polymerization of olefinic compounds can afford vinyl polymers in appropriate polymerization condition. The (co)polymerization ability and the appropriate polymerization system are seriously dependent on the molecular structure of olefinic compounds, and it often results in the structural limitations of chemical space of accessible polymers. Although post-polymerization transformation is sometimes useful to avoid the limitation, the side-chain element attaching to the polymer backbone is basically not transformable in conventional technique. A monomer bearing replaceable side chain element on the olefinic moiety would enable novel polymer synthesis through transformation of side-chain element in the step of polymer reaction. In this study, chain-growth polymerization ability of vinylboronic acid derivatives was discovered, and the post-polymerization transformation of boron attaching to backbone of the resulting polymers was conducted for synthesis of conventionally inaccessible polymers [1-10]. For example, isopropenylboronic acid pinacol ester (IPBpin), which is commercially available as a substrate of Suzuki-Miyaura coupling reaction, exhibited high radical polymerization in typical free radical polymerization condition. The key to high polymerization ability was found to be vacant p-orbital of boron for moderate stabilization of chain growth radical to suppress degenerative chain transfer. The polymerization behaviors of vinylboronic compounds were widely tunable by the design of protecting group on boron, and transformation of boron pendants into oxygen, nitrogen, and proton through C-B bond cleavage were helpful for synthesis of conventionally inaccessible polymers such as poly(α -methyl vinyl alcohol), poly(α -methyl vinyl amine), and ethyleneacrylate copolymers, Lewis-acidic boron on the main chain was found to be useful as not only transformable side-chain element but also core for development of polymer functions (e.g., Stimuli-responsive backbone degradation, and polymer catalysis).

Keywords : Boron; Radical Polymerization; Post-Polymerization Transformation; Tacticity Control; Monomer Design

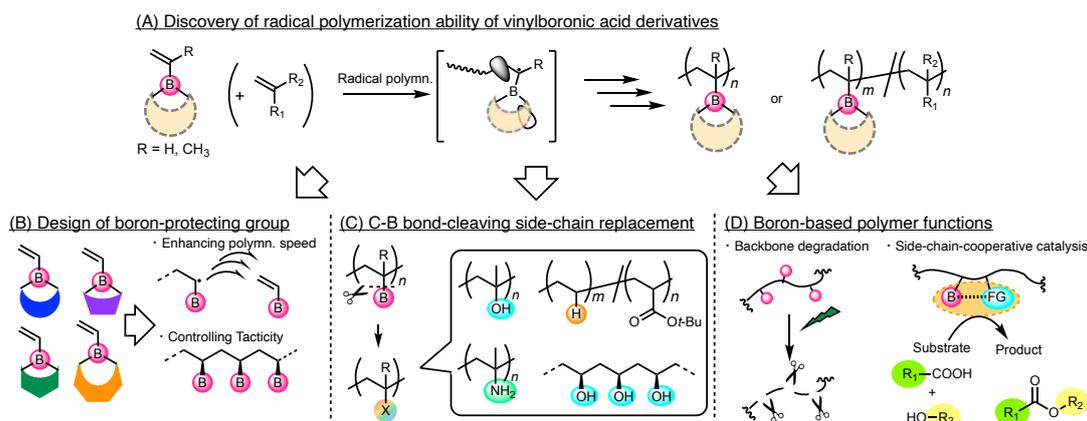


Figure 1. Chain-growth polymerization chemistry of vinylboronic acid derivatives.

炭素-炭素二重結合を有する化合物のうち特定のものは自身をモノマーとする連鎖重合により、対応する構造を持つビニルポリマーを与える。一方、その重合の可否はビニル基上に結合した元素・官能基に強く依存するために、合成可能なビニルポリマーの分子構造は様々な制約が存在する。直接の合成が困難なビニルポリマーを得るための手段として重合後変換が挙げられるが、これまでの手法では主鎖に直接結合した元素を別の元素へと置き換えることは困難であった。もし、主鎖に直接結合した側鎖元素を別のものに置き換える側鎖置換型の重合後変換が可能となれば、従来の合成手法に由来して存在するポリマー分子構造の制約を打破し、より自在な高分子合成が可能になると期待できる。こうした背景から、本研究ではこれまでビニルモノマーとは見做されていなかったビニルボロン酸誘導体のラジカル重合性を見出したことをきっかけとして、得られるビニルポリマーの主鎖に直結したホウ素を重合後の炭素-ホウ素結合切断による側鎖置換型重合後変換によって別の元素へと置き換え、従来法では合成困難な様々なポリマーを得ることに成功した [1,2]。加えて、ポリマー主鎖上のルイス酸性ホウ素は変換性部位としてのみならず、ホウ素のユニークな特性を反映した高分子機能の創出においても有用であることを見出した。

鈴木-宮浦クロスカップリングの試薬として市販されるイソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin) はビニル基にホウ素が直接結合した構造を有しており、これまでモノマーとして着目されてなかった。IPBpin を典型的なフリーラジカル重合の条件に付したところ、IPBpin の消費と共に対応する繰り返し構造を有するポリマーが生成し、IPBpin が高いラジカル重合性を示すことが明らかとなった [3]。重合性を示す理由について検討を行ったところ、ホウ素の空の p 軌道の効果によって成長ラジカル種が適度に安定化されるために、退化的連鎖移動が抑制されていることが量子化学計算によって示唆された。また、ホウ素モノマーはスチレンやアクリレートといった汎用モノマーとのラジカル共重合が可能であったほか、市販の RAFT 試薬を用いた制御ラジカル重合も可能であり、分子量や末端基の制御も達成した [4,5]。また、 α 位にメチル基のないビニルボロン酸ピナコールエステルも同様にモノマーとして利用可能であり、ピナコール以外にもジアミノナフタレンやアントラニルアミドなどの様々な構造の保護基を用いることで重合挙動が様々なに変化した [6,7]。得られたポリマーの主鎖に直結したホウ素は、様々な炭素-ホウ素結合変換反応によって別の元素へと置き換えることが可能であり、ポリ(α -メチルビニルアルコール)やエチレン-アクリレート共重合体などの従来では合成困難な様々なポリマーへと変換することができた [8]。さらに、ホウ素の有するルイス酸性を活かすことで、特定の外部刺激に応答して主鎖分解を示すポリマー、および複数の側鎖が協働的に作用することによって機能する高分子触媒の開発にも成功した [9,10]。

[1] Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 411. [2] Nishikawa, T.; Ouchi, M. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2023**, *8*, 313. [3] Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12435. [4] Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 788. [5] Kanazawa, T.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Polym. J.*, **2021**, *53*, 1167. [6] Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7410. [7] Suzuki, H.; Nishikawa, T.; Makino, H.; Ouchi, M. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 12703. [8] Kanazawa, T.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *ASC Macro Lett.* **2022**, *11*, 706. [9] Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 11957. [10] Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Macromolecules*, **2023**, *56*, 8776.

原子分解能電子顕微鏡による非平衡確率過程の高速映像撮影と定量的解析

(東大総括プロジェクト機構) 中室 貴幸

High-Speed Imaging and Quantitative Analysis of Non-equilibrium Stochastic Processes Using Atomic-Resolution Electron Microscopy (*The University of Tokyo, Presidential Endowed Chair for "Molecular Technology Innovation"*) ○Takayuki Nakamuro

Electron microscopy has traditionally been considered distant from molecular science. In this presentation, I will describe our recent research on designing versatile observation fields for transmission electron microscopy, which enables high-speed imaging and quantitative analysis of non-equilibrium stochastic processes. This presentation introduces insights into molecular dynamics, particularly time-resolved insights in crystallization phenomena and flexible structures, and a glimpse into mechanistic analysis.

Keywords: Transmission Electron Microscopy; Atomic-resolution; Real-Time Observation; Synthetic Organic Chemistry; Single-molecule

アンサンブル平均の情報を与える分析法では、分子の確率論的な挙動を検知することが困難であり、非平衡過程についての探索は限定的であった。これに対して、単分子時間分解分析法では分子ごとの振る舞いを時間発展的に追跡することが可能であり、これが新たな化学的な洞察をもたらすと期待される。しかし、時空間分解能の両立した測定を行うためのナノ観察場の開発に制約があった。本発表では、有機合成化学の研究経験を電子顕微鏡科学に転用することで透過電子顕微鏡 (TEM) 観察に適したナノ空間の合目的的な創出に成功し、単分子原子分解能時間分解電子顕微鏡法 (SMART-EM or 映像化学) を駆使することで拓けてきた研究領域をご紹介します！

1. 「ナノサイズの試験管」内での 2D および 3D 結晶核生成と映像記録^{2,3}

食塩 (NaCl) の結晶化に焦点を当て、NaCl イオン対が集まって結晶になる全過程を、原子分解能の TEM を用いて高速撮影した。水溶性のカーボンナノチューブ (CNT) を「ナノサイズの試験管」として利用し、その中での NaCl の結晶化現象をビデオフレームレートで撮影した。その結果、実験化学的な大きな挑戦として位置付けられてきた、無秩序から秩序が生まれる瞬間や、そこで生じる過渡的な中間体に関する研究を達成した。また、NaCl の結晶化を捉えた分子映像を、「結晶ができる瞬間をカメラで捉えた！」と題した短編教育映画にまとめ、大きな国

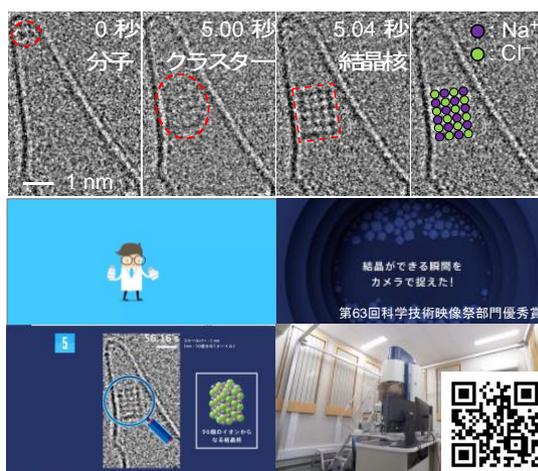


Figure 1. NaCl結晶化現象の映像化

際的かつ社会的インパクトを与えた (Figure 1).

2. 柔軟性の高い分子集合体の構造決定と動的挙動の映像化

独自の「化学釣り針」を開発して、柔軟性が高く従来の手法では分析困難な分子集合体の構造ダイナミクスの研究に挑んだ。その結果、2.5 nm 角の深青色発光性の鉛ペロブスカイト量子ドットの構造解析や動態発展を映像から捉えることができた。つづいて、アシルボラートで化学修飾した CNT を設計した。この化学釣り針を利用して、環状リポペプチド抗生物質 Daptomycin における凝集挙動の解明を目指した検討を行い、TEM で構造決定した多量体の大きさと、水中での動的光散乱で求めた大きさを比較して、環状四量体が生理活性の本体である可能性が高いことを報告した (Figure 2)⁴。同氏は、さらに最近急速に発展しつつある電子線結晶構造解析を使い熟し、超分子ポリマーや有機ラセミ固溶体を構造決定した。

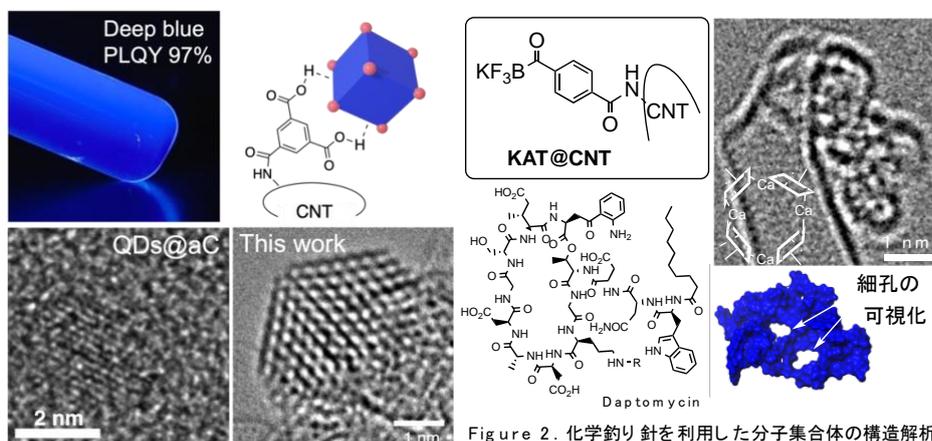


Figure 2. 化学釣り針を利用した分子集合体の構造解析

3. SMART-EM 法による化学反応機構の統計力学的研究

次に「ナノスケールの試験管」および「化学釣り針」の手法を展開し、化学反応機構の統計力学的研究に取り組んだ。まず CNT 中に詰めたフラーレンの二量化反応事象を一つ一つ数えて、その動力学的パラメーターの加速電圧依存性を調べた。その結果、加速電圧を上げていくとラジカルカチオン、三重項、一重項の選択的な生成を発見した。さらに、この手法を不均一系触媒の反応機構研究に展開した。

本研究は東京大学中村栄一研究室にて行われました。ご指導いただいた先生方、共同研究者の方々や研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

¹ K. Harano, T. Nakamuro, E. Nakamura, *Microscopy in press*. ² T. Nakamuro, M. Sakakibara, H. Nada, K. Harano, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1763. ³ M. Sakakibara, H. Nada, T. Nakamuro, E. Nakamura, *ACS Cent. Sci.* **2022**, *8*, 1704. ⁴ T. Nakamuro, K. Kamei, K. Sun, J. W. Bode, K. Harano, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 13612.

分子分光学的手法を駆使した生体分子および細胞内現象のその場解析

(東北大院薬) ○中林 孝和

In-situ analysis of biomolecular and intracellular phenomena using molecular spectroscopic techniques (*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University*) ○Takakazu Nakabayashi

Our research aims to open up life sciences from the standpoint of physical chemistry by combining molecular spectroscopic methods with life sciences. I will introduce here the results using Raman imaging. Raman imaging enables direct measurement of the vibrational spectrum of molecules in a cell, providing information on intracellular molecules in a label-free manner. We have conducted research on biomolecules and cells using Raman imaging, with a focus on label-free observation. In particular, we have investigated water imaging using the O-H stretching band of water, as water molecules are the ultimate intracellular molecules that cannot be labeled with fluorescent molecules. Three topics on Raman imaging of water are presented: (1) quantification of water density in a cell, (2) intracellular temperature measurements, and (3) quantification of liquid-liquid phase separation (LLPS).

Keywords : Raman Imaging; Liquid-Liquid Phase Separation; Intracellular Water; Protein Aggregation; Intracellular Temperature

分子分光学的手法と生命科学とを組み合わせ、物理化学の立場から生命科学を切り開くことを目的とした研究を進めている。本発表では特にラマンイメージングを中心とした結果を紹介する。ラマンイメージングは細胞内にある分子の振動スペクトルを直接得るため、無染色(ラベルフリー)にて細胞内の分子の情報を得ることができる。私達はこのラベルフリーの長所を活かした研究を進めており、特に蛍光分子でラベル化できない究極の細胞内分子が「水分子」であることに着目し、水の O-H 伸縮振動バンドを用いた水のイメージングという独自の研究を進めてきた。本研究では水のラマン散乱の計測から、(1) 細胞内の水の密度定量^{1,2}、(2) 単一細胞内温度計測³、(3) 液液相分離(LLPS)の定量測定^{4,7}の3つのトピックスについて紹介する。

【単一細胞内温度計測】要旨では温度計測と LLPS について紹介する。水の O-H 伸縮振動のラマンバンドは、水分子間の様々な水素結合によってブロードな形状を示す。温度によってこの水素結合が変化するために、O-H 伸縮振動バンドの形状も温度によって変化する。この温度変化を利用し、細胞内の水の O-H 伸縮振動バンドの形状を解析することで細胞内温度をラベルフリーでその場測定ができることを着想した。ミトコンドリア脱共役剤の FCCP を細胞に投与し、単一細胞内の温度変化を画像化した結果を紹介する (Fig. 1)。培地、核、細胞質の O-H 伸縮振動バンドの温度依存性をそれぞれ測定し、強度変化が大きい2点の比を温度に対してプロットすることで、各領域の温度検量線を得ている。得られた検量線を用いて O-H 伸縮振動バンドを温度に変換させている。FCCP 添加後から添加前を引いた温度差の画像において、1-2°Cの明

瞭な温度上昇を観測することができている。特に細胞質の温度が上昇していることがわかる。また、水は周囲の培地を含めてすべての領域に存在するために、細胞から培地への温度勾配も得ることができた。この方法は、水測定のために染色の作業が無く、

また、「水中の水分子の濃度」は極めて高いために生体分子やイオンの濃度変化の影響を受けにくい利点があり、単一細胞内温度計測の有力な手法になることができる。

【LLPSの定量】 LLPSはタンパク質など生体高分子が高濃度に濃縮された液滴と希薄な水相の二層に分離する水-水相分離現象であり、生体内の酵素反応から神経変性疾患の発症に関わるタンパク質の凝集まで、各種生理現象においてLLPSによる液滴形成の重要性が指摘されている。我々は、ラマンイメージングを用いれば、ラベルフリーかつ単一液滴の状態での液滴の物性測定ができることに着目し、特に水のラマンバンドを用いて液滴内の生体分子の濃度のその場定量ができることを提案している。

Fig. 2は筋萎縮性側索硬化症関連タンパク質 FUS-LCの緩衝溶液中の液滴である。液滴内でのみFUS-LCの強いラマンバンドが観測され、FUS-LCが液滴内に高濃度に濃縮されていることがわかる。液滴外では水のラマンバンドしか観測されないが、この液滴外の水のラマンバンドを強度標準とすることで液滴内のタンパク質濃度を決定できることに着目し、単一液滴内のタンパク質濃度が、約15 mMと高濃度であることを示すことができた。最初に調製したFUS-LCの分散水溶液は約0.1 mMであったことから、100倍以上に濃縮されたことになる。また、液滴内の生体分子の濃度は周囲の環境によって変化し、液滴を経由したタンパク質の凝集過程について、極端に濃度が高い液滴からタンパク質の凝集が生じるモデルを提案することができた。さらに単一生細胞内にある液滴の濃度定量にも成功し、生細胞内の核酸などの分子種の濃度をその場で定量することも行った。この結果も紹介する。

1) M. Takeuchi, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5241. 2) D. Shibata, et al., *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *779*, 138843. 3) T. Sugimura, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7755. 4) K. Murakami, et al., *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7411. 5) K. Yokosawa, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 5692. 6) K. Yokosawa, et al., *Chem. Phys. Lett.* **2023**, *826*, 140634. 7) R. Shibuya, et al., *bioRxiv* 10.1101/2023.05.15.540722.

