

2024年3月19日(火)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : デジタルヘルスケアの最前線

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-2am] デジタルヘルスケアの最前線

座長、シンポジウム関係者：桜井 香里、小澤 岳昌、杉山 淳一

日本語 基調講演

9:05 ~ 9:55

[A1431-2am-01]

新しい自立型社会保障システムを目指すラーニングヘルスシステムとオープンサイエンスプラットフォーム

○片山 佳樹¹ (1. 九州大学)

9:55 ~ 10:00

[2A143101-04-3add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:00 ~ 10:30

[A1431-2am-02]

ヘルスケアを志向した唾液および腸内細菌叢モニタリング

○栗田 僚二^{1,2}、西原 諒¹、富田 峻介¹ (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院)

日本語 依頼講演

10:30 ~ 11:00

[A1431-2am-03]

腸内環境から考えるデジタルヘルスケアの現状と未来

○國澤 純¹ (1. 医薬基盤・健康・栄養研究所)

11:00 ~ 11:10

[2A143101-04-6add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

11:10 ~ 11:40

[A1431-2am-04]

マイクロバイオームの精密解析、ビッグデータからものづくりへの展開

○細川 正人^{1,2} (1. bitBiome(株)、2. 早大)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 先進リチウム二次電池の新展開

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-2am] 先進リチウム二次電池の新展開

座長、シンポジウム関係者：細野 英司、保科 圭吾

日本語 依頼講演

9:10 ~ 9:40

[A1432-2am-01]

イオン液体中におけるリチウム金属負極特性と固体電解質界面相の形成

○芹澤 信幸¹、片山 靖¹ (1. 慶應義塾大学)

日本語 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1432-2am-02]

電池ビジネス概論

○森島 龍太¹ (1. 電池サプライチェーン協議会)

10:10 ~ 10:20

[2A143201-04-4add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:20 ~ 11:00

[A1432-2am-03]

次世代リチウムイオン電池用正極材料開発の最前線

○藪内 直明¹ (1. 横浜国立大学)

日本語 依頼講演

11:00 ~ 11:30

[A1432-2am-04]

酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池開発

○保科 圭吾¹ (1. 株式会社東芝)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-2pm] フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、石井 和之、長谷川 美貴

日本語 依頼講演

13:10 ~ 13:40

[A1431-2pm-01]

機械的刺激に応答する発光性有機ソフトクリスタルの合理的創製と応力検知への応用

○伊藤 傑^{1,2} (1. 横浜国大、2. JSTさきがけ)

日本語 基調講演

13:40 ~ 14:30

[A1431-2pm-02]

自然現象を活用した工業的生産プロセスの開発

○魚津 吉弘¹ (1. 三菱ケミカル株式会社)

日本語 依頼講演

14:30 ~ 15:00

[A1431-2pm-03]

スマートウィンドウ用サーモクロミック二酸化バナジウムナノ粒子コンポジットフィルムの開発

○山本 昌一¹ (1. コニカミノルタ株式会社)

日本語 依頼講演

15:00 ~ 15:30

[A1431-2pm-04]

計算化学的手法のソフトクリスタルへの応用

○中山 尚史¹ (1. コンフレックス株式会社)

15:30 ~ 15:40

[2A143105-08-6add]

インキュベーションタイム

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 先進リチウム二次電池の新展開

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:20 会場 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-2pm] 先進リチウム二次電池の新展開

座長、シンポジウム関係者：坂前 浩、松井 雅樹

日本語 基調講演

13:00 ~ 14:00

[A1432-2pm-01]

液相エナジェティクスに基づく蓄電科学の再構築

○山田 淳夫¹ (1. 東京大学)

日本語 依頼講演

14:00 ~ 14:40

[A1432-2pm-02]

全樹脂電池の研究開発

○堀江 英明¹ (1. APB株式会社)

日本語 依頼講演

14:40 ~ 15:10

[A1432-2pm-03]

有機分子に蓄電する軽量二次電池の開発

○八尾 勝¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 17:15 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-2vn] フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

座長、シンポジウム関係者：石井 和之、大旗 英樹、長谷川 美貴

日本語 基調講演

15:55 ~ 16:45

[A1431-2vn-01]

希土類元素を利用した新規光機能性材料の開発

○長谷川 靖哉¹ (1. 北大)

日本語 依頼講演

16:45 ~ 17:15

[A1431-2vn-02]

分子結晶開発における機械学習の活用

○谷口 卓也¹ (1. 早稲田大学)

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：次世代分子システム化学のフロンティア—協奏的機能発現の素過程的理解

📅 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 📍 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-2am] 次世代分子システム化学のフロンティア—協奏的機能発現の素過程的理解

座長、シンポジウム関係者：藤井 朱鳥

🇯🇵 日本語

9:00 ~ 9:30

[A1424-2am-01]

分子系における振動回転ダイナミクスの動画観測とその応用

○水瀬 賢太^{1,2} (1. 北里大、2. 東工大)

🇯🇵 日本語

9:30 ~ 10:00

[A1424-2am-02]

"構造のゆらぎ"に見る、気相孤立した分子／金属クラスターの電子構造と結合状態

○村松 悟¹ (1. 広島大)

🇯🇵 日本語

10:00 ~ 10:30

[A1424-2am-03]

冷却イオン分光でみるイオン認識の協奏的水和効果

○平田 圭祐¹ (1. 東京工業大学)

🇯🇵 日本語

10:30 ~ 11:00

[A1424-2am-04]

ガラスの表面特性と吸着水：ガラスへの添加物が吸着水構造に及ぼす影響

○浦島 周平¹ (1. 東京理科大学)

🇯🇵 日本語

11:00 ~ 11:30

[A1424-2am-05]

Similarity scoreによる振動スペクトルの一致度評価とピーク帰属

○八木 清¹ (1. 理化学研究所)