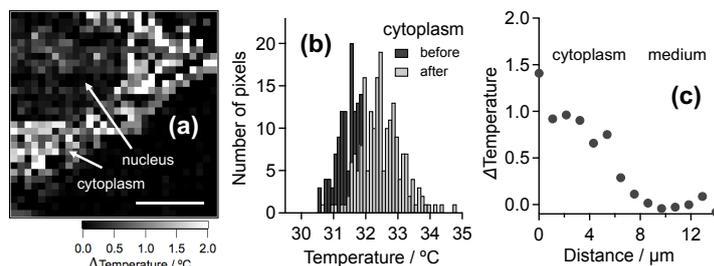


Fig. 1: FCCP 添加に伴う細胞内の温度変化。(a) 温度変化イメージ ((添加後)-(添加前))。 (b) 細胞質領域の温度のヒストグラム。 (c) 細胞内から細胞外への温度変化の断面図³。

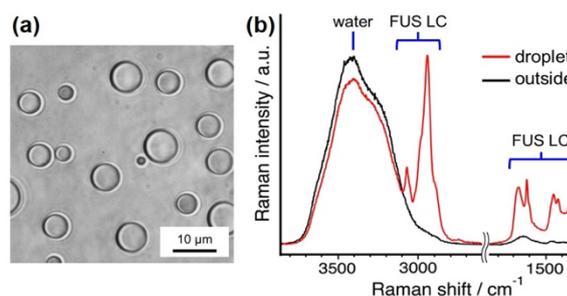


Fig. 2: (a) 緩衝溶液中のタンパク質 FUS-LC の液滴。(B) 液滴内 (赤) と液滴外 (黒) のラマンスペクトル⁵。

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18日(月) 9:20 ~ 11:40 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-1am] 受賞講演・特別講演

座長：浅沼 浩之、大石 徹

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:20 ~ 9:50

[B1326-1am-01]

自然免疫受容体Mincleリガンド脂質部位の認識に注目した糖脂質誘導体合成と機能解明

○松丸 尊紀¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

9:50 ~ 10:20

[B1326-1am-02]

有機合成化学を起点とした天然物化学

○大好 孝幸¹ (1. 筑波大学数理物質系化学域)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

10:20 ~ 10:50

[B1326-1am-03]

エラジタンニンの有機合成化学の発展

○若森 晋之介¹ (1. 東京農大)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[B1326-1am-04]

タンパク質動的解析による反応機構解明

○南後 恵理子¹ (1. 東北大学)

自然免疫受容体 Mincle リガンド脂質部位の認識に注目した誘導体合成と機能解明

(慶大理工) 松丸尊紀

Synthesis and biofunctions of glycolipid derivatives focusing on the recognition of lipid moieties of the innate immune receptor Mincle ligands (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Takanori Matsumaru

Macrophage inducible C-type lectin (Mincle), a pattern recognition innate immune receptor, senses a variety of microbial complex lipids and metabolites to modulate the innate immune system. In this study, glycolipid ligands were synthesized and evaluated to clarify the structure–Mincle-mediated signaling activity relationships. The fluorescent molecular probes were also synthesized and utilized for the live-cell imaging study to analyze the biofunctions of Mincle. **Keywords** : Innate immunity, C-type lectin receptor, Mincle, Glycolipid, Live-cell imaging

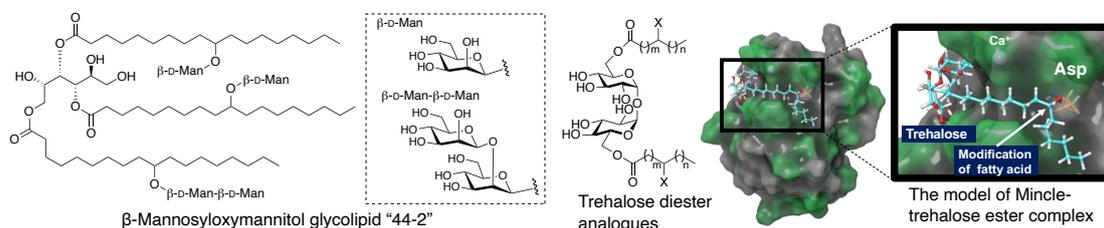
微生物由来あるいは特徴的な構造をもつ内在性複合脂質について、免疫調節に関わる新たな発見が続いており、生体内における役割が改めて注目されている。我々は複合脂質認識型の自然免疫受容体ファミリーの一つとして、新しい機能の解析が進みつつある C 型レクチン受容体 (CLR) の新規複合脂質リガンドの発見とその新たな機能の解明を進めている。特に特異な複合脂質構造については、新規化学合成法を確立することで複合脂質ライブラリ構築および構造活性相関解析を行うとともに、受容体リガンドの細胞内挙動解析を志向した機能性分子プローブの創製による自然免疫機構の解析を行っている。

自然免疫受容体 CLR の一種であり、微生物由来の複合脂質や自己の代謝物を認識して強力に自然免疫を制御する Mincle^{1,2)}におけるリガンド分子認識は、複合脂質の極性部位 (eg. 糖部位) を Mincle 表層付近に存在しているカルシウムイオンおよび周辺アミノ酸残基の認識に依ることが報告されている一方³⁾、リガンド脂質部位の認識の詳細は不明であった。また免疫細胞表層に発現する Mincle およびそのリガンド分子の細胞内挙動についても明らかになっていなかった。そこで我々は特異な脂質構造を有する天然複合脂質および誘導体の化学合成を行い、リガンド脂質構造-Mincle アゴニスト活性相関の解析を行った。合わせて複合脂質-Mincle の結合様式を解析したところ、脂質結合予想部位にいくつかの極性アミノ酸残基が存在することを発見し、これらの極性アミノ酸残基の機能解析およびその利用を行った。また、確立したリガンド合成手法を用いて蛍光標識分子プローブを創製し、Mincle およびリガンドの細胞内挙動解析を行った。以下に詳細を示す。

1. 特異な脂質構造を有する複合脂質の合成と Mincle アゴニスト活性相関解析

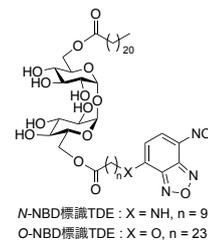
真菌由来の β -Mannosyloxymannitol glycolipid “44-2”は、強力な Mincle アゴニスト活性を示す一方、L-マンニトールコア構造に対し、他に類を見ない β -マンノース修飾脂肪酸が結合した特異な構造を有する。さらに脂肪酸のマンノース結合部位 10 位ヒド

ロキシ基の立体化学が不明であったことから、我々は 10-ヒドロキシステアリン酸の両鏡像体および関連脂質の合成法を確立するとともに、“44-2”およびその誘導体の合成を達成した。さらに活性評価へと展開することで、脂質鎖中の糖構造がアゴニスト活性に重要であることを見出した⁴⁾。加えて、“44-2”の特徴的な脂質構造に着想を得て、脂質改変型トレハロースジエステル (TDE) を設計・合成し、活性評価を行うことで、脂質鎖中の極性官能基が Mincle アゴニスト活性に影響を与えることを明らかとした⁵⁾。また脂質改変型 TDE と Mincle との結合構造の分子シミュレーションにより、脂質鎖中の極性官能基と Mincle 表層のアスパラギン酸との相互作用が示唆される結果を得た。本結果より、CLR の疎水性結合部位における極性アミノ酸残基が複合脂質との相互作用において重要な役割を果たす可能性を示すとともに、Mincle リガンドとしての複合脂質の新たな分子設計指針を開拓した。



2. Mincle リガンドを基盤とした蛍光標識プローブ創製と生細胞イメージング解析

Mincle およびリガンドの細胞内挙動解析のため、TDE を蛍光標識化し“リガンド標識型”蛍光分子プローブ (N-NBD 標識 TDE) および、Turn-On 型蛍光アフィニティ標識法⁶⁾によって標的タンパク質である Mincle の蛍光標識化を志向した“Mincle 標識型”蛍光分子プローブ (O-NBD 標識 TDE) を設計・合成した。これらの分子プローブが Mincle を介したシグナル伝達活性を示すことを明確にするるとともに、O-NBD 標識 TDE については、Mincle タンパク質と反応し Mincle を蛍光標識化すること明らかとし、Mincle 表層の極性アミノ酸残基の化学修飾の可能性を開拓した。さらにこれらの蛍光標識分子プローブを生細胞イメージング解析へ展開することで、Mincle 依存的な細胞内挙動を観測した結果を報告する。



- 1) Ishikawa, E.; Ishikawa, T.; Morita, Y. S.; Toyonaga, K.; Yamada, H.; Takeuchi, O.; Kinoshita, T.; Akira, S.; Yoshikai, Y.; Yamasaki, S. *J. Exp. Med.* **2009**, *206*, 2879.
- 2) Matsumaru, T. *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2022**, *34*, E55-E59.
- 3) Feinberg, H.; Jegouzo, S. A. F.; Rowntree, T. J. W.; Guan, Y.; Brash, M.A.; Talor, M. E.; Weis, W. I.; Drickamer, K. *J. Biol. Chem.* **2013**, *40*, 28457.
- 4) Matsumaru, T.; Sakuratani, K.; Yanaka, S.; Kato, K.; Yamasaki, S.; Fujimoto, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *20*, e202200109.
- 5) Matsumaru, T.; Sueyoshi, K.; Okubo, K.; Fujii, S.; Sakuratani, K.; Saito, R.; Ueki, K.; Yamasaki, S.; Fujimoto, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2022**, *75*, 117045.
- 6) Yamaguchi, T.; Asanuma, M.; Nakanishi, S.; Saito, Y.; Okazaki, M.; Dodo, K.; Sodeoka, M. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1021.

有機合成化学を起点とした天然物化学

(筑波大数理物質系化学域) ○大好 孝幸

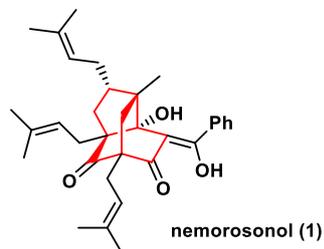
Natural Product Chemistry Based on Synthetic Organic Chemistry (¹University of Tsukuba)

○Takayuki Ohyoshi¹

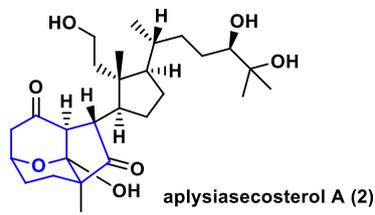
Natural products are interesting compounds with diverse biological activities due to their three-dimensional chemical space. Intrigued by their structures and biological activities, total synthesis and structure-activity relationship studies have been conducted on a wide range of bioactive natural products, including polyketides (macrolides and polyphenols), alkaloids and terpenoids (terpenes, steroids, and meroterpenoids). This talk will focus on the synthesis of the fused ring natural products nemorosonol and aplysiaseosterols. Nemorosonol (**1**), a meroterpenoid, with a tricyclic [4.3.1.0^{3,7}]decane skeleton shows antimicrobial activity. On the other hand, Aplysiaseosterol A (**2**), 9,11-secosteroid, with an unusual tricyclic γ -diketone skeleton. Both have unique carbon skeletons and are challenging synthetic targets. The total synthesis of **1** was achieved using a tandem Michael addition-intramolecular aldol reaction as a key reaction, and **2** using radical cyclization and Suzuki-Miyaura coupling as key reactions.

Keywords : Nemorosonol; Aplysiaseosterol A; Total Synthesis

天然物はその三次元的な広がりにより多彩な生物活性を有する興味深い化合物群である。その構造と生物活性に興味を抱き、ポリケチド（マクロライド・ポリフェノール）、アルカロイド、テルペノイド（テルペン・ステロイド・メロテルペノイド）など幅広い構造を有する生物活性天然物の合成研究・構造活性相関研究を展開してきた。本講演では縮環天然物であるネモロソノールとアプリアセコステロール類の合成を中心に講演する。ネモロソノール (**1**) は三環性[4.3.1.0^{3,7}]デカン骨格を持つ天然物であり、抗菌活性を示すメロテルペノイドである。一方、アプリアセコステロール A (**2**) は特異な三環性 γ -ジケトン骨格を持つ9,11-セコステロイドである。両者とも特異な炭素骨格を有し、有機合成化学的に挑戦的な合成標的である。今回、タンデム型マイケル付加-分子内アルドール反応を鍵反応とする**1**の全合成¹⁾およびラジカル環化/鈴木-宮浦カップリングを鍵反応とする**2**の全合成²⁾を達成した。



tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]decane skeleton



tricyclic γ -diketone skeleton

- 1) K. Mitsugi, T. Takabayashi, T. Ohyoshi, H. Kigoshi *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4635.
- 2) T. Ohyoshi, H. Iizumi, S. Hosono, H. Tano, H. Kigoshi *Org. Lett.* **2023**, *25*, 4725.

エラジタンニンの有機合成化学の発展

(東京農大) ○若森 晋之介

Development of ellagitannin synthesis (*Tokyo University of Agriculture*) Shinnosuke Wakamori

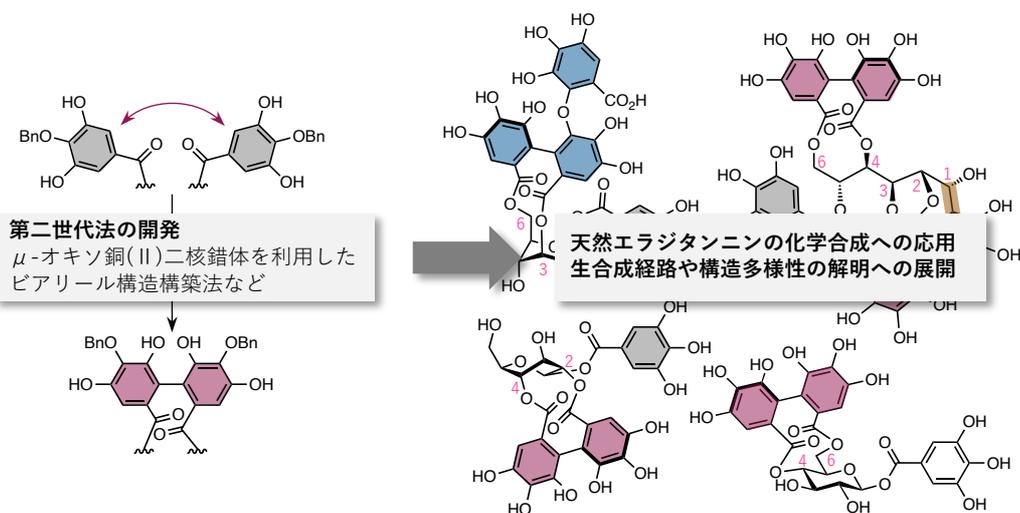
Ellagitannins are hydrolyzable tannins, a division of polyphenols, in dicotyledonous plants such as Rosaceae, which mainly show antioxidant activity as a biological activity.¹ While previous studies have reported the isolation of more than 1,000 natural products and various biological activities such as antitumor, antiviral, and antibacterial activities, practical approaches have limited the certification of ellagitannins' three-dimensional structure and chemical properties. Our study has initially pioneered a method for the basic structure construction, which has enabled the chemical synthesis of ellagitannins.^{2,3}

In this study, we advanced organic synthetic methods for ellagitannins. The study developed 2nd generation methods, such as the construction of the biaryl structure, hexahydroxydiphenoyl (HHDP) group, using a dinuclear μ -oxocopper(II) complex.^{4,5} With the expanded substrate range and improved reactivity, the developed method achieved the chemical synthesis of natural ellagitannins, which was impossible with the 1st generation method.⁵⁻⁸ Furthermore, the method also elucidated the biosynthetic pathway and structural diversity of ellagitannins.⁹ In this meeting, we will present the details of the study.

Keywords : Organic Synthesis; Natural Products; Ellagitannins; Oxidative Coupling; C-Glycosylation

エラジタンニンは、バラ科などに含まれる加水分解性タンニンで、ポリフェノールの一部門である¹。生物活性として、抗酸化作用を示すものが数多く見られる。1,000を超える天然物が単離され、抗腫瘍活性や抗ウイルス活性・抗菌活性など様々な生物活性が報告される一方で、エラジタンニンの三次元構造や化学的性質に関しては有効なアプローチが限られていた。これまで私たちは本課題の解決に挑戦し、基本構造の構築法を開拓することで、エラジタンニンの化学合成を可能にしている^{2,3}。

本研究では、エラジタンニンにおける有機合成化学的手法を発展させた。すなわち、 μ -オキシ銅(II)二核錯体を利用した、ヘキサヒドロキシジフェノイル(HHDP)基と呼ばれるビアリール構造構築法などの第二世代法を開発した^{4,5}。基質適用範囲が拡大し反応性が向上したことから、第一世代法では不可能であった天然エラジタンニンの化学合成を達成した⁵⁻⁸。さらに、エラジタンニンの生合成経路や構造多様性の解明にも展開した⁹。本講演では、その詳細を紹介する。



- 1) S. Quideau, Chemistry and biology of ellagitannins: an underestimated class of bioactive plant polyphenols, World Scientific, Singapore, 2009.
- 2) H. Yamada, K. Nagao, K. Dokei, Y. Kasai, N. Michihata, Total synthesis of (–)-corilagin. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7566–7567.
- 3) T. Hirokane, Y. Hirata, T. Ishimoto, K. Nishii, H. Yamada, A unified strategy for the synthesis of highly oxygenated diaryl ethers featured in ellagitannins. *Nat. Commun.* **2014**, *5*:3478.
- 4) H. Konishi, T. Hirokane, H. Hashimoto, K. Ikeuchi, S. Matsumoto, S. Wakamori, H. Yamada, Synthesis of diaryl ether components of ellagitannins using *ortho*-quinone with consonant mesomeric effects. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3991–3994.
- 5) S. Matsumoto, S. Wakamori, K. Nishii, T. Tanaka, H. Yamada, Total synthesis of phyllanemblinin B. *Synlett* **2020**, *31*, 1389–1393.
- 6) S. Wakamori, S. Matsumoto, R. Kusuki, K. Ikeuchi, H. Yamada, Total synthesis of casuarinin. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3392–3396.
- 7) S. Matsumoto, A. Aoyama, S. Wakamori, H. Yamada, Total synthesis of macaranin B. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2021**, *85*, 1937–1944.
- 8) R. Kusuki, K. Murakami, R. Katsuta, K. Ishigami, S. Wakamori, Divergent synthesis of stachyurin and casuarinin focusing on C-glycosidic bond reactivity. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301096.
- 9) S. Wakamori, R. Osada, S. Matsumoto, R. Kusuki, K. Murakami, Verification of biaryl-structure axial chirality produced in ellagitannins by chemical oxidation. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8130–8135.

タンパク質動的解析による反応機構解明

(東北大学¹・理化学研究所²) ○南後 恵理子^{1,2}

Dynamic Analysis of Reaction Mechanisms in Proteins (¹*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Tohoku University,* ²*RIKEN SPring-8 Center*) ○Eriko Nango^{1,2}

The starting point of my research is natural product chemistry. Many natural organic compounds have complex structures with high biological activity. Such complex skeletons are achieved by biosynthetic enzymes possessed by microorganisms. I have been fascinated by the sophistication of their reaction control in terms of stereoselectivity and regioselectivity. Although proposed reaction mechanisms of such enzymatic reactions have been depicted with arrows in organic chemistry, it is very difficult to see the reactions in enzymes. In fact, it is impossible to capture the moment of reaction using conventional techniques, including X-ray crystallography, cryo-electron microscopy, and NMR, since these methods can only measure states after equilibration. In addition, proteins change their conformation when performing their functions. I have been interested in the dynamic structures of proteins and chemical reactions in proteins.

As a first approach, I worked on the dynamic analysis of secondary metabolite biosynthetic enzymes using organic chemical methods. Next, I focused on developing new protein structural determination techniques using X-ray free electron laser (XFEL) with ultra-brilliance, ultra-short pulse duration, and high spatial coherence. Diffraction by XFELs can be completed before the onset of radiation damages, allowing us to "see" molecules before they are destroyed. XFELs also enable the visualization of extremely fast movements of molecules, such as chemical reactions, with atomic resolution. In serial femtosecond crystallography (SFX) using XFEL, tons of microcrystals are ejected from an injector and continuously transported to the X-ray irradiation area. However, experimental devices were not available then, and many issues were to be resolved, such as reducing sample consumption.

In collaboration with many researchers, including beamline scientists at SACLA, I worked on developing time-resolved SFX experimental devices to visualize dynamic structures and reactions, in addition to building basic techniques and setups for SFX. We performed time-resolved experiments of bacteriorhodopsin, a light-driven proton pump, and could determine 13 intermediate structures from milliseconds to nanoseconds after light illumination with a spatial resolution of 2.1 Å. We also succeeded in the determination of the dynamic structures of microbial rhodopsin, including a light-driven chloride pump and bovine visual rhodopsin. In this talk, I will present the details of my research from the past to the present.

Keywords : Antibiotics, Enzyme, X-ray crystallography, X-ray free electron lasers

私の研究の原点は、天然物化学である。天然有機化合物には、複雑な構造を持つものが多くみられ、高い生理活性を有するものも知られる。そうした複雑な骨格は、微生物が持つ生合成酵素によって達成されるが、立体選択性や位置選択性などを考えるとその反応制御の巧妙さに驚かされる。そうした酵素反応について、想定される反応機構を矢印で描くことが行われてきたが、酵素の中で行われる反応を実際に見ることは非常に困難であり、あくまでも想像にすぎなかった。例えば、酵素の三次元構造、特に活性部位の構造が明らかになると、酵素反応の解明につながると期待されるが、

反応の瞬間を捉えることは従来の技術では不可能であった。従来のタンパク質立体構造解析法として、X線結晶構造解析、クライオ電子顕微鏡、NMRが挙げられるが、いずれの方法も平衡化後の構造しか捉えることができない。X線結晶構造解析やクライオ電子顕微鏡では、極低温下で反応中間体を捕捉して測定を行うことが可能であるが、ここで捕捉できるのは準安定な中間種であり、反応をすべて追跡できるとは限らない。また、タンパク質は機能を発揮する際に、その構造を変化させることが知られており、タンパク質の動的構造やその内部で起こる化学反応に、長年興味を持ってきた。

最初のアプローチとして、有機化学的手法による二次代謝産物生合成酵素の動的解析を行った。カナマイシン、ブチロシンなどのアミノ配糖体抗生物質は、アミノサイクリトール骨格を有する。この骨格は糖から形成されることが知られており、その反応を担うのが2-デオキシ-*scyll*o-イノソース合成酵素 (DOIS) である。DOISはグルコース-6-リン酸を直接炭素六員環化する酵素であり、その反応機構の詳細に興味を持たれてきた。重水素ラベルした基質を調製し、酵素反応生成物を¹H NMR及び²H NMRにより解析したところ、①リン酸基が脱離する際は*anti*脱離し、イス型遷移状態を経由する、または②リン酸基が*syn*脱離し、舟型遷移状態をとる、のいずれかであることが明らかになった。更に、本酵素のX線結晶構造解析を行い、合成した機構依存的阻害剤との複合体構造を決定し、その構造情報から本酵素は②の*syn*脱離の配置が有利であることが示唆され、舟型遷移状態を経る反応機構であることが提案された。

その後、私は分野を転向し、X線自由電子レーザー (XFEL) を用いた新たなタンパク質構造解析技術開発に取り組んできた。XFELは、超高輝度、極短パルス、高空間コヒーレンスといった特徴を有し、放射線による損傷が顕在化するより短い時間 (<10 fsec) で回折現象が完結することから、分子が“壊れる前に観る”ことができる。また、化学変化など物質の極めて速い動きを原子分解能で解析することも可能である。XFELによる測定では、強力なX線レーザーにより一回の照射で結晶が崩壊するため、従来のX線結晶構造解析の方法では測定することができない。XFELを用いたタンパク質の構造解析法であるシリアルフェムト秒結晶構造解析 (SFX) では、多数の微結晶をインジェクター (結晶輸送装置) より吐出して、試料を連続的にX線照射領域に輸送する方式で測定していることが報告されていた。しかし当時、実験装置は入手可能でなく、必要試料量の問題など解決すべき課題が多数あった。

私はXFEL施設SACLAの研究者や技術者、各連携機関の研究者と共同で、測定装置や技術の基盤構築を行うと共に、動的構造を捉えるための時分割実験装置の開発に取り組んだ。実際に光駆動型プロトンポンプであるバクテリオロドプシンを用いて、光照射後ミリ秒からナノ秒にかけての13種の間mediate構造を2.1 Åの分解能で捉えるのに成功した。これによりナノ秒からミリ秒における構造変化を“分子動画”として観察し、一時的に現れる水分子の発見や、どのタイミングでヘリックス構造や残基がどのように移動するかを解明するに至った。このような幅広いタイムスケール、多くのタイムポイントでの計測で且つ比較的難易度が高い膜タンパク質結晶で行ったことは、世界で初の成果であった。また、同手法によりバクテリオロドプシンの光受容後フェムト秒からピコ秒における構造変化や、塩化物イオンを輸送する微生物型ロドプシン、ウシ由来視覚ロドプシンなどの光励起による動的構造の決定にも成功し、現在SACLAでは本手法が多く研究者に利用されている。

また、最近では光励起以外の時分割実験法開発にも取り組んでいる。昨年、近赤外線レーザーによる水の振動励起を利用した温度ジャンプを反応開始剤とする時分割実験に成功し、熱によって酵素の活性部位周辺のドメインを連結するループの動きなどを初めて捉えるに至った。本講演では、上記の詳細について発表する。

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18日(月) 13:00 ~ 15:40 皿 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-1pm] 受賞講演・特別講演

座長：山田 裕介、松田 亮太郎、田中 健太郎

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1325-1pm-01]

無機物質と有機分子の精密界面設計に基づく機能性材料創出

○岡田 健司¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

13:30 ~ 14:00

[B1325-1pm-02]

電子状態の自在制御を目指した多孔性分子導体の開発

○井口 弘章¹ (1. 名古屋大学)

◆ 英語 ◆ 学術賞受賞講演

14:00 ~ 14:50

[B1325-1pm-03]

導電性ナノ多孔体の創製

○山内 悠輔¹ (1. 名古屋大学 / クイーズランド大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

14:50 ~ 15:40

[B1325-1pm-04]

無機2次元物質の精密合成と電子材料応用

○長田 実¹ (1. 名古屋大学)

無機物質と有機分子の精密界面設計に基づく機能性材料創出

(大阪公大院工) 岡田 健司

Fabrication of Functional Materials Based on Precise Interface Design between Inorganic Materials and Organic Molecules (*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Kenji Okada

Metal hydroxides are composed of a layered structure and have a large number of hydroxyl groups on their surface with a long-range periodicity. Although a control of orientation and aggregation of the metal hydroxides are important for designing functionalities, their nm/macro structures are hardly controlled because the surface hydroxyl groups are highly reactive and interacted each other via hydrogen bonding. Here, several achievements of our research are reviewed; (1) Vertically-aligned titanate nanotubes (TNTs) for interfacial applications, (2) Hieratically-porous monolith constituted of TNTs for cation exchange and photo catalyst, (3) Oriented metal hydroxide nanomaterials for the growth of functional materials.

Keywords : *Metal hydroxide; Metal Organic Frameworks; Interface; Surface modification; Oriented Growth*

ナノチューブやナノロッドに代表される1次元ナノ材料は、大きな構造異方性により、物理的・化学的性質に異方性が生じるといった特性も兼ね備えていることから、様々な分野での利用が進んでいる。金属水酸化物は水溶液プロセスを用いることで形態制御したナノ構造体として得られる。表面酸・塩基点やイオン交換サイトを有し、高い比表面積を示すことから触媒、吸着体等へ向けた研究が進められてきた。しかしながら、金属水酸化物は表面水酸基の活性が高く、凝集や配向性の制御あるいはパターン形成などが困難であることから広く応用が開拓されていない。これらメソ～マクロスケールにおける構造制御により、金属水酸化物の新たな可能性を見いだすことは、環境調和型あるいは電子・光機能性など高効率デバイスの実現に大きく貢献する。本講演では、1次元ナノ構造の金属水酸化物に着目し、メソからマクロスケールでの配向や凝集の制御による機能創出を行った結果について発表する。

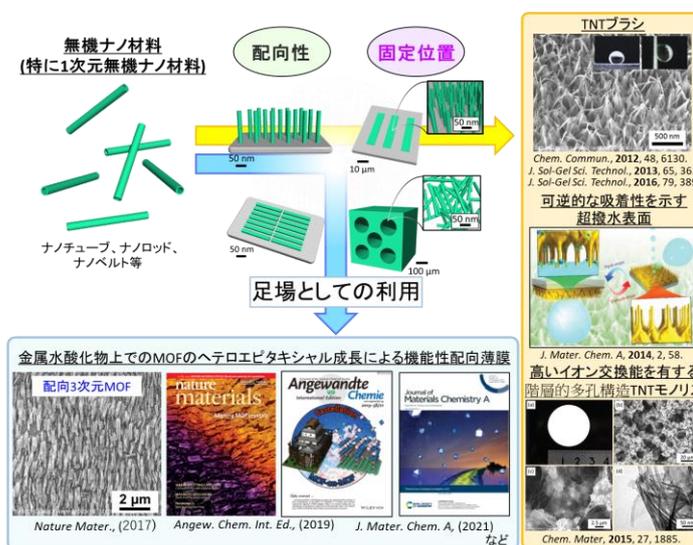


Figure. Summarization of the present study. A control of the orientation and aggregation of one-dimensional metal hydroxide nanomaterials allowed to generate new functionalities.

「垂直配向チタン酸ナノチューブ(TNT)の形成と機能性界面の創出」

TNT は、一般的に結晶性酸化チタンを強塩基性水溶液で水熱処理することで得られる。しかし、形成過程での凝集により、配向成長が困難とされていた。そこで、前駆体である酸化チタン薄膜表面での不均一核生成を誘起することで、基板に垂直に配向した TNT の形成手法を確立した[1]。基板全面で高い構造異方性を利用することで、超撥水性を示しながら、強い吸着性を示す吸着性超撥水表面の形成を見いだしている[1,2]。さらに、この吸着性は TNT の表面状態により制御でき、可逆的な吸着性を示すことを見いだした[2]。また、熱応答性ポリマーと複合化することで、温度による表面濡れ性の制御を可能とし、温度勾配による液滴輸送が可能な基板の作製を可能とした[3]。

「階層的多孔構造を有するチタン酸ナノチューブバルク体の形成」

TNT の原料である酸化チタン粒子間に生じる局所反応場で、TNT の成長に伴う絡み合いを利用することで μm スケールの細孔を有する TNT バルク体(cm スケール)の形成を見いだした[4]。この μm スケールの細孔は物質拡散の良好なパスとして作用するため、得られた TNT バルク体は優れたイオン吸着特性や高い光触媒機能を示すことを明らかにした[4,5]。

「金属水酸化物上を足場とした金属有機構造体(MOF)のエピタキシャル成長」

金属水酸化物は規則的に配列した表面水酸基を有する。配向・凝集を制御した金属水酸化物を用い、表面水酸基を足場として利用することで MOF の位置選択的成長[6,7]や、エピタキシャル成長による配向 MOF 薄膜を世界に先駆けて実現した[8]。このアプローチによって得られる配向 MOF 薄膜においては、センチメートルスケールの基板上全面で MOF 結晶が一樣に配向、つまり、有機-無機のハイブリッドからなる MOF の規則的な骨格および MOF のマイクロ細孔も一樣に配向している[9]。この MOF の規則的な骨格および細孔を利用することで、面内方向に異方的な電子・光学・熱輸送特性を示す機能性 MOF 薄膜を実現している[10-13]。このように金属水酸化物を機能材料成長の足場として用いる新しい視点を見いだしている。

References

- [1] K. Okada et al., *Chem. Commun.*, 48, 6130-6132 (2012). [2] Y. Tokudome, K. Okada et al., *J. Mater. Chem. A*, 2, 58-61 (2013). [3] K. Okada et al., *RSC Adv.*, 10, 28032-28036 (2020). [4] K. Okada et al., *Chem. Mater.*, 27, 1885-1891 (2015). [5] K. Okada et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2019, 127, 761. [6] K. Okada et al., *Adv. Funct. Mater.*, 24, 1969-1977 (2014). [7] K. Okada et al., *CrystEngComm*, 19, 4194-4200 (2017). [8] P. Falcaro, K. Okada et al., *Nature Mater.*, 16, 342-348 (2017). [9] B. Baumgartner, R. Mashita, A. Fukatsu, K. Okada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61, e202201725 (2022). [10] K. Ikigaki, K. Okada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 6886-6890 (2019). [11] K. Okada et al., *Chem. Sci.*, 11, 8005-8012 (2020). [12] K. Okada et al., *Nanoscale Adv.*, 5, 1795-1801 (2023). [13] K. Okada et al., *J. Mater. Chem. A*, 9, 19613-19618 (2021).

電子状態の自在制御を目指した多孔性分子導体の開発

(名大院工) ○井口 弘章

Development of Porous Molecular Conductors toward Flexible Control of Their Electronic States (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Hiroaki Iguchi

The control of electronic states in solids is essential for exploring their new electronic functions. In the case of molecular crystals, achieving the same molecular arrangement regardless of composition is the first step toward controlling electronic states. Introduction of nanopores, which can accommodate various counterions, can be reasonable approach to achieve it. Herein, we discuss the structure, electronic properties, and electronic state control of the porous molecular conductors (PMC), which have both porous framework based on coordination bonds and conductive π -stacked columns of naphthalenediimide (NDI) cores.

The first PMC, $[\text{Cd}(\text{NDI-py})(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_{1.3\pm 0.1}\cdot n\text{DMA}$ (**PMC-1**), was synthesized by the electrochemical reduction of the solution containing $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and *N,N'*-di(4-pyridyl)naphthalenediimide (NDI-py). **PMC-1** consists of linear coordination polymers stacked at the NDI core site with an orientation in 60° increments (Figure a). The room-temperature electrical conductivity of the pellet sample was increased from $(1.5\text{--}7.6)\times 10^{-6}$ S cm^{-1} to $(1.2\text{--}3.7)\times 10^{-2}$ S cm^{-1} by the desorption of solvent molecules in the nanopores. The structure of **PMC-1** was greatly changed to a two-dimensional stacking structure by the desolvation, which may be the reason for the increase in conductivity.

We also synthesized **PMC-hexagon** as the first electronically conductive metallocycle. The hexagonal metallocycle units assembled into densely packed ABCABC... sequence to construct one-dimensional helical π -stacked columns and pore channels (Figure b), which were maintained under the liberation of H_2O molecules in the pores.

The control of π -stacked distance was achieved by changing metal ion and halide component of PMCs with three-dimensional framework. The amount of counterions in the pore of **PMC-2** was also controlled by the ionic radii of the cation. These methods correspond to ion substitution/deficiency in inorganic crystals.

Keywords : Molecular Conductor; Porous Coordination Polymers (MOFs); Molecular desorption/adsorption; Chemical Doping; Naphthalenediimide (NDI)

固体の電子状態の制御は、新たな電子機能の開拓に不可欠である。金属酸化物などの無機結晶では、イオンの置換や欠損により原子間距離やキャリア量を制御することで、電子状態が広く探索されている。一方、分子性導体と呼ばれる π 共役平面型分子が積層した導電性結晶では、同一分子であっても対イオンの種類や数によって分子配列は千差万別であり、組成に依らず同じ分子配列を実現することが電子状態の自在制御に向けた第一歩となる。そこで本講演者は、分子性導体中の π 共役分子間を配位結合で繋ぎ、対イオンを格納できる「あそび」としてナノ細孔を導入すること着想した。本講演では、これまでに開発した多孔性と導電性を併せ持つ多孔性分子導体 (Porous molecular conductor; PMC) の構造・物性・電子状態制御について議論する。

【1】直線型一次元配位高分子が積層した多孔性分子導体 **PMC-1** の開発

本講演者らは $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ を電解質かつ金属イオン源とし、広い π 共役平面と高い電子受容性を有する有機配位子 N,N' -di(4-pyridyl)naphthalenediimide (NDI-py) との混合溶液を電解還元することで、黒色針状結晶 $[\text{Cd}(\text{NDI-py})(\text{OH}_2)_4](\text{NO}_3)_{1.3\pm 0.1} \cdot n\text{DMA}$ (**PMC-1**) を得た¹⁾。 **PMC-1** は、 Cd^{2+} イオンを NDI-py が架橋した直線型配位高分子が 60° ずつ配向を変えながら NDI コア部位で積層した多孔性骨格を形成していた (図 a)。単結晶の室温電気伝導率は $(1.0\text{--}3.3) \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に達し、ナノ細孔中の結晶溶媒を脱離させると、ペレット状態での電気伝導率が $(1.5\text{--}7.6) \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ から $(1.2\text{--}3.7) \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ へとおよそ 10000 倍も増大した。このとき脱溶媒によって **PMC-1** の構造が一次元的な積層構造から二次元的な積層様式へと大きく変化しており、これが導電性増大の要因と考えられる。

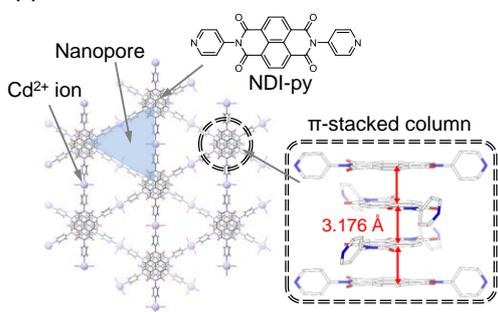
【2】大環状金属錯体が積層した多孔性分子導体 **PMC-hexagon** の開発

ピラゾイル基を配位部位とした NDI 配位子 (NDI-Hpz) と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を含む溶液の電解還元により、六角形大環状金属錯体が ABCABC... と立方細密充填構造のように積層して多孔性骨格が構築された $[\text{Ni}_6(\text{NDI-Hpz})_6(\text{dma})_{12}(\text{NO}_3)_6] \cdot 5\text{DMA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**PMC-hexagon**) (dma: N,N -dimethylacetamide) を合成した (図 b)²⁾。 **PMC-hexagon** は初の導電性大環状金属錯体であり、室温電気伝導率はペレット試料にもかかわらず $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高い値を示した。 120°C まで加熱してナノ細孔中に取り込まれた水分子を取り除いても結晶構造は不変であり、**PMC-1** よりも堅牢な多孔性骨格の構築に成功した。

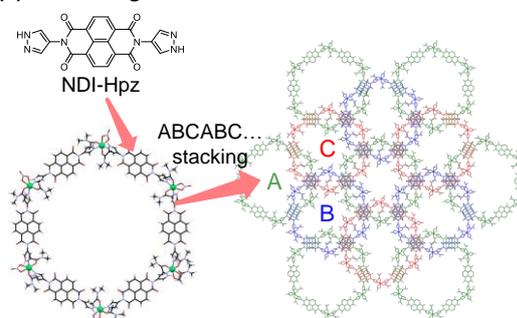
【3】高次元骨格やナノ細孔を活かした電子状態制御

π 積層方向に金属-ハライドのジグザグ骨格を有する PMC を開発し、金属イオンやハライドの違いにより NDI コア間の π 積層距離の制御に成功した。また、**PMC-1** の金属イオン部位が $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ (acac: アセチルアセトン) に置き換わった $\text{A}_x[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NDI-py})] \cdot 2\text{DMA}$ (**PMC-2**) では、NDI コアの配列は **PMC-1** とほぼ同一でありながら、ナノ細孔内に存在する対カチオン A^+ のイオン半径が小さくなるほどその導入量が多くなる傾向を見出した。これらは無機結晶におけるイオン置換・欠損に相当する電子状態制御を分子性結晶にも適用可能であることを示す結果である。

(a) **PMC-1**



(b) **PMC-hexagon**



1) L. Qu, H. Iguchi, M. Yamashita et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6802. 2) M. Cui, H. Iguchi et al., *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 4902.

導電性ナノ多孔体の創製

(名大院工¹・クイーンズランド大学²) ○山内 悠輔^{1,2}

Creation of Conductive Nanoporous Materials (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²University of Queensland) ○Yusuke Yamauchi^{1,2}

To date, we have pioneered the selection of inorganic species capable of exhibiting conductivity, the thoughtful design of amphiphilic templating molecules, and the control of the cooperative self-assembly. As a result, we have sequentially achieved the synthesis of unconventional porous materials with high conductivity, exploring new properties arising from their electrical and electronic characteristics.

Keywords: Porous materials; Carbon, Metals, Alloys, Chalcogenides

多孔体は活性炭やシリカゲルなど、構造に多数の空間を有する材料であり、吸着材、分離材、断熱材など、人類の生活に欠かせない材料です。最近では、高度に制御された分子スケールの細孔構造を持つ<ナノ多孔体>の開発が進み、環境、エネルギー、光学、医療、エレクトロニクスなどの先端分野での応用が期待されています。多孔性配位高分子(PCP)/金属有機構造体(MOF)やメソポーラス材料は、ナノ多孔体の代表的な物質群であります。ゼオライトなどの伝統的なナノ多孔体は、吸着・分離に用いられるだけでなく、石油精製などで高い触媒能を持って広く利用されています。また、共有結合性有機構造体やPCP/MOFなどは、有機部位の制御により構造や形態の精密制御が可能で、ガス吸着や分離などの応用研究が盛んです。メソ多孔体の研究では、両親媒性分子の自己集合構造体を鋳型にして形成される多くの構造体が報告され、吸着担体、触媒担体、光触媒、生体物質担体などへの応用研究も進んでいます。

上記に示した従来のナノ多孔体<第一世代ナノ多孔体>は、それぞれの特長を活かした用途に用いられてきましたが、決定的な問題点があります。それは、ほとんどの材料が絶縁性または高抵抗性の電子物性を持っていることです。このため、従来の多孔体は電気・電子を介する機能をベースとした電極、電気化学触媒、キャパシタ、二次電池、燃料電池などへの応用が困難でした。

我々のグループでは、これまで、導電性の組成になりうる無機種を選択し、両親媒性鋳型分子の適切な設計、そしてその両者の協奏的自己集合過程の化学を世界に先駆けて実践しました。これにより、高い導電性を持つ従来にない組成の多孔体<第二世代多孔体>の合成を次々に達成し、その電気物性に起因する新しい特性を開拓してきました。本研究は新規な組成の多孔質材料を開拓しただけでなく、多孔体に関するパラダイムを転換するものとしても注目されています。

金属や半導体など導電性の骨格からなる多孔体の合成自体が従来の研究と異なりますが、本研究の特徴は合成にとどまらず、電子・電気の特異的挙動に由来する新規な材料特性を活かした応用展開を行ってきた点です。例えば、電気化学に基づくセンサーや水の電気分解を触媒する電極、燃料電池・二次電池の電極など、大きな比表面積を持つ多孔体の適用が切望されていたさまざまな応用が可能になります。また、第二世代多孔体をベースとして、次元や組成の異なるナノ物質同士をナノスケールで高度に集積化する方法を展開することで、複数の材

料の光・電氣的性質を相乘的に融合させる新たな機能の発現にも挑戦しています。導電性を持つ新規な多孔体の合成法と、その広範な応用により、エレクトロニクス、エネルギー関連、メディカル関連分野において新たな可能性が拓かれます。超高感度光センサー、高速充放電が可能な大容量二次電池、様々な疾病関連生体物質を検出できるセンサー、高効率水素発生とそれを利用する燃料電池などが創出されることが期待されます。＜第二世代多孔体＞の新しい応用は、人類の生活をより豊かにし、また、大きな社会的課題の解決に貢献することが見込まれます。

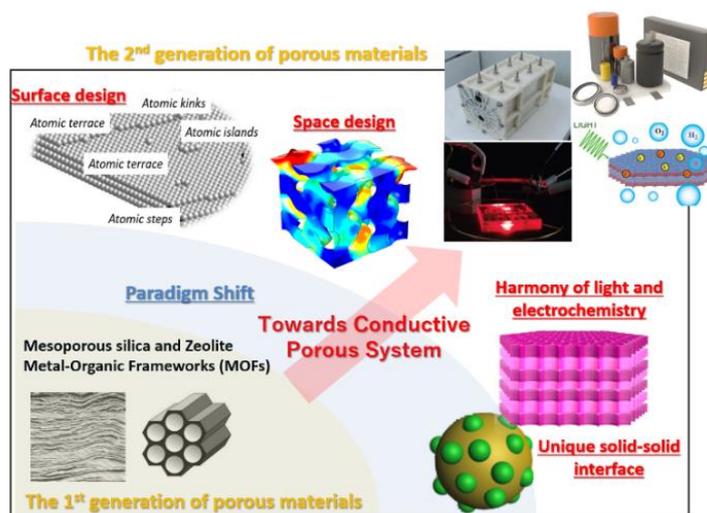


図. 導電性骨格への転換: 第二世代多孔体へ

無機2次元物質の精密合成と電子材料応用

(名大未来研¹) ○長田 実¹Tailored synthesis and electronic applications of inorganic 2D materials
(¹IMaSS, Nagoya University) ○Minoru Osada¹

Two-dimensional (2D) nanosheets, which possess atomic or molecular thickness and infinite lateral lengths, have been emerging as important new materials because of their intriguing physical and chemical properties distinct from those of their bulk counterparts. In particular, the development of graphene has opened new possibilities of isolating and exploring the fascinating properties of 2D nanosheets of other layered compounds. Inorganic 2D nanosheets are one of important targets in this regard due to their diversity in chemical compositions, structures and functionalities beyond graphene. Here, we present recent progress made in the synthesis, assembly and properties of inorganic 2D nanosheets, highlighting emerging functionalities in electronic applications.