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：低次元ナノマテリアルでつくる未来材料

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-2pm] 低次元ナノマテリアルでつくる未来材料

座長、シンポジウム関係者：速水 真也、長田 実

日本語

13:00 ~ 13:40

[A1433-2pm-01]

2.5次元物質が拓く新たな学術と先端応用○吾郷 浩樹¹ (1. 九州大学)

日本語

13:40 ~ 14:20

[A1433-2pm-02]

低次元ナノマテリアルが実現する堅牢な人工嗅覚デバイス○柳田 剛^{1,2} (1. 東京大学、2. 九州大学)

日本語

14:20 ~ 15:00

[A1433-2pm-03]

単分子接合を用いた分子ナノデバイス開発○西野 智昭¹ (1. 東工大)

日本語

15:00 ~ 15:40

[A1433-2pm-04]

無機ナノシートでつくる未来材料○長田 実¹ (1. 名古屋大学)

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：マテリアルズ・インフォマティクスが拓く有機機能材料

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 G02(階段教室 小)

[G02-2pm] マテリアルズ・インフォマティクスが拓く有機機能材料

座長、シンポジウム関係者：安田 琢磨、佐伯 昭紀、田村 宏之

日本語

13:00 ~ 13:30

[G02-2pm-01]

大規模言語モデルやロボット装置を活用した高分子材料の合成検討と展望

○畠山 歓¹、石川 弘樹¹、高石 慎也²、難波江 裕太¹、早川 晃鏡¹ (1. 東京工業大学、2. 東北大学)

日本語

13:30 ~ 14:00

[G02-2pm-02]

小規模データのマテリアルズインフォマティクスで挑む有機機能材料の探索と性能向上

○緒明 佑哉¹ (1. 慶大)

日本語

14:00 ~ 14:30

[G02-2pm-03]

自動分子シミュレーションによる高分子物性データプラットフォームの産学共創

○林 慶浩¹ (1. 統数研)

日本語

14:40 ~ 15:10

[G02-2pm-04]

量子化学計算と機械学習を活用した有機EL材料の開発

○相澤 直矢¹ (1. 大阪大学)

日本語

15:10 ~ 15:40

[G02-2pm-05]

機能性ソフトマテリアルの構造・物性解明: 計算科学とデータ科学によるアプローチ

○渡辺 豪^{1,2} (1. 北里大、2. 神奈川県産総研)

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

🌱 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 🏢 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-2am] アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：伊藤 肇、山下 誠、長澤 和夫

🎧 英語 🎧 Keynote Lecture

9:10 ~ 9:40

[A1422-2am-01]

Exploring the Frontiers of Low-Valent Carbon: Isolable Carbyne Anions and Carbenes with Inverted Electronic Configurations

○Liu Leo Liu¹ (1. Southern University of Science and Technology)

🎧 英語 🎧 Invited Lecture

9:40 ~ 10:10

[A1422-2am-02]

有機触媒による不斉ヒドロ官能基化反応の開発

○辻 信弥¹ (1. 北大)

🎧 英語 🎧 Keynote Lecture

10:30 ~ 11:00

[A1422-2am-03]

Rare Earth Organic Complexes-Mediated Hydrofunctionalization of Alkenes

○Shunxi Dong¹ (1. College of Chemistry, Sichuan University, P. R. China)

🎧 英語 🎧 Invited Lecture

11:00 ~ 11:30

[A1422-2am-04]

Old dogs, New tricks: New Horizons in Group-1 Metal Chemistry and Applications in Sustainable Synthesis

○Erli Lu¹, Nathan Davison¹ (1. Newcastle University)

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウム—錯体化学・有機金属化学ディビジョン—

2024年3月19日(火) 9:15 ~ 11:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-2am] アジア国際シンポジウム—錯体化学・有機金属化学ディビジョン—

座長、シンポジウム関係者：橋本 久子、松田 亮太郎、正岡 重行、西林 仁昭、大木 靖弘、中島 裕美子、二瓶 雅之、鳶越 恒

英語 Invited Lecture

9:20 ~ 9:40

[A1423-2am-01]

協働金属触媒による有機合成

○仙波 一彦¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

英語 Invited Lecture

9:40 ~ 10:00

[A1423-2am-02]

Photocatalytic CO₂ Reduction Using Mononuclear Metal Complexes as Self-photosensitized Catalysts○Jieun Jung¹ (1. Graduate School of Science, Nagoya University)

英語 Invited Lecture

10:00 ~ 10:20

[A1423-2am-03]

水からの水素生成を超高速度駆動するコバルトNHC錯体触媒に関する研究

○山内 幸正¹ (1. 九大)

英語 Asia Special Lecture

10:30 ~ 10:50

[A1423-2am-04]

金属キレート部位の環状多量体の超分子化学

○中村 貴志¹ (1. 筑波大)

英語 Invited Lecture

10:50 ~ 11:10

[A1423-2am-05]

N-ヘテロサイクリックカルベン配位子修飾による遷移金属添加セリア系複合酸化物の触媒活性誘起

○邨次 智¹ (1. 名古屋大学)

英語 Keynote Lecture

11:10 ~ 11:40

[A1423-2am-06]

Exploring the Influence of Structure and Chemical Properties in Metal-Organic Framework for Photocatalysis

○Sareeya Bureekaew¹、Ladawan Pukdeejorhor¹、Kanyaporn Adpakpang¹、Yollada Inchongkol¹、Taya Saothayanun¹ (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 📍 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-2pm] アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：石原 一彰、大嶋 孝志

🎧 英語 🎧 Invited Lecture

13:00 ~ 13:30

[A1422-2pm-01]

キラルビスホスフィンオキシドのLewis/Brønsted塩基協奏触媒作用を利用したエナンチオ選択的プロモ環化反応

○山下 賢二¹ (1. 静岡県大薬)

🎧 英語 🎧 Keynote Lecture

13:30 ~ 14:00

[A1422-2pm-02]