Keywords : 2D nanosheets; Tailored synthesis; Controlled assembly; Electronic applications

無機化学、材料化学分野において、ナノテクノロジーの活用による新物質、新機能の開拓は重要課題のひとつであり、ナノ構造特有の電子機能の開拓とその応用は次世代のエレクトロニクス分野の技術革新につながる大きな潜在力をもつ。中でも、原子数個の厚みを有する2次元物質(ナノシート)は重要なターゲットであり、グラフェンの発見を契機に、無機化合物をベースとするナノシートの創製やグラフェンを凌駕する機能の開拓を目指そうとする「ポストグラフェン」研究が注目されている。我々のグループでは、2次元材料研究の創成期より無機ナノシートの研究に取り組み、新物質合成、物性開拓、高次構造体構築、電子材料応用などの新局面を切り拓き、当該分野を先導してきた。本講演では、我々の研究例を取り上げ、(1) 無機ナノシートの精密合成と機能開発¹⁻⁵⁾、(2) 精密集積技術の開発^{6,7)}、(3) 電子材料・デバイスへの応用⁸⁻¹²⁾について紹介したい。

- 1) B-W. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10868.
- 2) K. Hagiwara *et al.*, *Adv. Electron Mater.* **2023**, *9*, 2201239.
- 3) S. Li *et al.*, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 535.
- 4) E. Yamamoto *et al.*, *Small* **2023**, *19*, 2300022.
- 5) S. Ando *et al.*, *ACS Nano* **2023**, doi.org/10.1021/acsnano.3c07861.
- 6) Y. Shi *et al.*, *ACS Nano* **2020**, *14*, 15216; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 22737.
- 7) K. Matsuba *et al.*, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700414.
- 8) M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 210; *APL Mater.* **2019**, *7*, 120902.
- 9) B-W. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7621.
- 10) T. Taniguchi *et al.*, *ACS Nano* **2019**, *13*, 11214.
- 11) H-J. Kim *et al.*, *Nano Lett.* **2023**, *23*, 3788.
- 12) H. Tsunematsu *et al.*, *ACS Nano* **2023**, *17*, 11396.

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18日(月) 13:00 ~ 15:40 皿 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-1pm] 受賞講演・特別講演

座長：依馬 正、田中 浩士

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:00 ~ 13:30

[B1326-1pm-01]

錯体ナノ空間が可能にする新規 π 共役物質の創製○北尾 岳史¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

13:30 ~ 14:00

[B1326-1pm-02]

元素の特性を活かした光励起種の開発と有機光反応への応用

○永島 佑貴¹ (1. 東京工業大学)

14:00 ~ 14:10

休憩

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

14:10 ~ 14:40

[B1326-1pm-03]

多様な反応性状の制御を可能にする連続フロー合成技術の開発

○細谷 昌弘¹ (1. 塩野義製薬株式会社)

◆ 英語 ◆ 若い世代の特別講演

14:40 ~ 15:10

[B1326-1pm-04]

ラジカルカチオンの生成と制御：ラジカルカチオン中間体の単離と新規キラル鉄(III)光レドックス触媒の開発

○大村 修平¹ (1. 名古屋大学)

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

15:10 ~ 15:40

[B1326-1pm-05]

高機能不均一系金属触媒の開発とグリーン有機合成への展開

○安川 知宏¹ (1. パリ市立工業物理化学高等専門大学)

錯体ナノ空間が可能にする新規 π 共役物質の創製

(東大院工¹・JST-さがけ²) 北尾 岳史^{1,2}

Synthesis of novel π -conjugated materials enabled by coordination nanospaces (¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²JST-PRESTO) ○Takashi Kitao^{1,2}

π -conjugated materials have been of great interest for their potential applications in the next-generation nanodevices because of intriguing physical properties. Chemists have thus devoted much effort to the synthesis of π -conjugated materials. However, due to strong intermolecular π - π interactions, π -conjugated materials are generally insoluble, which is an obstacle to the synthesis of new materials. Here, we develop a feasible method to overcome the solubility problem using metal-organic frameworks (MOFs) as a nanoporous template. This approach provided a route to not only novel π -conjugated materials otherwise inaccessible by conventional methods but also functional nanohybrids with enhanced functions.

Keywords : Conjugated polymers; Nanographenes; Graphene nanoribbons; Metal-organic frameworks

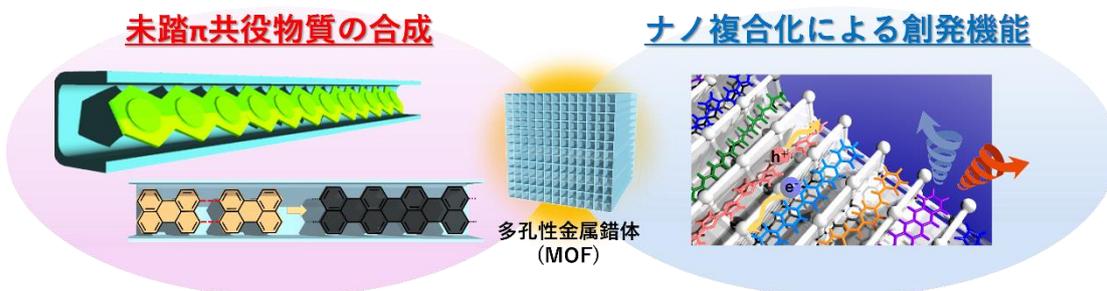
π 共役物質は、電子の非局在化に基づく多彩な光電子機能を有するため、太陽電池、有機 EL など様々な電子デバイスへの応用が期待されている。新しい π 共役物質の創製は、基礎科学の観点からだけでなく材料科学を指向した化学における重要な課題である。しかし、 π 共役物質は、分子間の強い π - π 相互作用によって溶媒に溶けにくいいため、溶液合成では、反応途中で沈殿が生じるなど、不溶性・難溶性が大きな課題となっている。その傾向は物質の高分子量化に伴いより顕著になるため、巨大な π 共役物質の合成には従来法とは一線を画した新しい手法の開発が求められている。本研究では、多孔性錯体(Metal-organic framework: MOF)を反応場として用いる π 共役物質の新規合成法を開発した。MOF のナノ細孔内では、空間的な制約によって位置選択的に連結反応が進行するだけでなく、分子鎖が常に孤立した状態で合成できるため、不溶性問題からの脱却が可能となる¹⁾。

例えば、グラフェンをリボン状に切り取った構造をもつグラフェンナノリボン(GNR)は、次世代電子デバイスの根幹を担う半導体材料として、近年活発に研究がなされている。GNRは、リボン幅とエッジ構造によって、バンドギャップ、スピン状態などの物性が大きく異なるため、GNRの特性を最大限引き出すためには、その合成において、原子レベルの緻密さが求められる。しかし、合理的な精密作製手法は未だ確立されておらず、魅力的な物性・機能を示すと予想されているものの、提案された物質の多くが実験的な検証に至っていないのが現状である。MOFのナノ細孔内で多環芳香族化合物を整列させ、結合位置を制御することで、GNRを原子レベルの緻密さで合成することに成功した²⁻⁴⁾。この成果は、錯体化学をベースとしたMOF空間が、ナノカーボンの精密合成に有用であることを示した初めての例である。

本技術は、これまで理論研究の対象でしかなかった未踏のGNRの具現化をも可能にした。ベンゼン環が無数に連なり、最も幅の狭いジグザグエッジGNRであるポリ

アセンは、トポロジカル物性の発現が理論予測されており、有機エレクトロニクス材料として大きな注目を集めている。しかし、既存の作製手法では、効率的にベンゼン環を延ばすことは困難であるため、1912年にペンタセンが合成されてから100年以上たった現在でも、その最長はベンゼン環12個にとどまっていた。MOFを用いることで、これまでの最長記録を大幅に更新する、ベンゼン環が数十個連結したポリアセンを合成することに世界で初めて成功し、その物理化学的性質の一端を明らかにした⁵⁾。MOF 鑄型法はスケールアップができるため、太陽電池や触媒など様々な分野におけるGNRの利用が可能になることから、材料科学分野への波及効果は極めて大きいと考えられる。

また、MOFを単なる反応場として用いるだけでなく、ホストゲスト協奏効果によって、共役物質単独では実現が困難な創発機能を生み出すことにも成功した。キラルな π 共役物質は、円偏光発光材料や分子ソレノイドなどへの応用が期待されている。これまでキラリティを誘起する手法として、キラル置換基の利用が挙げられるが、置換基の導入によって導電性や蛍光など、共役物質本来の性質が変化してしまう可能性があった。 π 共役物質をキラルなMOFに内包することで、MOFのキラル情報がゲストへ転写されることを見出した。その結果、最も対称性の高い分子として知られるフラーレンや無置換ポリチオフェンにキラリティを誘起することに成功した^{6,7)}。また、電子活性なMOFを用いることで、有機太陽電池の究極構造とされる、ドナーとアクセプターが分子レベルで完全に交互に配列した構造体を創製し、長寿命の電荷分離状態を作り出すことに成功した⁸⁾。



- 1) T. Kitao, X. Zhang, T. Uemura, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5003. 2) T. Kitao, M. W. A. MacLean, K. Nakata, T. Uemura, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5509. 3) X. Zhang, T. Kitao, T. Uemura, *et al. Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10844. 4) X. Zhang, T. Kitao, T. Uemura, *et al. ACS Macro Lett.* **2023**, *12*, 415. 5) T. Kitao, T. Miura, T. Uemura, *et al. Nat. Synth.* **2023**, *2*, 848. 6) T. Kitao, Y. Nagasaka, T. Uemura, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19565. 7) S. Lo, T. Kitao, T. Uemura, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17947. 8) S. Wang, T. Kitao, T. Uemura, C. Serre, *et al. Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3635.

元素の特性を活かした光励起種の開発と有機光反応への応用

(東工大物質理工) ○永島 佑貴

Development of Photoexcited Species Utilizing the Characteristics of Elements and Their Application to Organic Photoreactions

(Tokyo Institute of Technology) ○Yuki Nagashima

Photoinduced reactions have received much attention as a powerful tool to access kinetically or thermodynamically prohibited reactions on the ground state. In general, these reactions have been developed mainly by using electro-negative elements such as C, O, N, halogens as well as redox-active transition metal elements. In this study, we have developed the highly reactive and selective photoinduced reactions by utilizing the excited states of electro-positive elements such as boron (B), silicon (Si), and tin (Sn) as well as a transition metal element such as rhodium (Rh), which are rarely used in photoinduced reactions. For diboron (B–B) reagents, we designed the anionic photo-absorbing borate complex to enable a quadruple borylation reaction of terminal alkynes under ultraviolet irradiation.¹ For silylborane (Si–B) reagents, we developed dearomative carbo-silaboration reactions of quinolines by the excitation of silylborate complexes.^{4,5} For stannylsilane (Sn–Si) reagents, we revealed that the illumination of stannyl anions generates the excited triplet stannyl diradicals, enabling defluorostannylation of fluoroarenes.² For rhodium-based catalysts, we developed C(sp²)–H borylation reactions of arenes with basic directing groups, and [2+2+2] cycloaddition reactions of diynes and alkynes under visible light irradiations.^{3,6}

Keywords : Photoinduced Reaction; Element Chemistry; Development of Reactions; Chemical Space; Computational Chemistry

光反応では、反応中の何らかの分子が光を吸収し、光励起状態と呼ばれる高エネルギー状態へ移行することで、化学反応が促進される。従来の熱エネルギーでは実現しえない分子変換をも可能にするため、医薬品や機能性材料など様々な分野における合成化学的な利用が期待されている。その歴史は約1世紀以上も前まで遡り、これまでに多数の光反応が開発されてきた。一方で、光吸収するよう設計された分子(光励起種)に関して、構成する元素の観点から振り返ると、炭素・酸素・窒素・ハロゲンなどの電気陰性度の大きい典型元素や、様々な酸化状態を取れる特定の遷移金属元素など、偏りがあり、周期表上において励起状態の反応性が未開拓の元素が存在する。

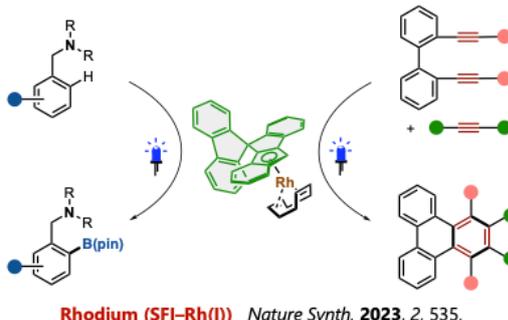
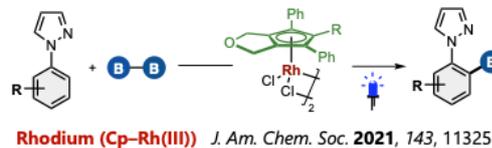
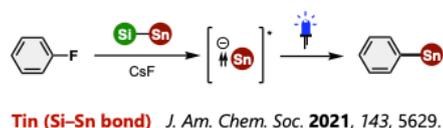
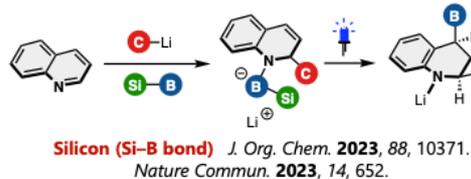
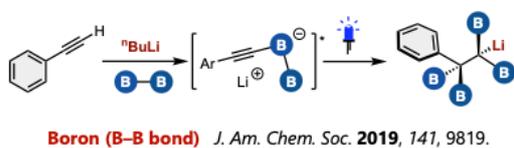
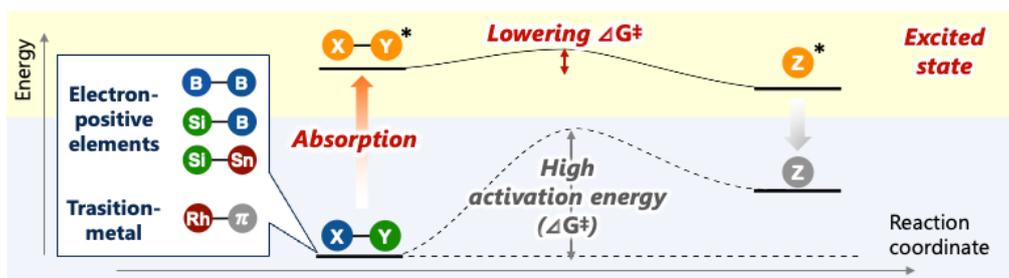
そこで本研究では、光反応においてあまり利用が進んでいなかった元素として、電気陰性度の小さい(電気陽性な)典型元素である「ホウ素・ケイ素・スズ」や、酸化数が限られる遷移金属元素である「ロジウム」に着目し、元素の特性を活かした光励起種を積極利用することで、従来とは異なる観点から光反応を開拓することを試みた。

具体的には、電気陽性かつ低周期典型元素であるホウ素・ケイ素に関しては、光吸収可能なアニオン性基質とジボロンやシリルボランとの複合体を形成することで、「アセチリドの4重ホウ素化反応」¹や「キノリンの脱芳香族的シリルホウ素化反応」^{4,5}が光照射下で進行することを見出した。電気陽性かつ高周期典型元素であるスズに

関しては、複合体形成せずともアニオン種が光吸収可能であり、「フッ化アリーの脱フッ素スタニル化反応」²が光照射下で進行することを見出した。

また、取れる酸化数が限定的である遷移金属ロジウムに関しては、その性質を逆手に取り、非ラジカル型反応の触媒として有用であることを見出した。すなわち、3価のロジウム錯体と光増感剤と組合せることで、ロジウム 2 価錯体に系中還元でき、「アレーンの C(sp²)-H ホウ素化反応」³が光照射下で進行した。また、スピロ部位を介して π 共役系を増大させた配位子を有するロジウム錯体は単一光触媒として機能し、「かさ高いアルキンを用いた[2+2+2]付加環化反応」⁶が光照射下で進行した。

このように、理論と実験の両面から元素の特性を活かした光励起種を適切に設計することで、高い活性/選択性を有する様々な有機光反応の開発に成功した。これらの光反応は、有機化合物のケミカルスペースを熱反応とは異なる方向性に拡大する有用な手法であり、将来の医薬品や有機材料の開発に資すると期待される。



References

- 1) D. Yukimori, **Y. Nagashima**, M. Uchiyama, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9819.
- 2) K. Sakamoto, **Y. Nagashima**, K. Tanaka, M. Uchiyama, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5629.
- 3) J. Tanaka, **Y. Nagashima**, A. J. Araujo Dias, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11325.
- 4) R. Arai, **Y. Nagashima**, T. Koshikawa, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 10371.
- 5) S. Ishigaki, **Y. Nagashima**, M. Uchiyama, K. Tanaka, *et al.* *Nature Commun.* **2023**, *14*, 652.
- 6) S. Ouchi, T. Inoue, J. Nogami, **Y. Nagashima**, K. Tanaka, *Nature Synth.* **2023**, *2*, 535.

多様な反応性状の制御を可能にする連続フロー合成技術の開発

(塩野義製薬株式会社 研究本部 製薬研究所) ○細谷 昌弘

Development of Continuous Flow Technology Enabling Control of Various Reaction Systems
(API R&D Laboratory, Research Division, Shionogi & Co., Ltd.) ○Masahiro Hosoya

In application of continuous flow synthesis to manufacturing drug substances, homogeneous reaction systems are generally preferred to facilitate the process control. However, the approach toward the homogeneous reaction systems limits the application of continuous flow synthesis and may deviate from the ideal process because drug substances or intermediates with poor solubilities frequently have to be handled in the recent pharmaceutical development. The author tried to establish the technological platform to enable the control of the various reaction systems under continuous flow conditions, which will truly contribute to the dissemination of continuous flow technology.

Keywords : Flow Synthesis; Continuous Manufacturing; Drug Substance; Manufacturing Process; Various Reaction Systems

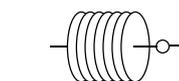
近年、医薬品原薬の製造において、より環境負荷の低い製造法を用いて安定的かつ迅速に高品質な製品を供給することが強く求められている。この需要に応えるために、省スペースかつ柔軟に製造量を調整できる連続生産技術が注目されるようになってきた。これに伴い、特に連続フロー合成技術を原薬製造に適用し、精密かつ堅牢に操作パラメータを制御しようとする研究および技術開発が盛んに行われている。一方、適用対象とする反応は、その多くがフロー合成との相性が良い均一系溶液反応に限定されている。実際、原薬製造においては、結晶性中間体を經由し、晶析操作を用いた精製により高い品質を担保することが一般的である。また、昨今の医薬品開発においては、溶解性の低い原薬あるいは中間体が多く存在し、扱う化学反応の性状がスラリーを經由しながら劇的に変化する場合も多い。したがって、均一系溶液反応に重点を置いた従来の技術戦略では、原薬製造にフロー合成を広く適用することは困難である。

そこで著者は、フロー合成技術を均一系溶液反応に適用するという従来の技術戦略を超えて、多様な反応性状を有する工程に対して幅広くフロー合成技術を適用できるような技術的なプラットフォームを開発している。この独自のプラットフォームを駆使し、フロー合成技術の利点を活かしながら、フロー合成技術の適用範囲を広げることにより、医薬品原薬製造へのフロー合成の普及に貢献したいと考えている。

- ✓ Homogeneous System
- ✓ Liquid-Liquid Biphasic System
- ✓ Gas-Liquid Biphasic System
- ✓ Solid-Liquid Biphasic (Slurry) System



Continuous Stirred Tank Reactor



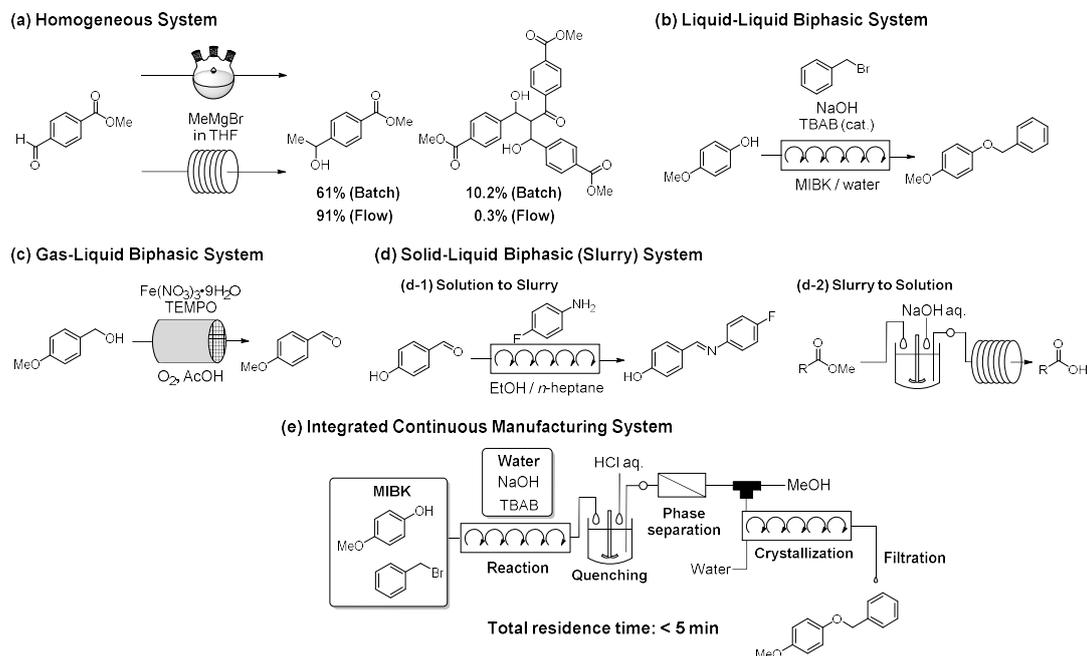
Standard Tube Reactor



Taylor Vortex Flow Reactor



Honeycomb Reactor



最も一般的な均一系溶液反応として Grignard 反応を検討し、バッチ合成では困難な素早い混合操作を可能にし、三量体副生成物の抑制に成功した^{1),2)}。液-液 2 相系反応については、相間移動触媒を用いた 2 相系アルキル化反応に対して Taylor Vortex Flow Reactor の適用を検証し、反応を加速させるとともに、スケールアップ可能な堅牢性の高いフロー合成技術を確立した³⁾。気-液 2 相系の反応では、自動車の排気ガス処理に汎用される多孔質素材をフローリアクター (ハニカムリアクター) として転用し、酸素酸化反応をフロー合成条件下で安全かつ効率的に実施できることを実証した⁴⁾。また、固-液 2 相系のスラリーを経由する反応において、反応性状に応じた最適なリアクターを選定し、フローリアクターへの固着および閉塞を回避した堅牢な製造法を確立した^{5),6)}。さらには、真の連続生産を達成するために、フロー合成、クエンチ、分液、連続晶析、濾過を統合し、総滞留時間 5 min 以内かつ連続的に目的物を単離する連続生産システムの開発に成功した⁷⁾。

本研究を通じて、多様な反応性状に対応するフロー合成技術の技術的なプラットフォームを確立した。講演では、これら各研究成果に関して、実用化を志向した技術検証の詳細およびキログラムスケール製造に向けた技術検証について議論する。

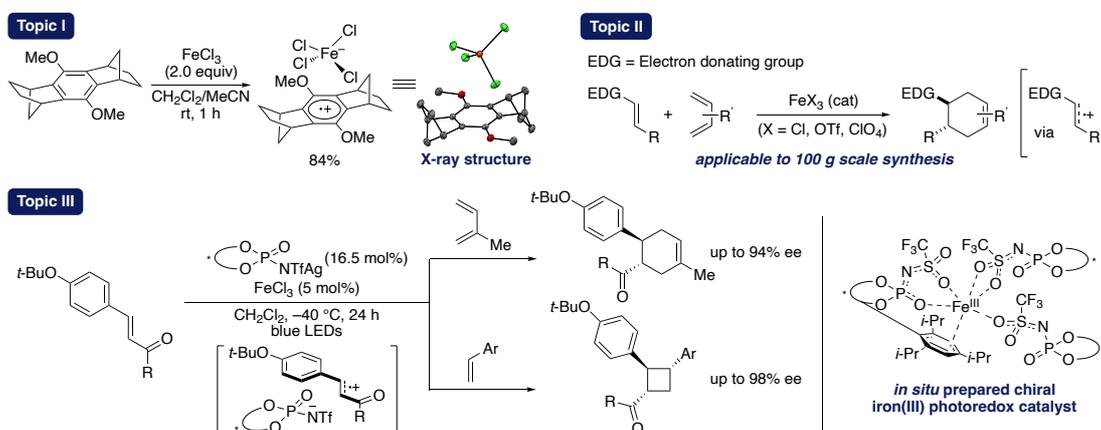
- 1) M. Hosoya, S. Nishijima, N. Kurose, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 405.
- 2) M. Hosoya, S. Nishijima, N. Kurose, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 1095.
- 3) M. Hosoya, A. Manaka, S. Nishijima, N. Tsuno, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1414.
- 4) M. Hosoya, Y. Saito, Y. Horiuchi, *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, *19*, 752.
- 5) M. Hosoya *et al.*, *The 4th International Symposium on Process Chemistry*, **2019**, 1P-60.
- 6) M. Hosoya, A. Manaka, T. Kawajiri, T. Ohara, *ChemRxiv* **2023**, DOI:10.26434/chemrxiv-2023-qlgqq.
- 7) M. Hosoya, M. Tanaka, A. Manaka, S. Nishijima, N. Tsuno, *Org. Process Res. Dev.* **2022**, *26*, 1531.