Anion-encapsulating sodium alkoxide clusters (X@RONa): structure and function as multi-functional Lewis acid catalysts

○Zhi Li¹ (1. ShanghaiTech University)

🎧 英語 🎧 Invited Lecture

14:20 ~ 14:50

[A1422-2pm-03]

計算科学主導によるジフルオロカルベンを用いるフルオロアルキル化反応の開発

○林 裕樹^{1,2} (1. 北大WPI-ICReDD、2. 北大JST-ERATO)

🎧 英語 🎧 Asia Special Lecture

14:50 ~ 15:30

[A1422-2pm-04]

Asymmetric Carbene-Transfer Reactions Catalyzed by Low Coordination State Rhodium(I)

○Ming-Hua Xu¹ (1. Southern University of Science and Technology, China)

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウム—高分子ディビジョン—

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-2pm] アジア国際シンポジウム—高分子ディビジョン—

座長、シンポジウム関係者：佐藤 敏文、三浦 佳子、杉安 和憲、杉原 伸治、前田 勝浩、網代 広治

英語 Keynote Lecture

13:05 ~ 13:30

[A1423-2pm-01]

One-handed Helical Polymers: From Controlled Synthesis to Chiral Functions

○Zong-Quan Wu¹ (1. Jilin University)

英語 Invited Lecture

13:30 ~ 13:45

[A1423-2pm-02]

一方向巻きラセン構造を有する欠陥のないラダーポリマーの合成と応用

○井改 知幸^{1,2} (1. 名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻、2. JSTさきがけ)

英語 Invited Lecture

13:45 ~ 14:00

[A1423-2pm-03]

アルケニルボロン酸エステル重合化学：重合後の側鎖置換を鍵とした連鎖重合における制約の打破

○西川 剛¹ (1. 京大院工)

英語 Keynote Lecture

14:00 ~ 14:25

[A1423-2pm-04]

Development of Organic Thermoelectric Materials and Devices

○Cheng-Liang Liu¹ (1. Natl. Taiwan Univ.)

英語 Invited Lecture

14:25 ~ 14:40

[A1423-2pm-05]

二面性ポリマー：合成と物性およびその応用

○石割 文崇^{1,2} (1. 大阪大学大学院、2. JSTさきがけ)

英語 Invited Lecture

14:40 ~ 14:55

[A1423-2pm-06]

標的生体分子との相互作用制御に向けた星型高分子の精密設計

○長尾 匡憲¹ (1. 九州大学)

英語 Keynote Lecture

14:55 ~ 15:20

[A1423-2pm-07]

Dynamics of Associative Polymers

○Quan Chen¹ (1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences)

英語 Invited Lecture

15:20 ~ 15:35

[A1423-2pm-08]

オリゴ糖を基盤としたバイオベース高分子の設計

○磯野 拓也¹ (1. 北海道大学)

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムー有機結晶ディビジョンー

■ 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 ■ A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-2pm] アジア国際シンポジウムー有機結晶ディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：久木 一朗、小畠 誠也、小門 憲太

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

13:00 ~ 13:30

[A1424-2pm-01]

Flux Synthesis and Separation Application of Porous Organic Materials

○Zhenjie Zhang¹ (1. Nankai University)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:30 ~ 13:50

[A1424-2pm-02]

有機分子結晶におけるフォトメカニカル効果と光化学反応速度論

○北川 大地¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:50 ~ 14:10

[A1424-2pm-03]

曲面およびバタフライ型分子が可能にする特異な集合構造と機能

○焼山 佑美^{1,2} (1. 阪大、2. 阪大ICS-OTRI)

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

14:20 ~ 14:50

[A1424-2pm-04]

Ultra-fast supercritically-solvothermal polymerization for large-sized single-crystalline covalent organic frameworks

○Dacheng Wei¹ (1. Fudan University)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

14:50 ~ 15:10

[A1424-2pm-05]

柔軟性分子結晶のフォトニクス

○林 正太郎¹ (1. 高知工科大学)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

15:10 ~ 15:30

[A1424-2pm-06]

有機結晶によるメカノクロミック発光の合理的な制御に向けて

○伊藤 傑^{1,2} (1. 横浜国大、2. JST さきがけ)

シンポジウム | 特別企画：分子空間を操る: 触媒化学・超分子化学の進化を目指して

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 会場 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-2am] 分子空間を操る: 触媒化学・超分子化学の進化を目指して

座長、シンポジウム関係者：五月女 宜裕、長田 裕也、白川 誠司

◆ 日本語

9:05 ~ 9:20

[A1433-2am-01]

分子空間制御に基づく太陽光利用CO₂分離・回収・資源化○今堀 龍志¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:35

[A1433-2am-02]

キノリンオリゴマーの分子空間化学

○熊谷 直哉¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語

9:35 ~ 9:50

[A1433-2am-03]

キラル二官能性カルコゲナイド触媒の特徴を探る

○白川 誠司¹ (1. 長崎大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:05

[A1433-2am-04]

遷移金属錯体触媒を用いる動的不斉反応

○五月女 宜裕¹ (1. 理化学研究所)

◆ 日本語

10:05 ~ 10:20

[A1433-2am-05]

カルコゲン結合を活用した触媒分子空間の制御

○古田 巧¹ (1. 京都薬科大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:35

[A1433-2am-06]

柱型環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」を連結した分子空間の創成

○生越 友樹^{1,2} (1. 京大院工、2. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 日本語

10:35 ~ 10:50

[A1433-2am-07]

分子空間を操ることで生み出した超分子材料機能

○高島 義徳¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:05

[A1433-2am-08]

自動合成ロボットと情報科学及び理論化学の融合に基づいた新反応・新材料探索

○長田 裕也¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

11:05 ~ 11:20

[A1433-2am-09]

柔軟なトリペプチドによる多様な巨大空間の構築とその制御

○三宅 亮介¹ (1. お茶の水女子大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:35

[A1433-2am-10]

フッ素原子の転位と脱離を伴うフッ素化ヘリセンの多段階骨格変換

○村瀬 隆史¹ (1. 山形大学)

シンポジウム | 特別企画：ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 会場 G02(階段教室 小)

[G02-2am] ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向

座長、シンポジウム関係者：高須 勲、若宮 淳志、瀬川 浩司、村上 拓郎、南後 守

◆ 日本語

9:05 ~ 9:25

[G02-2am-01]

ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた研究開発

○若宮 淳志^{1,2} (1. 京都大学、2. (株) エネコートテクノロジーズ)

◆ 日本語

9:25 ~ 9:45

[G02-2am-02]

ペロブスカイト太陽電池グリーンイノベーション基金事業

○村上 拓郎¹ (1. (国研) 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

9:45 ~ 10:05

[G02-2am-03]

錫系ペロブスカイト太陽電池とそれを用いたペロブスカイトタンデム太陽電池の研究開発動向

○早瀬 修二¹ (1. 電気通信大学)

◆ 日本語

10:05 ~ 10:25

[G02-2am-04]

ペロブスカイトの軽量フレキシブル太陽電池モジュールの開発

○宮坂 力^{1,2} (1. 桐蔭横浜大学、2. ベクセル・テクノロジーズ株式会社)

◆ 日本語

10:35 ~ 10:50

[G02-2am-05]

フィルム型ペロブスカイト太陽電池の製品化に向けた開発状況と社会実装に向けた課題

○森田 健晴¹ (1. 積水化学工業株式会社)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:05

[G02-2am-06]

高効率・高耐久ペロブスカイト太陽電池モジュールの実用化技術開発

○中島 淳二¹、堀 智¹、遠山 智之¹、岡本 朋也¹、加藤 誠喜¹、土本 勝也²、渡邊 恒暁² (1. 株式会社アイシン、2. イムラ・ジャパン株式会社)

◆ 日本語

11:05 ~ 11:20

[G02-2am-07]

ガラス建材一体型ペロブスカイト太陽電池の開発

○松井 太佑¹ (1. パナソニックホールディングス株式会社)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:35

[G02-2am-08]

ペロブスカイト太陽電池実用化への挑戦

○堀内 保¹ (1. 株式会社エネコートテクノロジーズ)

シンポジウム | 特別企画: Lectureship Award MBLA 20周年記念特別講演会

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 G01(階段教室 大)

[G01-2pm] Lectureship Award MBLA 20周年記念特別講演会

◆ 英語

13:00 ~ 13:15

[G01-2pm-01]

A Catalyst for Epigenome Sensing and Regulation

○山次 健三¹ (1. 千葉大学)

◆ 英語

13:15 ~ 13:30

[G01-2pm-02]

炭素-スルホニル結合の還元的活性化を経由するラジカル分子変換

○南保 正和¹ (1. 名大)

◆ 英語

13:30 ~ 13:45

[G01-2pm-03]

双性イオンと一電子移動の組み合わせによる反応性創出

○大松 亨介¹ (1. 名古屋大学)

◆ 英語

13:45 ~ 14:00

[G01-2pm-04]

極性転換の拡張：芳香環、窒素、リン、そしてその先へ

○平野 康次¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科)

◆ 英語

14:00 ~ 14:15

[G01-2pm-05]

新奇な非ベンゼン系炭化水素の探求：特異な電子構造と安定性をあわせもつ光・電子機能性材料を目指して

○深澤 愛子¹ (1. 京都大学)

◆ 英語

14:25 ~ 14:40

[G01-2pm-06]

MBLAが与えてくれた新しい方向性

○熊谷 直哉¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 英語

14:40 ~ 14:55

[G01-2pm-07]

柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にした超分子集合体・システム

○生越 友樹^{1,2} (1. 京大院工、2. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 英語

14:55 ~ 15:10

[G01-2pm-08]

量子化学計算に基づく反応性予測

○前田 理¹ (1. 北海道大学)

◆ 英語

15:10 ~ 15:25

[G01-2pm-09]

新しい分子触媒作用と反応性の開拓

○鷹谷 絢¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

15:25 ~ 15:40

[G01-2pm-10]

破壊的イノベーション

○山本 尚¹ (1. 中部大学)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : デジタルヘルスケアの最前線

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-2am] デジタルヘルスケアの最前線

座長、シンポジウム関係者：桜井 香里、小澤 岳昌、杉山 淳一

各種デバイスを活用した健康データの記録や、人工知能 (AI) や機械学習の活用による診断・治療の支援を行う技術開発は、近年長足の進歩を遂げ大きな注目を集めています。これらデジタルヘルスケア技術は、免疫状態、心拍数や体温、血中酸素濃度、腸内細菌叢などの生体情報を非侵襲的に計測するセンサーや、そのデータをリアルタイムに解析する手法の開発が重要な要となってきました。また生成される大量のデータは、ヒトの健康情報、モニタリングデータ、診断結果、治療効果など、その膨大な量と多様な情報を活用することで、個々の健康管理や医療プロセスの向上を通じてよりよい地域社会に貢献すると期待されています。本セッションでは、これら最新の技術やその事業化、地域や行政とも連携した社会実装に向けての取り組みについて話題を提供します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

◆ 日本語 ◆ 基調講演

9:05 ~ 9:55

[A1431-2am-01]

新しい自立型社会保障システムを目指すラーニングヘルスシステムとオープンサイエンスプラットフォーム

○片山 佳樹¹ (1. 九州大学)

9:55 ~ 10:00

[2A143101-04-3add]

インキュベーションタイム

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

10:00 ~ 10:30

[A1431-2am-02]

ヘルスケアを志向した唾液および腸内細菌叢モニタリング

○栗田 僚二^{1,2}、西原 諒¹、富田 峻介¹ (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 筑波大学大学院)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

10:30 ~ 11:00

[A1431-2am-03]