Generation and Control of Radical Cation: Isolation of a Radical Cation Intermediate and Development of Chiral Iron(III) Photoredox Catalysts

(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Shuhei Ohmura

Keywords: Radical Cation; One-electron Oxidation; Cycloaddition; Iron Catalyst; Chiral Photoredox Catalyst

Radical cations are open-shell cationic species that are usually generated by one-electron oxidation of neutral molecules. As their behavior is distinct from that of cations generated by two-electron processes, considerable effort has been directed toward using radical cations as alternative cationic intermediates in organic reactions for more than half a century.¹ However, because of their short lifetime, the structural characterization of radical cations and their application to asymmetric reactions remain challenging.² Here, we succeeded in the isolation of a radical cation generated by FeCl₃ (Topic I).³ Moreover, highly cationic iron(III) salts were found to serve as catalytic initiators for radical cation [4+2] cycloadditions of a variety of electron-rich alkenes (Topic II).^{4,5} Recently, we developed unprecedented chiral iron(III) photoredox catalysts to achieve highly enantio-, diastereo-, and regioselective radical cation [2+2] cycloaddition as well as highly enantio- and diastereoselective [4+2] cycloaddition (Topic III).⁶ In this presentation, I also talk about recent progress in our catalysts with their application to natural product synthesis.



- Ledwith, A. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 133.
- Genzink, M. J.; Kidd, J. B.; Swords, W. B.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1654.
- Horibe, T.; Ohmura, S.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1877.
- Horibe, T.; Ohmura, S.; Katagiri, K.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 395.
- Ohmura, S.; Isogai, R.; Ishihara, K. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 2534.
- Ohmura, S.; Katagiri, K.; Kato, H.; Horibe, T.; Miyakawa, S.; Hasegawa, J.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15054.

高機能不均一系金属触媒の開発とグリーン有機合成への展開

(パリ市立工業物理化学高等専門大学) ○安川知宏

Development of Highly-functionalized Heterogeneous Metal Catalysts for Green Organic Synthesis (ESPCI Paris) ○Tomohiro YASUKAWA

Continuous-flow synthesis using heterogeneous catalysts has attracted attention for the realization of a sustainable society. Heterogeneous catalysts with high activity, high selectivity, and long lifetime are necessary to realize efficient flow synthesis. However, heterogeneous catalysts are difficult to analyze, and their application to organic synthesis has been limited compared to homogeneous catalysis. In this talk, the development of polymer-based heterogeneous catalysts and their application to organic synthesis and flow synthesis will be discussed.

Metal nanoparticles can be easily immobilized on solid supports and are expected to be highly active, physically stable, and long-lived heterogeneous catalysts. Highly stereoselective asymmetric synthetic reactions have been achieved with metal nanoparticle catalysts,¹⁾ but examples of applicable reactions are limited. The use of a support strongly coordinated to metal nanoparticles will enable tuning of the electron density at the active site and suppression of metal leaching and will be applicable to a wider range of organic syntheses. I have focused on nitrogen-doped carbon as such a "solid-state ligand". Nitrogen-doped carbon-incarcerated metal nanoparticle catalysts (NCI catalysts), prepared by encapsulating metal nanoparticles in polyvinylpyridine and pyrolyzing them were developed and found to be highly active in various redox reactions and carbon-carbon bond formation reactions (Figure 1).²⁾ No metal leaching was observed in any of the reactions, and the reactions did not proceed without nitrogen dopants.

Nitrogen-doped carbon-supported catalysts were then applied to a novel electrochemical organic synthesis using them as electrodes. The electrochemical allylation of imine with allyl bromide was achieved using single zinc atom catalysts stabilized by the coordination of multiple nitrogen atoms as the cathode, with a minimal amount of zinc catalyst and minimal metal leaching (Figure 2).³⁾ The reaction was also applicable to the flow method and successfully obtained the target product continuously with minimal metal waste. Electrodes with single zinc atom catalysts showed higher reactivity than bulk zinc electrodes.

Keywords: *Heterogeneous catalyst, Metal nanoparticle catalyst, Asymmetric reaction, Flow reaction, Nitrogen-doped carbon*

有機合成化学において、持続可能な社会の実現に向けた、不均一系触媒を用いたフロー法による連続合成が注目されている。効率的なフロー合成を実現するには、高活性・高選択性・長寿命の不均一系触媒が必要である。しかし、不均一系触媒は分析が難しく、化学反応の精密な制御を必要とする有機合成への適用は、均一系触媒に比べ

困難である。本講演では、高分子をベースに用いた不均一系触媒の開発とそれらの有機合成、フロー合成への応用について述べる。

金属ナノ粒子は、固相担体へ容易に担持可能で、高い活性と物理的安定性を併せ持ち、高寿命な不均一系触媒として期待される。金属ナノ粒子触媒による高立体選択的不斉合成反応も実現できたが¹⁾、適用可能な反応例は限られていた。金属ナノ粒子に強く配位する担体を用いれば、活性点の電子密度調整や金属漏出の抑制が可能になり、より広範な有機合成に適用可能になると考えられる。そのような”配位能を有する担体”として窒素ドーパカーボンに着目し、ナノ粒子触媒の更なる展開を行った。ポリビニルピリジンで金属ナノ粒子を囲い込み、これを熱分解することで調製する窒素ドーパカーボン担持金属ナノ粒子触媒 (NCI 触媒) を開発し、種々の酸化還元反応や炭素-炭素結合生成反応に対し高い活性を示すことを見出した (Figure 1)²⁾。いずれの反応も金属の漏出は観測されず、窒素ドーパントなしには反応は進行しなかった。

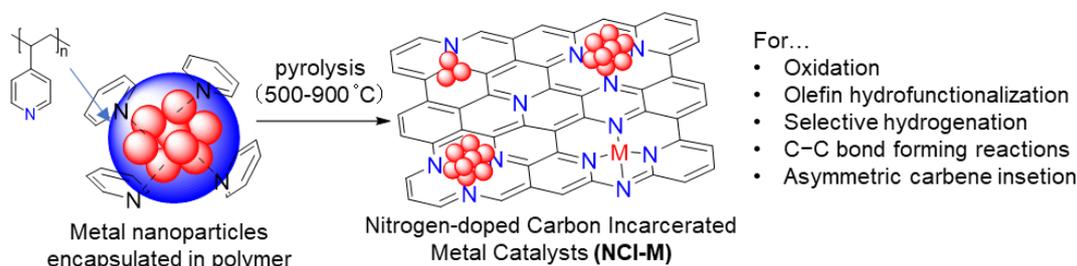


Figure 1. Nitrogen-doped carbon incarcerated catalysts

窒素ドーパカーボン担持触媒の安定性と導電性に着目し、これらを電極として用いた新規電解有機合成への展開を行った。固定化した触媒種に、直接電気を流し酸化還元を行うという手法は、均一系金属触媒ではなし得ない反応の開発が可能になると考えられる。複数の窒素原子の配位により安定化された単原子亜鉛触媒を、陰極に用いることで、イミンの臭化アリルによる電気化学的アリル化反応が、触媒量の亜鉛かつ最小限の金属漏出で達成できた (Figure 2)。本反応はフロー法にも適用でき、最小限の金属廃棄物で目的物を連続的に得ることに成功した。単原子亜鉛触媒を用いた電極はバルク亜鉛電極より高い反応性を示した。

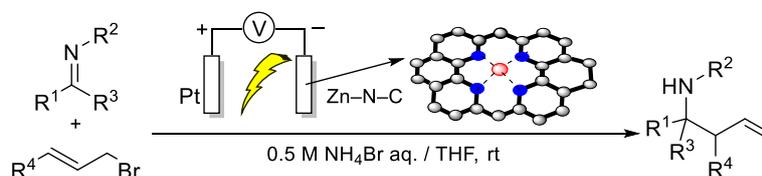


Figure 2. Electrochemical Barbier reactions by using single zinc atom catalysts

1) *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2950. 2) *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5172; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1980; *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7543; *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1043; *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 232; *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15800; *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 16157; *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5887; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 12786. 3) *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 11939.

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18日(月) 15:55 ~ 17:15 会場 B1325(13号館 [2階] 1325)

[B1325-1vn] 受賞講演・特別講演

座長：村越 敬、田中 健

◆ 日本語 ◆ 進歩賞受賞講演

15:55 ~ 16:25

[B1325-1vn-01]

精密設計に基づく配位子保護金属微粒子の創製と光電気化学的な応用

○川脇 徳久¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1325-1vn-02]

柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にした機能性空間材料への展開

○生越 友樹¹ (1. 京大院工)

精密設計に基づく配位子保護金属微粒子の創製と光電気化学的な応用

(東理大院理) ○川脇 徳久

Precise Synthesis of Ligand-Protected Metal Nanoparticles and Nanoclusters for Photoelectrochemical Applications

(Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Tokuhiisa Kawawaki

Nanosized metal particles have two major singularities as their size decreases. Metal nanoparticles with a size of about 100 nm generate a confinement effect beyond the diffraction limit of light due to localized surface plasmon resonance. I have clarified that the near-field light of metal nanoparticles can be used to improve the efficiency of photochemical reactions and the influence of their structural factors (size, shape, distance, etc.) on the activity enhancement. Furthermore, metal clusters with a size of approximately 1 nm will have an electronic structure like a molecule based on quantum size effects and will have a crystal structure that cannot be obtained with bulk metals. I have created novel metal clusters, clarified their physicochemical properties, and established a method to apply them as highly active photo- and electrocatalysts. I will present that the understanding of the science of metal nanomaterials and its applied research of both metal nanoparticles and clusters.

Keywords : Metal nanoclusters; Metal clusters; Metal nanoparticles; Electrochemistry; Photocatalysis

金属のサイズを小さくしていくと、そのサイズに応じた特異的な物性を示すようになる。粒径が数 nm—数百 nm のものと 1 nm 前後のものは、それぞれ金属ナノ粒子および金属クラスターと呼ばれ、物性も大きく異なる (Fig. 1)。金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって、粒子の周囲に近接場光を生じるが、近年、その近接場光によって色素や半導体の光励起効率を增強し、太陽電池や光触媒の特性を向上する研究が盛んにおこなわれている。これまでの研究から、色素増感太陽電池における光吸収の增強効果において、ナノ粒子と色素との間に最適距離があることを初めて実験的に確認した¹⁾ほか、そうした基礎的な知見だけでなく、もともと高い効率を持つ量子ドット増感太陽電池をさらに高効率化するための、より実用的な手法についても報告した²⁾。また、このような LSPR を利用した光励起効率の向上について、光電気化学反応である光触媒水素生成の活性向上にも利用し、設計および合成した銀-硫化銀-硫化カドミウム (Ag-Ag₂S-CdS) ヘテロナノ粒子は、Ag 部が LSPR によって可視光を強く吸収し、光アンテナとして CdS 部を励起することで、CdS 上で水から水素への還元反応が効率的に起こることを示した³⁾。

一方で、約 1 nm 程度のサイズをもつ金属ナノクラスターは、量子サイズ効果に伴って、バルク金属や比較的サイズの大きな (>5 nm) 金属ナノ粒子とは、異なる幾何/電子構造を持つ。さらに、そうした物性・機能は、構成原子数に顕著な依存性を示し、単なるサイズスケラブルな特徴をもたない。そのため、金属ナノクラスターのサイ

ズ領域にて構成原子数を精密に制御できれば、たった一つの原子の違いによって、多様な物性・機能を創出できる。さらに、近年では、金属ナノクラスターの原子レベルでのサイズ制御だけでなく、異種金属ドーピングや幾何構造の制御も原子レベルにて可能となっており、次世代ナノ材料の基幹物質として、その応用が期待されている。さらに、この金属ナノクラスターは、高い比表面積および量子サイズ効果に基づく分子的な電子構造に基づき、バルク金属より高い触媒活性を持つことが多い。そのため、光触媒などにおける増感剤や助触媒として利用できる。そこで、最も一般的な金属ナノクラスターの一つであるフェニルエタンチオラート保護 Au₂₅ 量体クラスターを BaLa₄Ti₄O₁₅ 光触媒上に助触媒として担持し、配位子の脱離過程を詳しく解析した。そこで得られた知見を踏まえ、Au-S の切断が起こり始める温度で焼成することにより、クラスターの凝集がかなり少ない状態のまま配位子を除去可能であり、一般的な光還元析出法で金ナノ粒子を担持した場合よりも高い光触媒活性が得られることを示した⁴⁾。また、従来は毒ガスである一酸化炭素雰囲気下で合成されていた Pt ナノクラスターを大気下で合成することを可能にした。そのクラスターを電極に担持した後、やはり配位子を除去することで高い酸素還元触媒活性を達成しており、光触媒の助触媒としての応用も試みている⁵⁾。Au₂₄Pd₁ にて構成される合金ナノクラスター合成も行い、1 原子の Pd ドープが水素生成活性を高めることも示した⁶⁾。以上のような金属ナノ粒子・クラスターの合成および光電気化学的な応用について発表する。

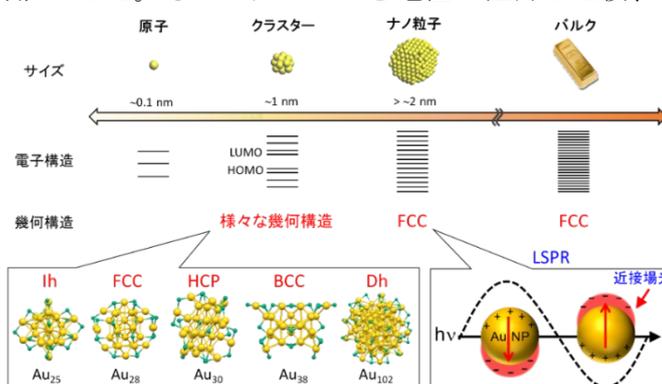


Fig. 1 各サイズの金 (Au) の電子/幾何構造と特性の模式図

- 1) T. Kawawaki, Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2011**, 3, 2865–2867.
- 2) T. Kawawaki, H. Wang, T. Kubo, K. Saito, J. Nakazaki, H. Segawa, T. Tatsuma, *ACS Nano*, **2015**, 9, 4165–4172.
- 3) T. Kawawaki, T. Nakagawa, M. Sakamoto, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 8402–8406.
- 4) T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Akinaga, R. Takahata, K. Wakamatsu, Y. Fujiki, M. Kataoka, S. Kikkawa, A. S. Alotabi, S. Hossain, D. J. Osborn, T. Teranishi, G. G. Andersson, G. F. Metha, S. Yamazoe, Y. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 21340–21350.
- 5) T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2021**, 13, 14679–14687.
- 6) B. Kumar[†], T. Kawawaki[†], N. Shimizu, Y. Imai, D. Suzuki, S. Hossain, L. V. Nair, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2020**, 12, 9969–9979. [†]Equally contributed.

謝辞 本研究は、東京理科大学 根岸雄一 研究室、京都大学 寺西利治 研究室、東京大学 立間徹 研究室にて行われました。御指導頂いた先生方にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にした機能性空間材料への展開

(京大院工¹) ○生越 友樹¹

Expanding Frontiers of Functional Space Materials Based on Pillar-Shaped Macrocycles Pillar[n]arenes (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Tomoki Ogoshi¹

Supramolecular chemistry, which assembles and organizes molecules using non-covalent bonds, has been great attention as a method for creating next-generation materials. In this study, we employed the pillar-shaped cyclic molecules "pillar[n]arenes" as building blocks to develop supramolecular functional materials with various dimensional spaces using non-covalent bonds and dynamic covalent bonds. Furthermore, we directly utilized the crystalline space of pillar[n]arenes for the formation of host-guest complexes, revealing unique host-guest chemistry, which is not observed in generally-used solution system.

Keywords : Pillar[n]arenes; Host-guest property; Regular polygonal structure; Planar chirality; Space materials

様々な形・官能基を有する分子をビルディングブロックとして秩序・配向をもって組み上げて集積化し、それにより新機能を発現させるという超分子化学が、次世代を担う新材料の創出法として注目されている。その中でオングストロームサイズの空間を有する環状ホスト分子は、その空間サイズに適合したゲスト分子を選択的に取り込むことができ、また対称性に優れた環状構造であるため、分子集合体を構築するビルディングブロックとして広く利用されてきた。本研究では、柱型環状分子「ピラー[n]アレーン」¹⁾をビルディングブロックとし、非共有結合や動的共有結合により組み上げ集積化することで、様々な次元を有した機能性空間材料の開発を行った。さらに、ピラー[n]アレーン結晶空間をホストゲスト錯体の形成に直接利用し、通常の溶液系では見られない特有のホストゲスト化学を明らかとした。

機能空間材料の創成: ピラー[n]アレーンは、上下面に様々な置換基を位置選択的に導入することが可能である。ピラー[n]アレーンの柱構造と自在に官能基を導入できる特徴を利用し、一次元チューブの構築を行った (Figure 1a)。片面のみに安息香酸を導入したピラー[5]アレーンは、安息香酸同士の分子間水素結合により、ピラー[5]アレーンの面と面を向かい合わせにしたチューブ状ダイマーを形成することを見出した。非共有結合を動的共有結合に置き換えることで、多点での結合形成反応を制御し、堅牢な共有結合性分子チューブ・キャピタンドの合成にも成功した。また上下面にカチオンとアニオンを導入したピラー[n]アレーンをビルディングブロックとし、Layer-by-Layer法により基板表面にピラー[n]アレーンを積層させることで、基板表面にチューブ長を制御したナノチューブの合成が可能となった。²⁾ピラー[6]アレーンは正六角形の高対称性分子であることから、ピラー[6]アレーンの集積化によりヘキサゴナルな二次元シートを得ることができた (Figure 1b)。その二次元シートに正五角形のピラー[5]アレーンを組み込むことで曲面を生み出すことが可能となり、フラーレン様

の三次元ベシクル集合体を構築することができた (Figure 1c)。³⁾

機能空間材料の利用: ピラー[n]アレーンは、 π 平面で囲まれているため π 電子リッチな空間である。そのため、C-H基を有するゲスト分子との間で多点でのC-H $\cdots\pi$ 相互作用が働く。ほとんどすべての有機分子・高分子がC-H基を有していることから、ピラー[n]アレーンは、空間サイズに適合するほとんどすべての有機分子・高分子を取り込むことができると期待される。一方、多点でのC-H $\cdots\pi$ 相互作用が働いたとしても、通常の溶媒を用いた系ではC-H $\cdots\pi$ 相互作用は非常に弱いため、溶媒和が錯形成を阻害し、その結果ゲスト分子の取り込み能力は非常に低いという問題があった。本研究では、溶媒和が無視できる結晶状態のピラー[n]アレーンを利用することで、通常の溶液系では見られない定量的なゲスト分子との錯形成を実現した。例えば、ピラー[n]アレーン結晶にゲスト分子蒸気・液体の暴露・浸漬を行った。その結果、五員環のピラー[5]アレーン結晶は、その空孔に適合する直鎖炭化水素、六員環のピラー[6]アレーン結晶は分岐・環状炭化水素を選択的に取り込み、溶液系と同様の選択性を示すことを見出した (Figure 1d)。また、ピラー[n]アレーン結晶を熔融状態の高分子に浸漬させることで、結晶中に高分子が取り込まれポリ擬ロタキサン構造を形成することが分かった。その高分子の取り込みは、様々な分子量の中から、高分子量体を選択的に結晶内部

に取り込むことを見出した。さらにピラー[n]アレーンの側鎖に様々な機能性官能基を導入することで、ゲスト蒸気分子の取込と放出により、液体と固体、アモルファスと結晶といった状態を行き来する刺激応答性材料を創出することができた (Figure 1e)。⁴⁾

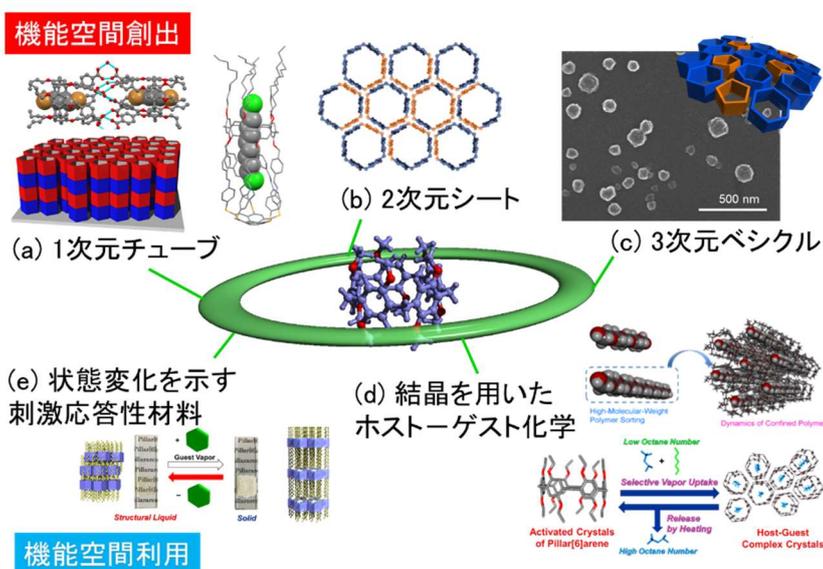


Figure 1. (a) One-dimensional channels, (b) two-dimensional sheets and three-dimensional vesicle assemblies. (d) Crystalline state host-guest complexation and (e) state-change materials by complexation.