腸内環境から考えるデジタルヘルスケアの現状と未来

○國澤 純¹ (1. 医薬基盤・健康・栄養研究所)

11:00 ~ 11:10

[2A143101-04-6add]

インキュベーションタイム

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

11:10 ~ 11:40

[A1431-2am-04]

マイクロバイオームの精密解析、ビッグデータからものづくりへの展開

○細川 正人^{1,2} (1. bitBiome(株)、2. 早大)

新しい自立型社会保障システムを目指すラーニングヘルスシステムとオープンサイエンスプラットフォーム

(九大院工¹・九大分子システムセ²・九大未来化学創造セ³) ○片山 佳樹^{1,2,3}

Learning health system and open science platform aiming for a new independent social security system (¹*Faculty of Engineering, Kyushu University*, ²*Center for Molecular System's Science, Kyushu University*, ³*Center for Future Science, Kyushu University*) ○Yoshiki Katayama,^{1,2,3}

Digital health technology has developed rapidly in recent years. These technologies have the potential to change medical system itself in the future. However, rather than developing individual technologies separately, building a system that can sustainably generate innovation by backcasting the future of medical care is more effective in ensuring social competitiveness and achieving well-being. .

We have launched an open science platform to sustainably create value through DX-type research methods that create value ideas from medical real-world data. In addition, we have started working toward the realization of a future medical system. This system is a hyper-individualized medical care system that uses a Learning Health System that connects individuals with data and can improve feedback to individuals at high speed. Furthermore, by combining this with the open science platform, we aim to establish a new model for developed countries that will ensure industrial competitiveness and couple the new businesses generated from this to make social security independent. Here, we will introduce these initiatives, the ideal state of digital health, and the current results.

Keywords : Learning Health System; Real World Data; Medical DX, Patient Engagement; Open Sciences

近年、デジタルヘルステクノロジーが急速に発展している。これらの技術は今後の医療そのものを変化させていく可能性を秘めている。しかし、それら技術を単発で開発するよりも、未来の医療の姿からバックキャストし、持続的にイノベーションを生み出せるシステムを構築することが社会の競争力確保とウェルビーイングの実現には効果的である。

我々は、医療リアルワールドデータから価値のアイデアを創出する DX 型研究手法を介して持続的に価値を創出するオープンサイエンスプラットフォームを開始した。また、今後のデータを介する医療システムの実現に向けて実践を開始した。本システムは、個人とデータでつながり、高速に個人々人へのフィードバックを改善できる Learning Health System を用いる超個別化医療システムである。さらには、これを先のオープンサイエンスプラットフォームと組み合わせることで、産業の競争力の確保と、そこから生み出される新規ビジネスをカップルさせて社会保障を自立させる新しい先進国モデルの確立を目指している。ここでは、これらの取り組みのご紹介と、デジタルヘルスのあるべき姿、現在の成果などについてご紹介する。

ヘルスケアを志向した唾液および腸内細菌叢モニタリング

(産総研¹、筑波大²) ○栗田僚二^{1,2}・西原諒¹・富田峻介¹

Saliva and intestinal flora check for health care (¹ *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ² *University of Tsukuba*) ○Ryoji Kurita,^{1,2} Ryo Nishihara,¹ Syunsuke Tomita¹

We have developed molecular recognition materials and analytical methods for specific and semi-specific analysis of biological samples for easy and rapid identification of disease and stress. In this talk, we will show the artificial luciferins that specifically emit light from human and viral proteins, and stress discrimination using polymer probes and multivariate analysis, focusing on saliva and feces.

We have succeeded in finding pseudo-luciferase activity in a human protein by designing luciferin structure. This makes it possible to detect target proteins just by mixing. We believe that pseudo-luciferase activity can be found in other proteins as well, and are exploring its application to infectious disease testing.

On the other hand, there are not always biomarkers that can uniquely determine biological information due to the complexity of living organisms. In contrast to the specific analytical methods described above, we are also developing analytical methods that mimic human taste. We have prepared various fluorescent probes, and perform discriminant analysis. In this presentation, we would like to introduce stress discrimination from feces with the aim of expanding the application to the discrimination where no clear biomarker is known.

疾患やストレスの簡易・迅速な識別を目指し、特異的及び準特異的に生体試料を分析するための分子認識材料や解析法、それらのデバイス化によるバイオセンサ開発を進めている。本講演では、低侵襲にサンプル取得可能な唾液や糞便を中心に、ヒトやウイルスタンパクで特異的に発光する人工ルシフェリン創成や高分子プローブ群と多変量解析を用いたストレス判別についてご紹介する。

我々は、ヒトが有するタンパク質においてもルシフェリン（基質）を改変することで疑似的なルシフェラーゼ活性を見出すことに成功している。この発光量を測定することにより「混ぜるだけ」で測定対象タンパク質を検知することが可能になり、既存の免疫測定を上回る分析性能を発揮できると考えている。ヒト以外においても疑似ルシフェラーゼ活性を見出せると考え、現在、感染症検査への展開を模索している。

一方、生物の複雑さゆえに、生体情報を一意に決定づけられるバイオマーカーが存在するとは限らない。上述した "一対一" の発想に基づく特異的分析法に対して、ヒトの味覚を模倣した "多対多" の分析法の開発も進めている。親水性/疎水性、カチオン性/アニオン性を有する蛍光プローブ群を準備し、混合時の蛍光スペクトル変化をデータセットとした統計的解析から判別分析を行っている。試料の包括的情報からの判別分析が可能になり、明確なバイオマーカーが知られていない状態判別への適用拡大を目指し、本講演では糞便からのストレス判別についてご紹介したい。

1) R. Nishihara and R. Kurita et al., *Bioconjugate Chemistry*, 2020, 31, 2679–2684.

2) R. Nishihara and R. Kurita et al., *ACS Central Science*, in press

3) S. Tomita and R. Kurita et al., *Chemical Science*, 2022, 13, 5830–5837.

腸内環境から考えるデジタルヘルスケアの現状と未来

(医薬健康研¹⁾) ○國澤 純¹

The present and future of digital healthcare from a perspective of gut environment (¹*Microbial Research Center for Health and Medicine, National Institutes of Biomedical Innovation, Health and Nutrition (NIBIOHN)*) ○Jun Kunisawa¹

In recent years, the concept of 'health from the gut' has attracted a lot of attention, the key to which is the 'gut environment'. The gut environment is mainly formed by the interaction between food components, gut bacteria and the host, and defines our health. Related to this issue, there is growing interest in the functionality of gut bacteria and food, but it is well recognized that gut bacteria vary widely from individual to individual, and that there are also individual differences in the effects of food. We are conducting research to elucidate the molecular basis of these individual differences in the gut environment and to link them to the maintenance of health and diseases, by integrating analysis of human samples and basic research such as animal models. Furthermore, social implementation is also underway with the aim of realizing a new society brought about by 'personalized and stratified nutrition' and 'precision nutrition'. In this presentation, I would like to introduce our research, including from the perspective of digital healthcare, on the discovery of intestinal bacteria that affect health effects, a system for predicting the effects of food, and efforts to realize a new society that proposes food suitable for each individual.

Keywords : Commensal bacteria, Food, Immunity

近年、「腸から健康に」というコンセプトが注目されているが、その鍵を握るのが「腸内環境」である。腸内環境は、主に食品成分と腸内細菌、さらには宿主との相互作用により形成され、私たちの健康状態を規定している。こうした背景から、腸内細菌や食品の機能性に関心が高まっているが、腸内細菌は個人差が大きく、また食の効果にも個人差があることが広く認識されている。私たちは、このような腸内環境の個人差の分子基盤を解明し、健康維持や疾患の予防、改善につなげるための研究を、ヒトサンプルの解析と動物モデルなどの基礎研究を融合させながら進めている。さらには、腸内環境の個人差に基づき、個人ごとに適した食事を提案する「個別化・層別化栄養」「精密栄養学」がもたらす新しい社会の実現を目指した社会実装も進めている。本講演では、健康効果に影響を与える腸内細菌の発見や、自身の代謝や腸内細菌の働きを指標として食品の効果を予測するシステム、1人ひとりに適した食を提案する新しい社会の実現に向けた取り組みなどについて、デジタルヘルスケアの観点も含め私たちの研究を紹介したい。

1) 9000人を調べて分かった腸のすごい世界 強い体と菌をめぐる知的冒険 (日経BP)

2) 実験医学増刊号「精密栄養学」(羊土社)

マイクロバイオームの精密解析、ビッグデータからものづくりへの展開

(bitBiome(株)¹・早大院先進理工²) ○細川 正人^{1,2}

Precision analysis of the microbiome, from big data to manufacturing (¹*bitBiome, Inc.*, ²*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Masahito Hosokawa^{1,2}

Biomanufacturing is attracting attention as a means of both solving social problems and achieving economic growth. To maximize the potential of biomanufacturing, the key to development competitiveness lies in the ability to procure materials that can be processed and manufactured from the vast number of microorganisms on the earth. We possess the technology to sequence microbial genomes at the single-cell level (bit-MAP®), enabling us to obtain precise genomic information from various microbiome samples. In addition, we have built the microbial genome database (bit-GEM) consisting of 1.3 billion genes. We support next-generation biomanufacturing by integrating synthetic biology, AI, and robotics technologies to create bioproducts from big data. In this presentation, I will introduce our core technologies and application examples.

Keywords : Microbe; Genome; Biomanufacturing

環境破壊や資源枯渇などの社会問題の解決と経済成長を両立させる手段として、世界で注目されている「バイオものづくり」。日本は古くから発酵・醸造技術を有しており、化学素材、燃料、食品、医薬品など幅広い応用が期待されるバイオものづくり分野での競争力は高いと言われている。一方、バイオものづくりの可能性を最大限に引き出すためには、地球上に存在する膨大な微生物から「加工・製造」可能な素材を調達できるかどうか、開発競争力のカギを握る。当社は、微生物ゲノムを単一細胞レベルでシーケンスする技術(bit-MAP®)を保有し、多様なマイクロバイオームサンプルから精密なゲノム情報を取得することを実現した。本技術を利用すれば、例えばヒト共生微生物の研究では、ヒトの健康と関わる微生物たち(細菌、アーキア、一部のウイルス)のゲノム情報を詳細かつ網羅的に獲得でき、それらの機能をゲノム情報から推定することができる。さらに、我々は、13億遺伝子からなる世界最大の微生物ゲノムデータベース(bit-GEM)を構築しており、合成生物学、AI、ロボティクス技術を融合して、ビッグデータからバイオプロダクトを生み出す次世代のバイオものづくりを支援している。本講演では、当社のコア技術と応用事例を紹介する。

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 先進リチウム二次電池の新展開

2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-2am] 先進リチウム二次電池の新展開

座長、シンポジウム関係者：細野 英司、保科 圭吾

近年、全固体電池を代表とするポストリチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われてきました。一方で、当面は液系リチウムイオン電池の製造基盤の強化が推進されています。本セッションではリチウム二次電池の材料に関する研究の最先端だけでなく、製造を含めたリチウムイオン電池を取り巻く環境について紹介し、比較的近い未来のリチウムイオン電池の姿について議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:10

開会挨拶

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:10 ~ 9:40

[A1432-2am-01]

イオン液体中におけるリチウム金属負極特性と固体電解質界面相の形成

○芹澤 信幸¹、片山 靖¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1432-2am-02]

電池ビジネス概論

○森島 龍太¹ (1. 電池サプライチェーン協議会)

10:10 ~ 10:20

[2A143201-04-4add]

インキュベーションタイム

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

10:20 ~ 11:00

[A1432-2am-03]