- 1) Review: Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1937. Book: *Pillararenes*, Ogoshi, T. Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016.
- 2) Review: Shi, T.-H.; Ohtani, S.; Kato, K.; Fa, S.; Ogoshi, T. *Trends Chem.* **2023**, *5*, 537.
- 3) Review: Fa, S.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T. *CCS Chem.* **2019**, *1*, 50.
- 4) Review: Ohtani, S.; Kato, K.; Fa, S.; Ogoshi, T. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *462*, 214503.

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18日(月) 15:55 ~ 17:15 会場 B1326(13号館 [2階] 1326)

[B1326-1vn] 受賞講演・特別講演

座長：岩本 武明、藤原 哲晶

◆ 日本語 ◆ 若い世代の特別講演

15:55 ~ 16:25

[B1326-1vn-01]

反応性ケイ素化合物に立脚する新しい触媒と反応の開拓

○永縄 友規¹ (1. 産業技術総合研究所)

◆ 日本語 ◆ 学術賞受賞講演

16:25 ~ 17:15

[B1326-1vn-02]

同一原子上に空軌道と電子対をもつ13族元素含有分子の研究

○山下 誠¹ (1. 名古屋大学)

反応性ケイ素化合物に立脚する新しい触媒と反応の開拓

(産総研 IRC3¹・JST さきがけ²) ○永縄 友規^{1,2}

Development of Novel Catalysts and Reactions Utilizing Reactive Silicon Compounds
(¹Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ²PRESTO, Japan Science and Technology Agency)

○Yuki Naganawa

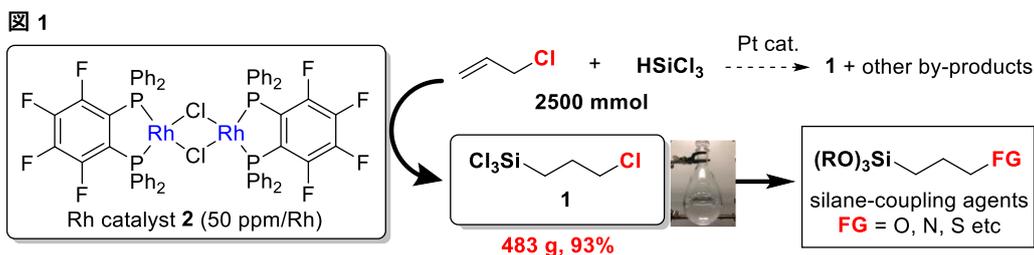
In this study, we explored the development of new catalysts and reactions utilizing three reactive silicon compounds: hydrosilanes, chlorosilanes, and alkoxy-silanes. Firstly, we addressed the issue of byproducts in the conventional platinum-catalyzed hydrosilylation reaction involving allyl chloride and trichlorosilane by employing a newly developed rhodium catalyst. Next, the selective synthesis of methylmonochlorosilanes was achieved through the palladium-catalyzed cross-coupling of industrially-produced polychlorosilanes with dimethylaluminum chloride. Finally, we discovered that the direct esterification of phosphoric acid proceeds efficiently with alkoxy-silane. These three strategies enabled us to attain selectivity and reactivity which have been challenging in synthetic organic chemistry.

Keywords : Silicon; Synthetic organic chemistry; Transition metal catalyst; Selective synthesis; Bond activation

「ケイ素」は「炭素」と同じ 14 族元素でありながら、まったく異なる化学的・物理的性質を示す。たとえば、炭素-水素結合はあらゆる有機化合物に存在し、C-H 結合活性化に関する研究が精力的に展開されてきたように、一般に不活性とされる。一方で、ケイ素-水素結合は高い反応性を持ち、さまざまな遷移金属を作用させると容易に酸化的付加を起こし結合が開裂する。この反応性を活かした触媒反応の代表例として、白金触媒によるオレフィン類のヒドロシリル化反応¹⁾が挙げられる。約 70 年前に初めて報告されたこの反応は、触媒的に炭素-ケイ素結合を構築する信頼性の高い手法として、現在でも有機ケイ素化合物の工業的製造に広く用いられている。我々は、このような反応性ケイ素化合物を利用した新しい触媒と反応の開拓を進めてきた。この講演では、主にヒドロシラン、クロロシラン、アルコキシシランといった反応性ケイ素化合物を取り上げ、以下に述べる成果を中心にご紹介させていただきたい。

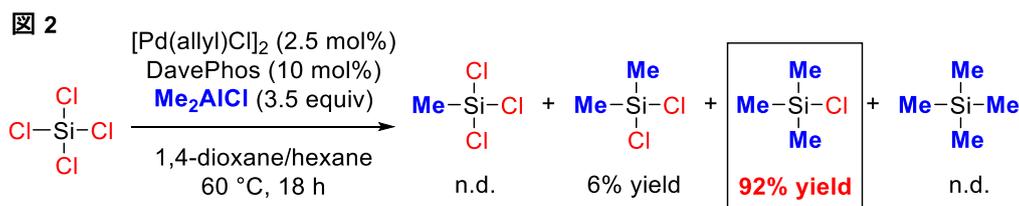
1. 【ヒドロシラン】官能基化オレフィンの高効率ヒドロシリル化反応²⁻⁵⁾

先述の通り、ヒドロシリル化反応は工業的に重要な触媒反応であるが、現行の白金触媒では官能基化オレフィンのヒドロシリル化反応²⁾に対して副反応が併発する。例えば、白金触媒による塩化アリルとトリクロロシランのヒドロシリル化反応は、シランカップリング剤の共通前駆体となる有機ケイ素化合物 **1** を与えるが、望まない副生成物も多数生じる。我々は、新たに開発した二核ロジウム錯体 **2** が本反応において非常に高性能の触媒となることを見出した (図 1)。わずか 50 ppm/Rh の触媒 **2** を用いることで、2500 mmol ずつの塩化アリルとトリクロロシランから副生成物をほとんど発生させず、目的の化合物 **1** を 93% の単離収率(483 g)で得ることに成功した³⁾。



2. 【クロロシラン】ポリクロロシラン類への選択的有機基導入反応⁶⁻¹⁰⁾

クロロシラン類は、シリコンモノマーとして不可欠な需要があり、もっとも安価なケイ素化合物の一つである。我々は、遷移金属触媒を用いてこれらクロロシランのケイ素-塩素結合を活性化し、直接的に炭素-ケイ素結合へと変換する反応の開発⁶⁾を進めてきた。例えば、パラジウム触媒の存在下、ポリクロロシランと塩化ジメチルアルミニウムのクロスカップリング反応により、選択的にメチルモノクロロシランを得る反応⁷⁾を見出した(図2)。本反応は、有機金属試薬を用いる古典的な求核置換反応では得難い選択性を実現できる。また、DFT 計算により、本反応の鍵段階であるケイ素-塩素結合の切断の機構および選択性の起源を明らかとした⁸⁾。



3. 【アルコキシシラン】ケイ素化合物を用いるリン酸の直接的エステル化反応¹¹⁾

現在、我々は新たな反応性ケイ素化合物としてアルコキシシラン類に着目した反応の開発に取り組んでいる。わが国は天然のリン資源を持たず、主に輸入に依存しているため、下水汚泥焼却灰などの廃棄物に豊富に含まれるリン酸の回収と利用に対する関心が高まっている。我々は、アルコキシシランを用いることで、これまで困難とされていたリン酸の直接的エステル化反応が効率的に進行することを見出した。

1) Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603 (review). 2) Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151513 (review). 3) K. Inomata, Y. Naganawa, Z. A. Wang, K. Sakamoto, K. Matsumoto, K. Sato, Y. Nakajima, *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 63. 4) K. Inomata, Y. Naganawa, H. Guo, K. Sato, Y. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 151086. 5) Y. Naganawa, A. Fujita, K. Sakamoto, S. Tanaka, K. Sato, Y. Nakajima, *ACS Omega* **2023**, *8*, 5672. 6) Y. Naganawa, H. Kameo, Y. Nakajima, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2023**, *81*, 14 (review). 7) Y. Naganawa, K. Sakamoto, Y. Nakajima, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 601. 8) Y. Naganawa, Y. Nakajima, S. Sakaki, H. Kameo, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101477. 9) K. Matsumoto, J. Huang, Y. Naganawa, H. Guo, T. Beppu, K. Sato, S. Shimada, Y. Nakajima, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2481. 10) Y. Naganawa, H. Guo, K. Sakamoto, Y. Nakajima, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3756. 11) Y. Naganawa, K. Sakamoto, A. Fujita, K. Morimoto, M. Ratanasak, J.-y. Hasegawa, M. Yoshida, K. Sato, Y. Nakajima, *ChemRxiv* DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-c5m0q

同一原子上に空軌道と電子対をもつ 13 族元素含有分子の研究

(名大院工) 山下 誠

Research on Group-13 Element Molecules Possessing a Vacant Orbital and an Electron Pair on the Same Atom (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) Makoto Yamashita

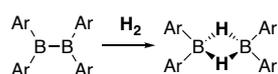
We have discovered various new bonds, structures, and reactions by studying carbon-substituted diborane(4) and aluminum anions. Furthermore, the properties of these molecules having completely different structures can be understood in a unified manner by attributing them to the fact that they have a vacant orbital and an electron pair on the same atom and that overlapping of vacant orbitals generates a low-energy vacant orbital. The lecture will provide an overview of these studies.

Keywords : Boron, Aluminum, Vacant Orbital, Electron Pair

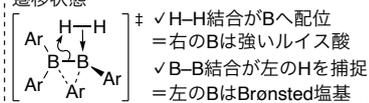
現代の有機合成化学において、ホウ素化反応は複雑化合物の合成には欠かせない反応であるが、一般に用いられるジボラン(4)反応剤は窒素または酸素が置換していることから、強塩基や遷移金属触媒が無い環境下ではほとんど反応性を示さない。我々はジボラン(4)に対して炭素置換基を導入すると異常に高い反応性を示すことを見いだしてきた。これらのジボラン(4)は、通常有機分子と直接反応することのない水素や一酸化炭素と反応を起こすこと、アルキンに *anti*-付加してジボリルアルケンを与えること、イソシアニドの C≡N 三重結合切断反応を起こすこと、ピリジンの 2 位選択的官能基化を起こすこと、を明らかとしている。また、これらのジボラン(4)分子の異常に高い反応性は、二つのホウ素原子の空軌道の重なりによって LUMO が低下すること、B-B 結合電子対が HOMO に相当するため高い反応性を示すこと、に起因することを突き止めている。特に水素分子との反応では「重なった空軌道」により H-H σ 結合の電子対ですらも反応できる点は特筆に値する。

図 1. 全炭素置換ジボラン(4)の反応性 (Ar = *o*-tolyl)

水素分子との直接反応



遷移状態



一方我々は、他に例の無い炭素置換 Al アニオンや大量合成が可能な窒素置換アルミニウムアニオンを合成し、その特異な性質を明らかとしてきた。これとトルエンとの反応では完璧な選択性でメタ位の C-H 結合 Al 化を進行させること、反応はヒドリド脱離 S_NAr 型の三中心遷移状態を示すことも明らかとした。また、Y 金属へのトランスメタル化により世界初の Al-Y 結合を持つ錯体を合成、その可視光吸収が金属間結合の高エネルギー HOMO と Al と Y の空軌道が重なった低エネルギー LUMO との間での遷移に帰属可能であることも明らかとしている。一方でアミノ置換 Al アニオンは酸塩化物との反応により単核アシル Al 種を与え、これが別のカルボニル化合物に対してアシル求核剤として作用すること、ヒドロキシルアミン由来のエステルに対して *amide ligation* を起こすことを見いだした。また、アミノ置換 Al アニオンを世界

初の Al-Sc 結合を持つ錯体へと誘導、これがベンゼンと反応してジアルミニウム化シクロヘキサジエンを与えることを見いだした。

図2. アルキル置換アルミニウムアニオンの創製と特異な性質

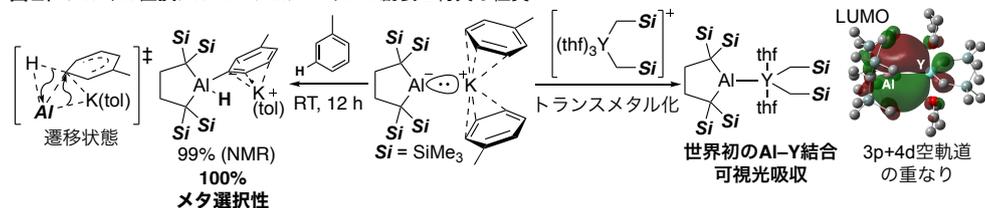
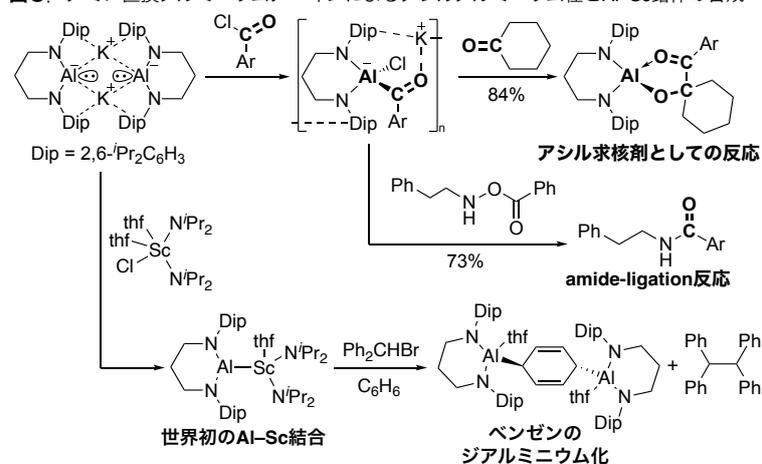


図3. アミノ置換アルミニウムアニオンによるアシルアルミニウム種とAl-Sc錯体の合成



References

- (a) Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4245. (b) Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Furukawa, K.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4267. (c) Katsuma, Y.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Organometallics* **2016**, *35*, 2563. (d) Kojima, C.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6662. (e) Tsukahara, N.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593. (f) Katsuma, Y.; Asakawa, H.; Yamashita, M., *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1301. (g) Katsuma, Y.; Tsukahara, N.; Wu, L.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109. (h) Akiyama, S.; Yamada, K.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11806. (i) Katsuma, Y.; Wu, L.; Lin, Z.; Akiyama, S.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 317. (j) Akiyama, S.; Ikemoto, S.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Yamashita, M., *Organometallics* **2020**, *39*, 500. (k) Akiyama, S.; Yamashita, M., *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 721. (l) Suzuki, A.; Guo, X.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 917. (m) Suzuki, A.; Wu, L.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21007. (n) Wu, L.; Kojima, C.; Lee, K.-H.; Morisako, S.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9806. (o) Yamamoto, M.; Chan, W. C.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302027.
- (a) Kurumada, S.; Takamori, S.; Yamashita, M., *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 36. (b) Sugita, K.; Nakano, R.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2174. (c) Sugita, K.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4520. (d) Sugita, K.; Yamashita, M., *Organometallics* **2020**, *39*, 2125. (e) Kurumada, S.; Sugita, K.; Nakano, R.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20381. (f) Kurumada, S.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4327. (g) Feng, G.; Chan, K. L.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22662. (h) Feng, G.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306366.

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

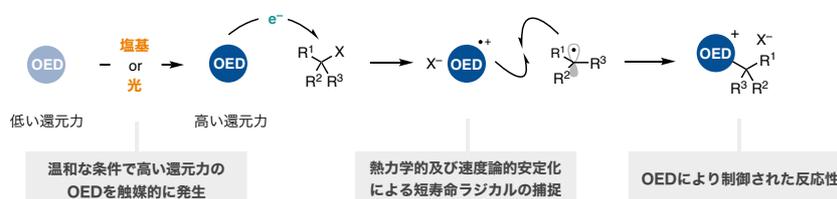
(京大化研) ○長尾 一哲

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.

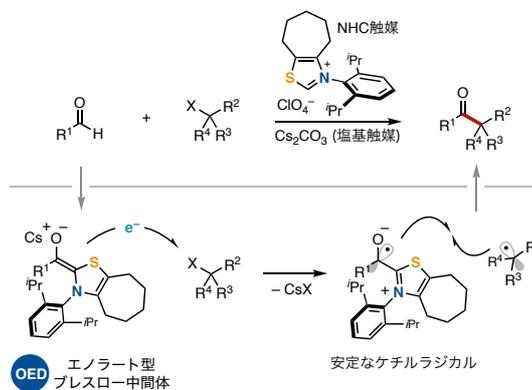
Keywords : Organic Electron Donor; Radical; N-Heterocyclic Carbene; Organosulfur Photoredox Catalyst; Cobalt Catalyst

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

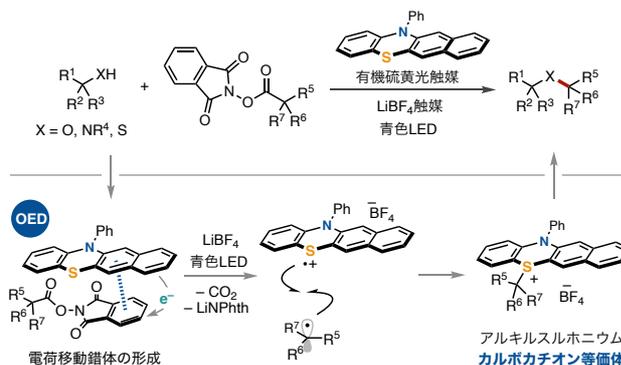


いた。これらの特徴に注目し、エノラート型 Breslow 中間体によるアルキル求電子剤

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

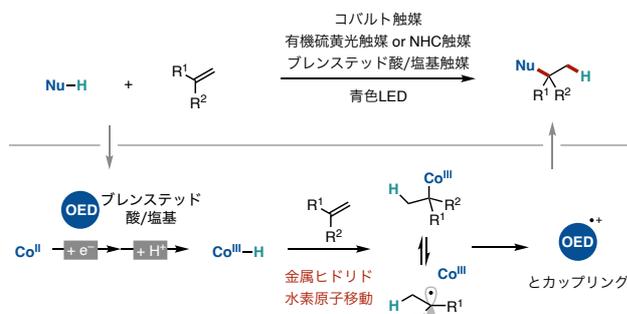
2. 有機硫黄光触媒を活用した炭素—ヘテロ原子結合形成反応の開発

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

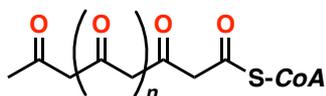
(¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Yasuhide Inokuma^{1,2}

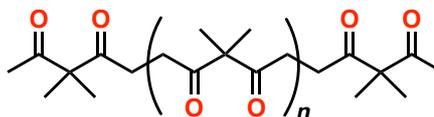
Inspired by natural polyketide syntheses that utilize polyketone intermediates as common precursors for generation of various bioactive metabolites, discrete polyketones composed of 3,3-dimethylpentane-2,4-dione as the repeating unit have been developed as flexible and shapable molecular ropes. The polyketones 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