次世代リチウムイオン電池用正極材料開発の最前線

○藪内 直明¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語 ◆ 依頼講演

11:00 ~ 11:30

[A1432-2am-04]

酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池開発

○保科 圭吾¹ (1. 株式会社東芝)

イオン液体中におけるリチウム金属負極特性と固体電解質界面相の形成

(慶大理工) ○芹澤信幸・片山 靖

Cycle performance of the lithium metal anode and solid-electrolyte interphase formation in ionic liquids (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Nobuyuki Serizawa, Yasushi Katayama

The formation of the solid-electrolyte interphase (SEI) formed on a Li and Cu electrode and the cycle performance of the Li anode were investigated in two bis(fluorosulfonyl)amide (FSA⁻)-based ionic liquids containing a high concentration of LiFSA using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and the redox probe method. The aging of the SEI was detected by the XPS spectra of the outermost surface of the SEI although the growth in thickness of the SEI was negligible, suggesting that the SEI formed in the ionic liquids was a gelled layer containing the decomposition products of the electrolyte components. The Li anode became sparse and porous after the deposition and dissolution cycles, probably due to the inhomogeneous reaction through the aged SEI accumulated in the anode.

Keywords : *Lithium anode; Ionic Liquids; Secondary Battery; Solid-Electrolyte Interphase*

次世代二次電池の負極として、低い酸化還元電位および高い比容量をもつ金属リチウム (Li) が検討されてきたが、電解液の還元分解やウィスカー状の析出形態によるクーロン効率の低下や短絡に課題がある。Li の析出電位では、電解液の還元分解により電極上に Li⁺伝導性をもつ固体電解質界面相 (solid-electrolyte interphase, SEI) が形成する¹⁾。Li の析出は SEI と電極の界面で進行し、Li 金属負極の特性は SEI の性状に大きく影響されると考えられている。イオン液体は難燃性や難揮発性から従来の有機電解液に比べて安全性の高い電解液として検討されてきたが、bis(fluorosulfonyl)amide (FSA⁻) をアニオンとするイオン液体中では FSA⁻由来の SEI が形成することで、Li 金属負極のサイクル特性が高いことが報告されている^{2,3)}。そこで、本研究ではモル比で 1:1 の LiFSA を溶解した BMPFSA (BMP⁺: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium)および MOEMPFA (MOEMP⁺: 1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium) 中における Cu および Li 電極上の SEI の形成と Li 金属負極特性について調べた。

電解液中で Li の平衡電位に保持した Cu および Li 電極について大気非暴露で行った X 線光電子分光分析 (XPS) では、カチオンおよび FSA⁻に加えて F に帰属可能なピークが観測され、イオン液体の構成イオンおよびそれらの分解生成物が含まれる SEI が形成したと考えられる。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた Cu グリッド上に 24 時間形成した SEI の大気非暴露観察では、いずれの電解液とも厚さ 20-100 nm 程度の有機物からなる層が見られた (Fig. 1)⁴⁾。

Li 電極を用いた電気化学インピーダンス (EIS) 測定において、SEI 中の Li⁺伝導に帰属される抵抗成分は時間とともに増大した。また、Li 電極の XPS 測定では浸漬時

間とともに分解生成物に帰属されるピーク強度が大きくなった。一方で、EIS 測定で SEI の厚さを反映する静電容量に経時変化は見られず、TEM で観察された SEI の厚さは SEI の形成時間に依らなかったことから、抵抗成分の増大は SEI の厚さ方向の成長に起因するものではないと考えられる。XPS の検出深さは表面数 nm と TEM で観察された SEI の厚さに比べて十分に短い。SEI の最表面を分析しているにも関わらず分解生成物に帰属されるピーク強度が変化したことから、SEI には流動性があり分散した分解生成物の濃度が時間とともに上昇したと考えられる⁴⁾。

これまでに ferrocene (Fc) をレドックスプローブに用いて 0.5 M の LiFSA を含む BMPFSA 中で SEI 形成の初期過程を調べ、従来考えられていたよりも約 1 V 高い 2.4 V vs. Li/Li(I) の電位において Li⁺ に配位した FSA の分解と考えられる SEI が形成することを明らかにしている⁵⁾。モル比で 1:1 の高濃度に LiFSA を含む BMPFSA 中でも、Pt 電極を予め 2.2 V よりも低い電位に保持することで Fc の酸化電流ピークに変化が見られ FSA 由来の SEI が形成したと考えられる⁶⁾。また、この電極を開回路電位で放置すると、時間とともに Fc の酸化ピークが SEI 形成前の形状に戻ったことから、SEI が電解液中に溶解または分散して消失したことが示唆された⁶⁾。以上のことから、イオン液体中で形成する SEI は従来考えられてきたような被膜状ではなく、電解液の分解生成物が分散して高粘性になったゲル状であると考えられる^{3,4)}。

析出溶解サイクル後の Li 電極の表面および断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、サイクルに伴い Li 電極は疎になった。また、エネルギー分散型 X 線分析より電極内部に電解液の成分が検出されたことより、析出溶解を繰り返すことで Li 電極内部に高抵抗な SEI が蓄積することで不均一な析出溶解により多孔化するとともに電子伝導経路から外れた dead Li が生成することで過電圧が大きくなると考えられる⁴⁾。

謝辞 本研究の一部は科学技術振興機構 (JST)・先端的低炭素化技術開発 特別重点領域次世代電池 (ALCA-SPRING, JPMJAL1301) および革新的 GX 技術創出事業 (GteX, JPMJGX23S0) からの委託により実施された。また、MOEMPCI は日清紡ホールディングスより提供された。関係者各位に謝意を表する。

1) E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L208. 2) G. M. A. Girard, M. Hilder, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 21087. 3) R. Furuya, T. Hara, T. Fukunaga, K. Kawakami, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, *168*, 100516. 4) N. Serizawa, R. Yamashita, and Y. Katayama, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*, 10434. 5) S. Kato, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, *169*, 076509. 6) S. Okazaki, N. Serizawa, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **2024**, accepted.