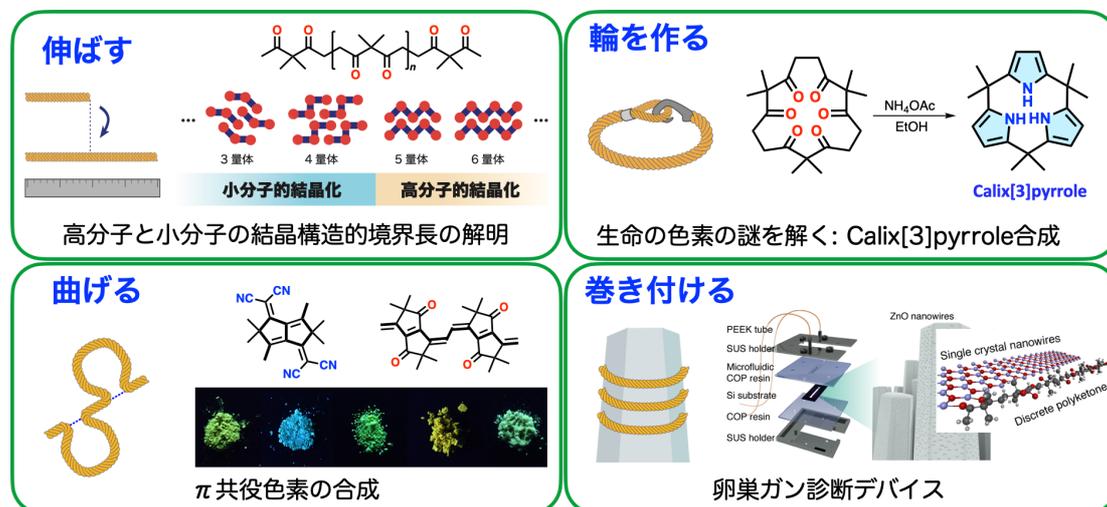


本研究の単分散ポリケトン

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。

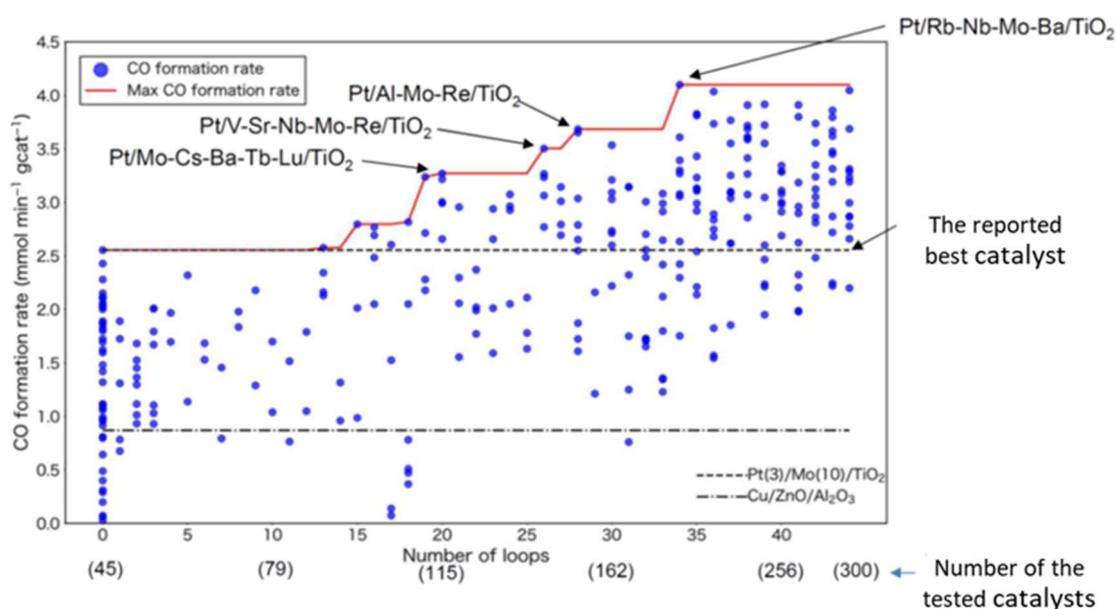


Fig. 1. Experimental catalytic activity of ML-recommended catalysts vs number of exp./ML cycles.

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

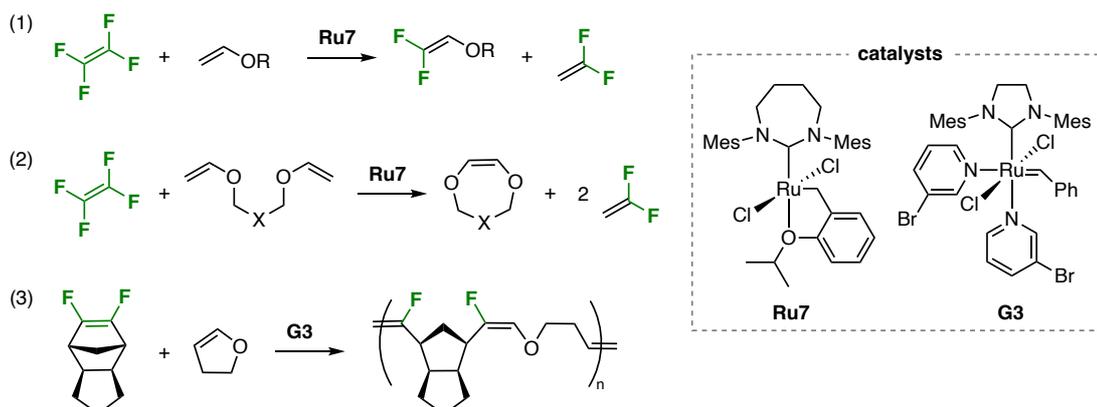
Olefin metathesis is a valuable reaction for the transformation of alkenes. However, there is a considerable limitation: Fluoroalkenes are known to be reluctant substrates due to the generation of thermodynamically stable Fischer-type fluorocarbene intermediates. Here, we report the following topics 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-dioxethene 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.

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

(九大院薬¹・九大高等研²) ○矢崎亮^{1,2}

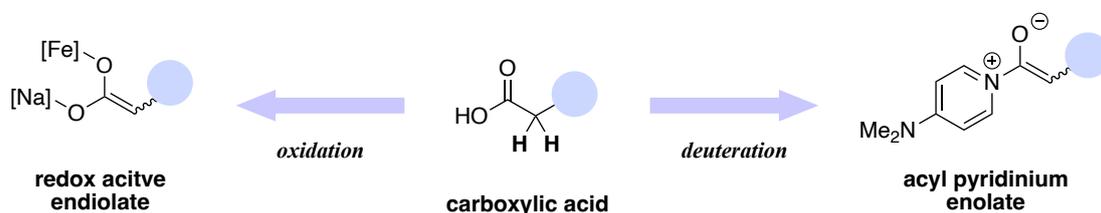
Catalytic Activation of Carboxylic Acids and Carboxylic Acid Derivatives (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University, ²Institute for Advanced Study, Kyushu University) ○Ryo Yazaki^{1,2}

Carboxylic acids and their derivatives are readily available in a wide variety of structures, and various synthetic methodologies have been developed. Among these methodologies, transformations via enolization are considered particularly significant. In this study, we succeeded in developing a iron/alkali metal cooperative catalyst system and a ternary catalyst system for the catalytic activation of carboxylic acids, and a silicon catalyst system for the catalytic activation of amides and esters.

Keywords : Carboxylic acid; Enolization; Oxidation; Deuteration

カルボン酸やその誘導体は、多種多様な構造の化合物が容易に入手可能で、変換反応が数多く開発されている。特にエノラート化を経る反応は、セントラルサイエンスとしてカルボン酸の変換反応の中でも中心的な位置を占めている。

本研究では、レドックス活性な鉄触媒とアルカリ金属触媒を用いることで、化学量論量の塩基を用いないカルボン酸の活性化に成功した¹⁾。本反応は、従来法では達成困難であったラジカル型反応へ適用可能で、脱炭酸を抑制しながら医薬品を含めた様々なカルボン酸の α -酸化が可能であった。より広範なカルボン酸を活性化可能な触媒系として、3種の触媒（炭酸カリウム、ピバル酸無水物、4-ジメチルアミノピリジン）を用いることで、アシルピリジニウムエノラートの生成と、続く重水素化反応の開発に成功した²⁾。本反応はカルボン酸の α 位を触媒的に重水素化可能な世界初の反応であり、天然物や医薬品、アミノ酸、ペプチドなどが適用可能であった。また、得られる重水素化カルボン酸は、重水素化率の低下を伴うことなく変換でき、本合成法が構造的に多様な重水素化合成素子を提供可能な実用的な手法であることが確認できた。



1) Tanaka, T.; Yazaki, R.; Ohshima, T. Chemoselective Catalytic α -Oxidation of Carboxylic Acids: Iron/Alkali Metal Cooperative Redox Active Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4517–4524.

2) Tanaka, T.; Koga, Y.; Honda, Y.; Tsuruta, A.; Matsunaga, N.; Koyanagi, S.; Ohdo, S.; Yazaki, R.; Ohshima, T. Ternary Catalytic α -Deuteration of Carboxylic Acids. *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 824–830.

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

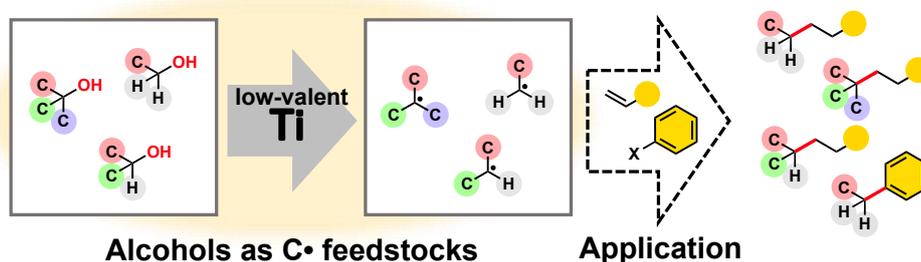
Low-Valent Titanium-Mediated C–O Bond Homolysis of Alcohols (*Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*)

○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, $\text{TiCl}_4(2,4,6\text{-collidine})$ can activate benzylic $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-OH}$ bonds,¹ whereas $\text{TiCl}_2(\text{cat})$ (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 $\text{TiCl}_4(2,4,6\text{-collidine})$ 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⁾、 $\text{TiCl}_2(\text{cat})$ (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.

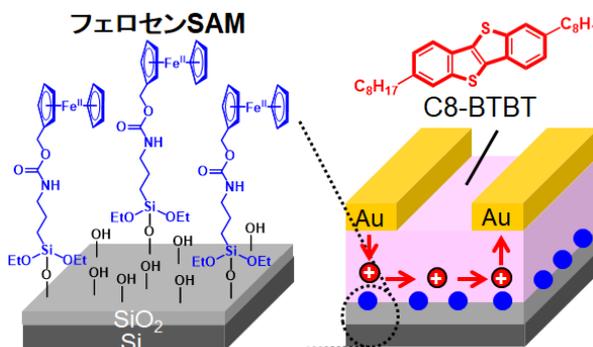
Keywords : Self-assembled Monolayers; Redox-active; Organic Semiconductor; Organic transistor; Electrochemiluminescence

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

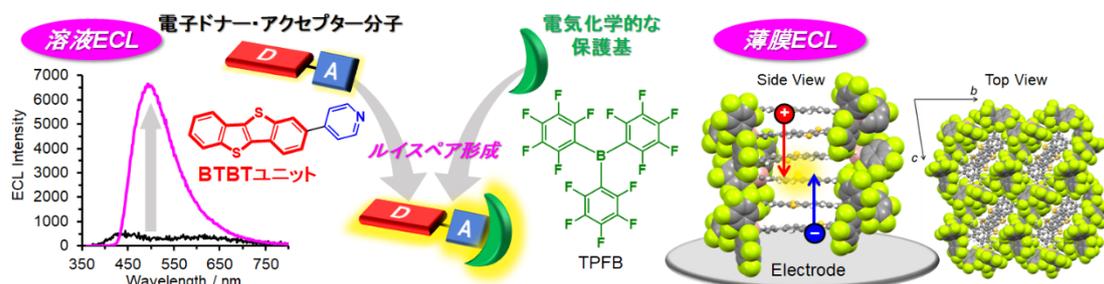
材料の表面の性質を調整・改変する有効な手段として、自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer, SAM)の作製が挙げられる。これまでレドックス活性 SAM の大半は、導電性物質(電極)の表面に固定化されてきた。本研究では、絶縁体の SiO₂ 熱酸化膜の表面を新たなターゲットとし、フェロセン誘導体の新規シランカップリング剤を用いて SAM を作製した。その上方に長鎖アルキル基を有する C8-BTBT を接合させ、新たな界面を開発した。金を蒸着させ、トランジスタ動作を評価したところ、

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)}。

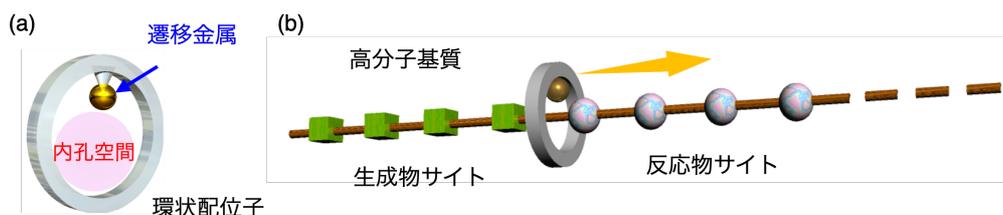
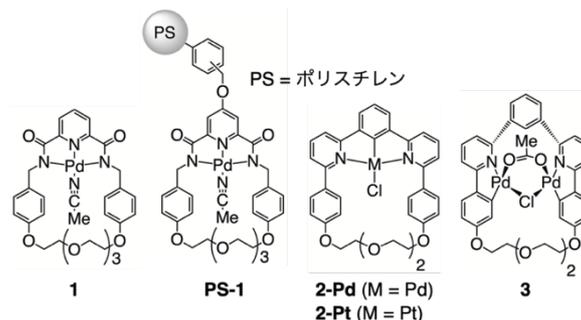


図 1. (a) マクロサイクル錯体および (b) 擬ロタキサン構造を経る主鎖変換の概念図

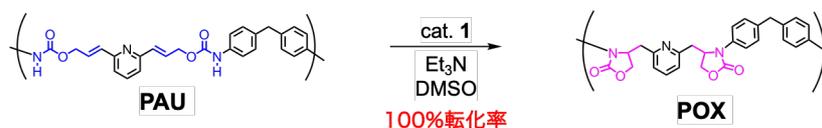
1. マクロサイクル錯体が触媒する高分子主鎖変換

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、

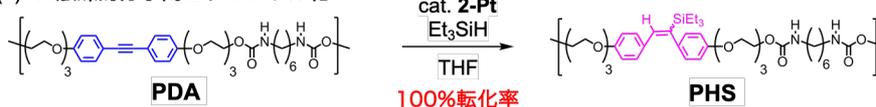
ポリヒドロシラン (PHS) が転化率 100% で得られた (式 1b). 本反応系では, 擬ロタキサン構造を中間体として経過し, 高分子主鎖上の反応点が内孔で連続的に変換されることが ^1H NMR より示唆された. 特筆すべき点として, 分子量が高い高分子ほど反応が速やかに完結した. 実用的観点からも注目すべき高分子反応の新様式の開発に成功した.



(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.

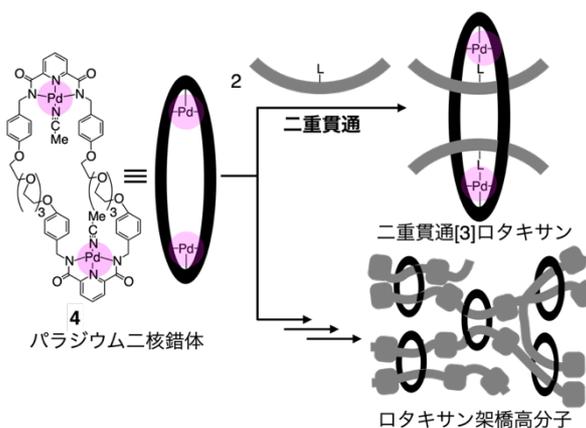


図 2. パラジウム二核錯体 **4** の機能

- 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.

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 会場 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の特徴であり、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ポジット型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を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⁾。

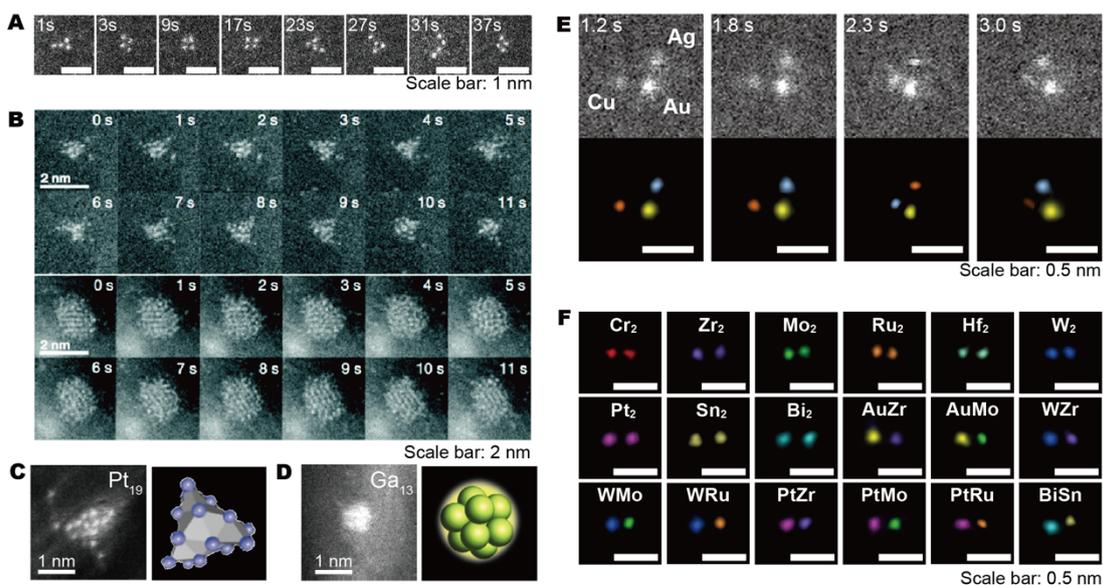


図1 金属クラスターの原子動態：(A) 白金 4 原子クラスターの原子動態¹⁾，(B) Mo オキシカーバイドクラスターおよび Mo カーバードナノ粒子の原子動態⁹⁾，(C) Pt₁₉ クラスター²⁾，(D) Ga₁₃ 超原子¹⁰⁾，(E, F) 原子動態観察の中から見つかった異核二原子・三原子クラスター⁹⁾。

- 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 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。

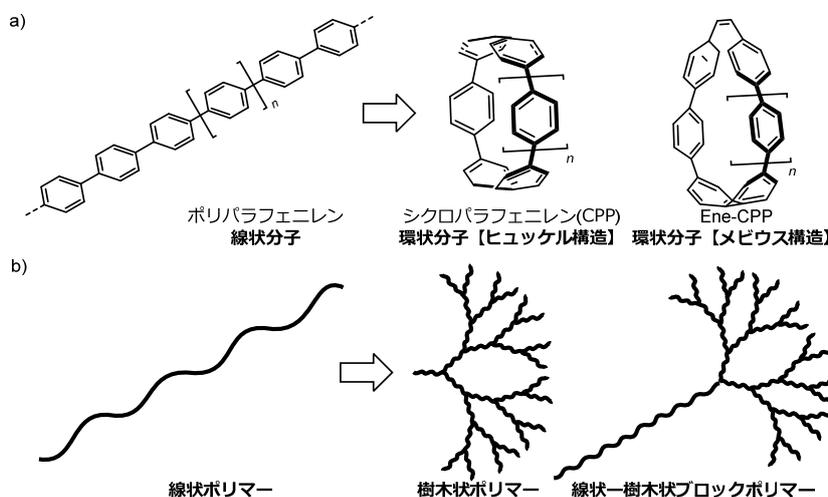


図1. a) 環状 π 共役オリゴマー合成と ¹⁾、b) 樹木状多分岐ポリマー合成 ²⁾ の概念図

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) ○Aichiro 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り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



msec sec min hour day time scale →

- 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

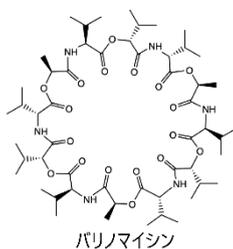
Revealing ion recognition mechanisms of naturally occurring ionophores by cryogenic ion trap infrared spectroscopy (¹Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology)

○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 метод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] Braida, 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.

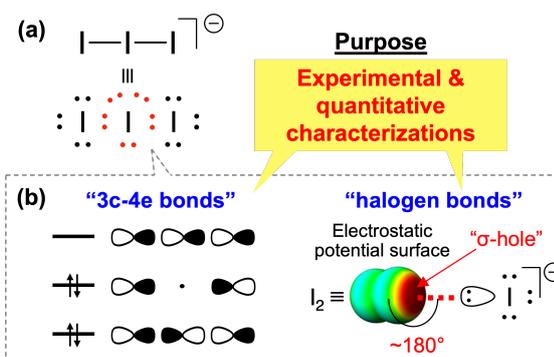


Fig. 1 Purpose of the present study. (a) Structure and Lewis representation of hypervalent compound (e.g. $[I_3]^-$). (b) Qualitative explanations for the formal 10-electron picture.

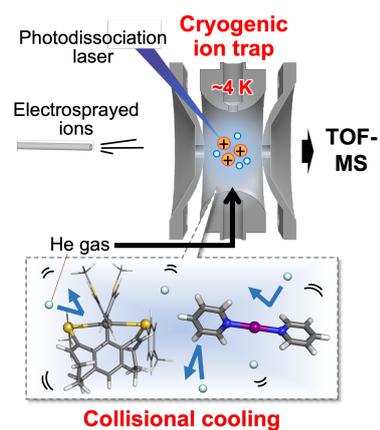


Fig. 2 Schematic image of cryogenic ion trap spectroscopy.

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 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)

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。

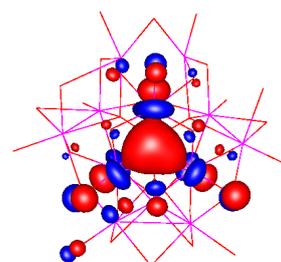


図1 超還元状態にある Keggin 型 POM, $[\text{PMo(IV)}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$ の分子上の形成された3中心2電子結合。

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) Cr(II)-Cr(III) \rightleftharpoons 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つなぐ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)。

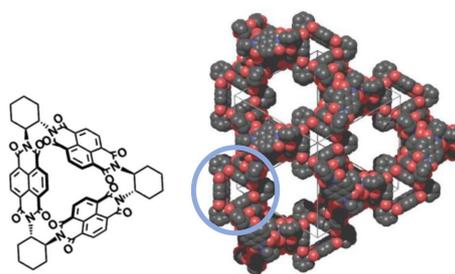


図 2 立体 π 共役分子 NDI- Δ がつくる分子性 K4 格子。

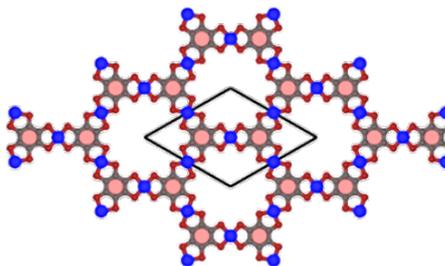


図 3 Honeycomb MOF, $\text{Cu}_3(\text{THQ})_2$ の結晶構造。固体電気化学還元により、Cu(II)の Kagome スピン格子から、有機配位子ラジカルの Honeycomb 格子へと逐次的に変換される。

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

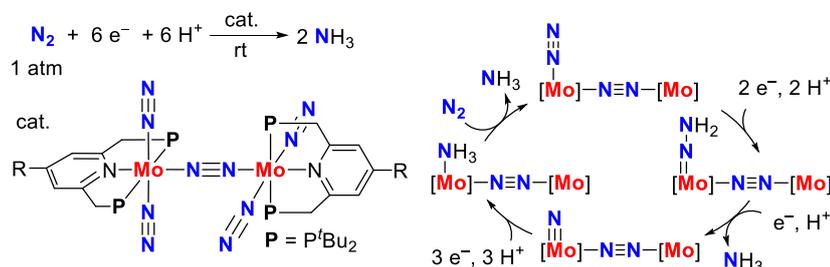
In recent years, the development of nitrogen fixation reactions using transition metal complexes under mild reaction conditions has attracted much attention. In this study, we have succeeded in developing efficient molybdenum catalysts for ammonia formation under ambient conditions. In addition, we have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

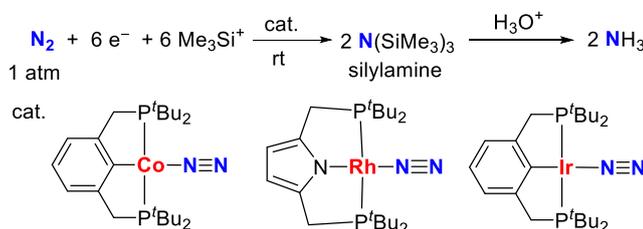
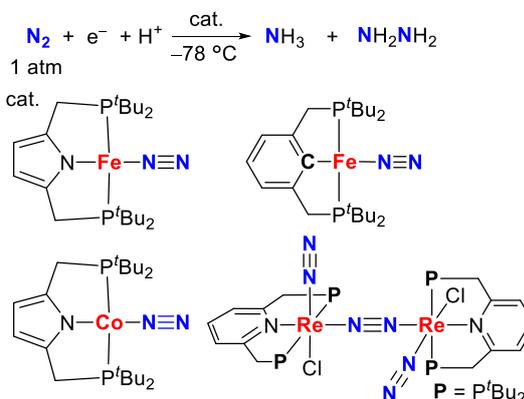
を新規に合成し、この鉄錯体がアンモニア・ヒドラジン生成反応において非常に高い触媒活性を示すことを見出した。

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 型ピンス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 型ピンス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. Okhi, 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 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)

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は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ン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 会場 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一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向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て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、活動を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).

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¹、河井 翔太¹ (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¹、湯浅 皓卓¹、住岡 沙羅¹、高田 慎吾¹、野村 真人¹ (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 α -オレフィン共重合体の開発とその用途展開○岡本 勝彦¹、植草 貴行¹ (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¹、○森崎 宏¹、松尾 拓馬¹ (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¹、加藤 圭悟¹、龍田 佳子¹、金森 大典¹、桂田 悠基¹ (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¹) ○磯貝 和生¹・河井 翔太¹

Development of Printed Semiconductor Devices Using Semi-conductive Carbon Nanotubes (¹Toray Industries, Inc.) ○Kazuki Isogai¹, Shota Kawai¹

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 cm²/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。

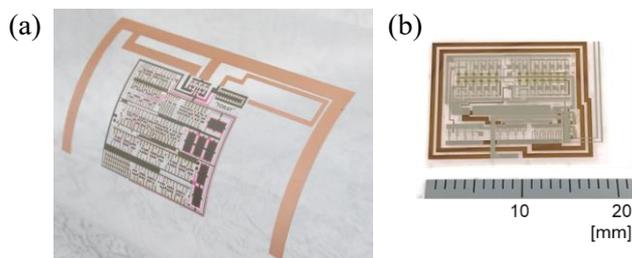


Fig.3 (a) printed RFID, (b) printed water sensor

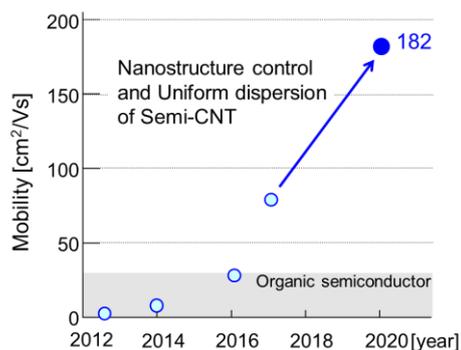


Fig.1 Mobility of TORAY CNT-TFT

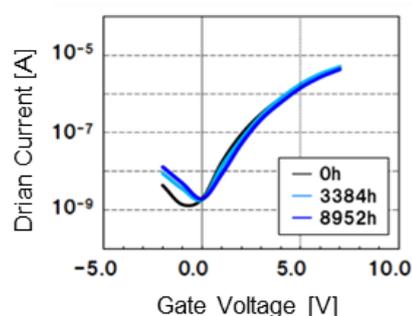


Fig.2 Transfer characteristics of n-type TFT storing at air

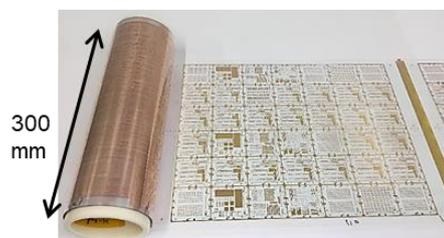


Fig.4 R2R process sample

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” (¹Kao 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。

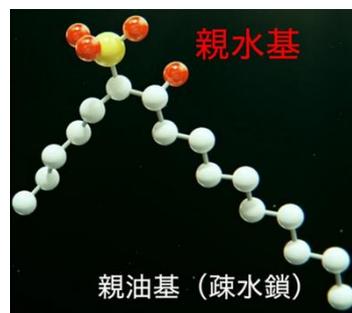


Figure 1. Molecular structure model of IOS

高応力吸収性能を有する特異な α -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 α -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 α -olefin copolymer that has high stress absorption performance. We found that α -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 : α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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 α -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²⁾。

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。

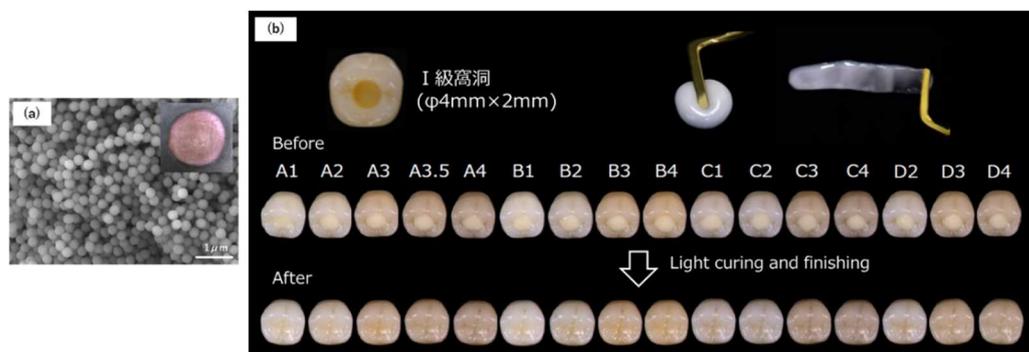


Fig. 1 (a) A 260 nm spherical filler and structural color on a black background
 (b) Color-matching ability test using resin composite with structural color

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¹) ○松村 和行¹・加藤 圭悟¹・龍田 佳子¹・金森 大典¹・桂田 悠基¹
Development and Commercialization of Negative-type Photodefinable Polyimide Film for
Electronic Components (¹Toray Industries, Inc.) ○Kazuyuki Matsumura,¹ Keigo Kato,¹
Yoshiko Tatsuta,¹ Daisuke Kanamori,¹ Yuki Katsurada¹

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。

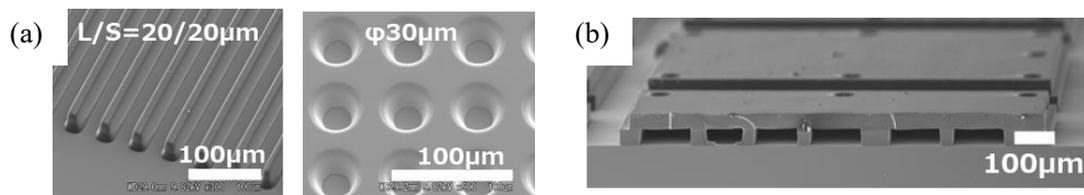


Fig. 1 SEM image of photopatterned material after curing (a) Top view of line and via pattern, (b) cross-sectional view of cavity structure.

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¹ (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 研一¹ (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¹ (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¹ (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 (CO₂) 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

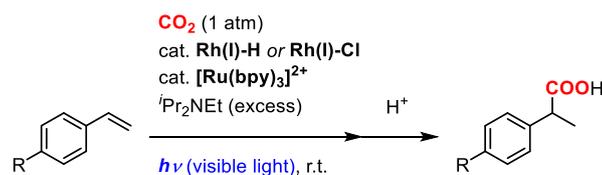
柔軟な金属-炭素結合を有する有機金属錯体と光エネルギーの融合は、多様かつ機能的な分子変換を可能にすることから魅力的である。特に、可視光反応は再生可能な太陽光エネルギー利用の観点から、近赤外光反応は生体組織への応用の観点から、それぞれ重要である。演者は、これまで有機金属錯体を用いる様々な可視・近赤外光反応の開発に取り組んできた。本講演では特に、[1] 可視光を駆動力とする二酸化炭素 (CO₂) の触媒的固定化反応、および [2] 光線力学的療法への応用を志向した近赤外光を用いる光アンケーシング反応について紹介する。

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

CO₂ 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 CO₂ の再資源化の観点から重要である。CO₂ 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 CO₂ 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) ^{1,2)}。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、CO₂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、アリア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 ³⁾。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CO₂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) ⁴⁾。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。

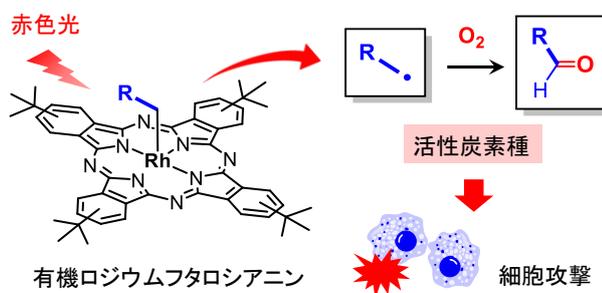


図1. 赤色光アンケーシング反応の概念図

- 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.

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

(京大院工) ○加藤 研一

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

π -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 π -conjugated planes themselves. However, most π -conjugated skeletons have been planar. They tended to form π -stacked dimers interacting weakly with outside molecules, especially in the case of π -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 π -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 π -conjugated macrocycles, pillar[n]arenes are unique because the symmetric targets are selectively obtained without difficulties in synthesis and isomeric separation.¹⁾ The speaker have synthesized new molecules with altered electronic properties by using direct functionalization on the π -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.²⁾ 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.³⁾

The research also is extending to new derivatives of π -fused propellanes in which a single-bonded sp^3 carbon pair are fused with three aromatic rings (Figure 2). They retain π -accessible naphthalene rings, which can be located at nodes in porous frameworks. Indeed, porous polymers and molecular solids base on π -fused propellanes exhibited selective adsorption of small molecules reflecting the chemical structures, in the low pressure regions inducing monolayer adsorption.^{4,5)} [4.3.3]Propellane selectively afforded di-functional derivatives⁶⁾ 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 : π -Conjugated System; Three-dimensional Structure; Symmetry; Chiroptical Properties; Molecular-size Space

π 共役分子は剛直な分子骨格を持ち、 π 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 π 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 π 共役骨格の集合構造制御も材料物性の鍵となる。しかし、 π 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 π 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 π 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。¹⁾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)。²⁾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)。³⁾

単結合を持った sp^3 炭素2つを中心に、3つの π 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。^{4,5)}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。⁶⁾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 π 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。

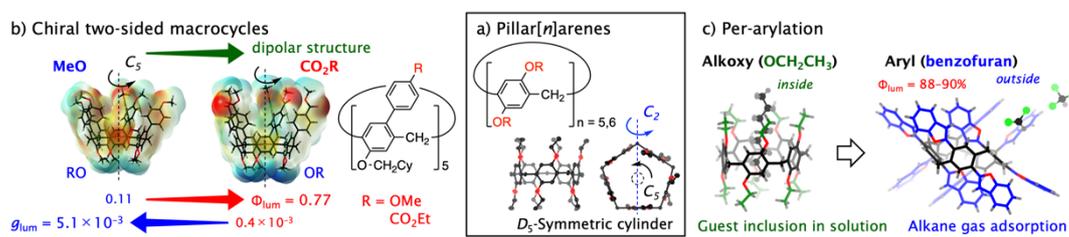


図1. a) ピラー[n]アレーンの化学構造、結晶構造と溶液中での対称要素。b) 二面性と光学活性を同時に示す円筒分子の化学構造と基底状態での静電ポテンシャル図。c) アルコキシ型およびアリール型ピラー[n]アレーンの比較。

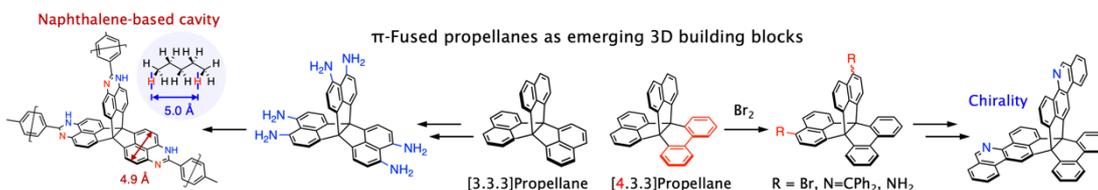


図2. π 縮環プロペランの化学構造および新規誘導体への変換。

- 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^{1,2} and (2) C–C bond dehydrogenation reactions,^{3–5} 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)

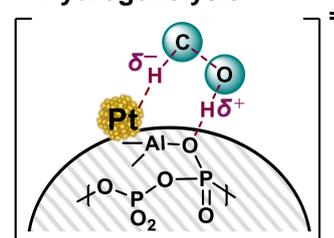
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, 58, 10893. (SYNFACTS)

Dehydrogenative molecular transformations

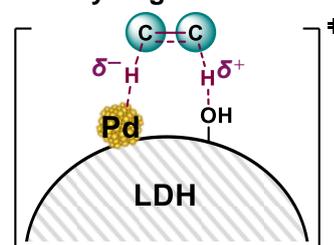
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, 55, 7212. (SYNFACTS)

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^{1,2} (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¹ (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¹・JST さきがけ²) ○谷田部 孝文^{1,2}

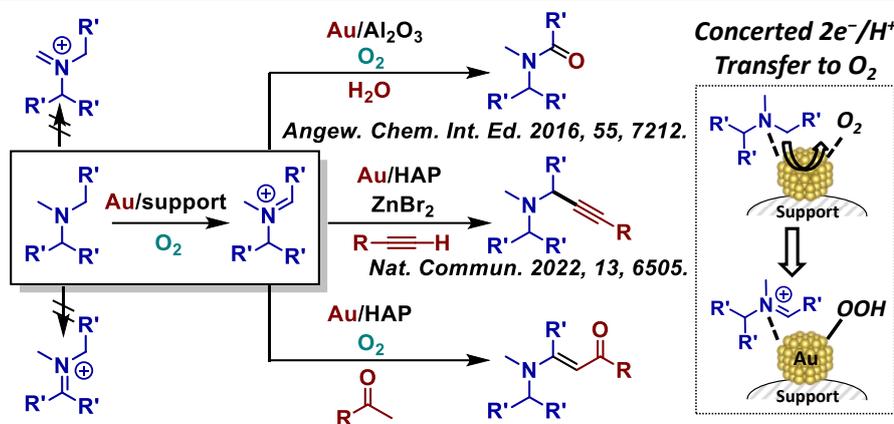
Novel Transformations of Organic Molecules Based on Selectivity Control Unique to Supported Nanoparticle Catalysts (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*JST, PRESTO*) ○Takafumi Yatabe^{1,2}

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 α -methylene regioselective aerobic oxidation of tertiary amines catalyzed by Au nanoparticles,^{1,2} b) selectivity switch of flavonoid synthesis from one-pot flavone synthesis to aurone synthesis by function integration,^{3,4} and c) efficient oxidative dehydrogenation of saturated ketones via concerted C–H activation by nanooxides-on-nanoparticles.^{5,6}

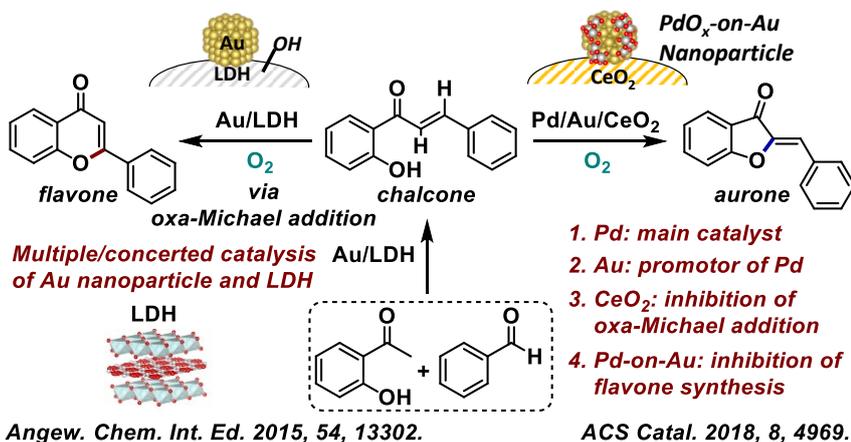
Keywords : *Supported Metal Nanoparticle Catalysts; Selectivity Switch; C–H Functionalization; Aerobic Oxidation; Oxidative Dehydrogenation*

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 α -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)^{1,2}。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)^{3,4}、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)^{5,6} 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。

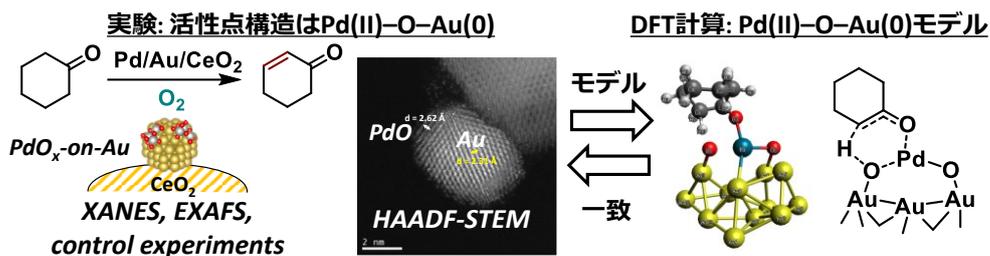
a) Auナノ粒子触媒による α -メチレン基特異的アミン酸化を経るタンデム反応



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

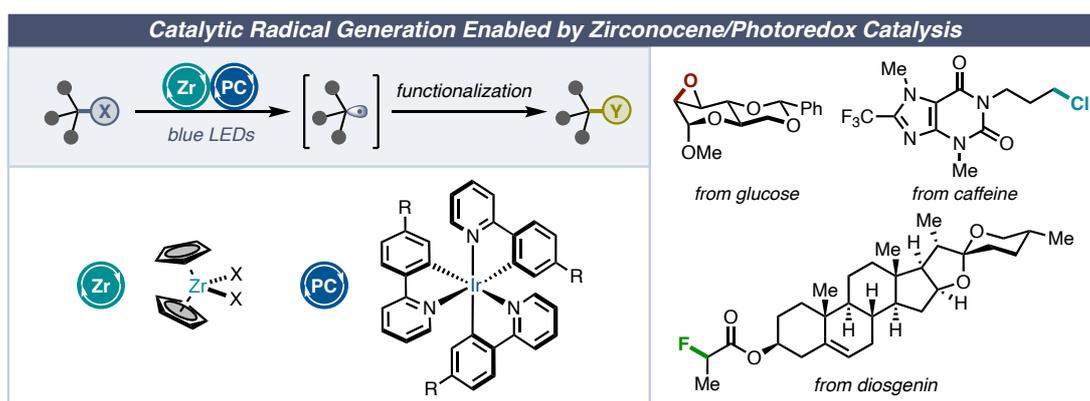
Catalytic Bond Cleavage Enabled by Zirconocene and Photoredox Catalysis (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Eisuke Ota

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 σ -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¹⁻³⁾。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¹ (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¹ (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。