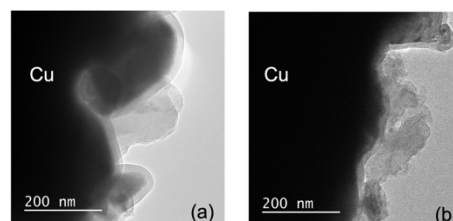


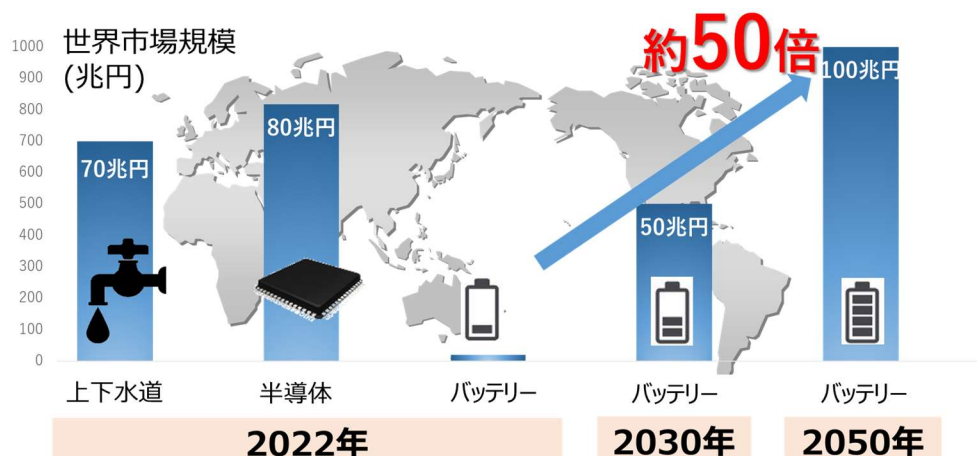
Fig. 1. TEM images of the SEI on a Cu TEM grid prepared by immersion in (a) xLiFSA-BMPFSA and (b) xLiFSA-MOEMPFSA at $x = 1.0$ in contact with Li foil for 24 h.

電池ビジネス概論

電池サプライチェーン協議会 森島龍太

地球の持続性の重要性を目の当たりにし、全世界のリーダー達の意識が変わりつつある。エネルギーの非化石電源化は必須であり、それに伴う新たな課題にエネルギー貯蔵がある。電池はその課題解決に重要な役割を期待されており、各国のエネルギー戦略の根幹となる。電池ビジネスを民間だけで進める時代はもはや終わった。

今回のプレゼンテーションでは電池という「いちデバイス」を、社会面から眺め、技術面から眺め、商品面から眺め、ものづくり面から眺め、ビジネス面から眺め、その実像に迫りたい。



次世代リチウムイオン電池用正極材料開発の最前線

(横国大院理工) 藪内 直明¹

Recent research progress on positive electrode materials for advanced lithium-ion batteries
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, Yokohama, Japan)
Naoaki Yabuuchi

The demand for electric vehicles equipped with Li-ion batteries is growing to develop low carbon society. Ni-enriched layered materials are used as electrode materials of Li-ion batteries for electric vehicle applications. However, available reversible capacity of Ni-enriched layered materials is approaching its theoretical limit. Therefore, innovation and development of new positive electrode materials are necessary. Recently, many cation-disordered rocksalt oxides have been proposed as a new series of electrode materials. Nevertheless, insufficient electrode kinetics for the cation-disordered rocksalt system limits its use for practical applications. One simple strategy is synthesizing nanosized materials to overcome a problem of electrode kinetics (for electrons, holes and ions), and electrode kinetics are significantly improved through nanosizing.¹⁻⁴⁾ Structural disordering also triggers unique electrode properties associated with different local environments for cations/anions.⁴⁻⁷⁾ From these results, we discuss the advantage and uniqueness of nanostructured cation-disordered rocksalt materials for high-energy advanced Li-ion batteries.

References

- 1) Y. Kobayashi *et al.*, and N. Yabuuchi, *Materials Today*, **37**, 43 (2020).
- 2) M. Sawamura *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Central Science*, **6**, 2326 (2020).
- 3) J. Yun *et al.*, and N. Yabuuchi, *PNAS*, **118**, e202496911 (2021).
- 4) N. Yabuuchi, *Current Opinion in Electrochemistry*, **34**, 100978 (2022).
- 5) R. Fukuma *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Central Science*, **8**, 775 (2022).
- 6) I. Konuma *et al.*, and N. Yabuuchi, *Nature Materials*, **22**, 225 (2023).
- 7) A. Kanno *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Energy Letters*, **8**, 2753 (2023).

酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池開発

(株式会社東芝 研究開発センター) ○保科圭吾 原田康宏 高見則雄
Development of lithium-ion batteries using oxide-based anode
(Corporate Research & Development Center Toshiba Corporation)
○Keigo Hoshina, Yasuhiro Harada, Norio Takami

Promising rechargeable batteries are required for the electrified society. Especially, the batteries for so-called heavy-duty vehicle such as truck, bus and taxi require fast charging and long-life performance because those commercial vehicles are operated at high utilization rates. Lithium-ion batteries using oxide-based anodes are good candidates for those applications. As a representative oxide anode, lithium titanate shows ultra-fast charging and long-life performance. And increasing energy density is an issue of the batteries. In order to increase energy density of the batteries, we have developed niobium titanium oxide anode with high capacity^{1, 2)}. In this paper, we report that the character of the niobium titanium oxide anode and electrochemical properties of lithium-ion batteries using the niobium titanium anode.

Keywords : Lithium-ion battery; Oxide-based anode

カーボンニュートラルの観点から各種モビリティの電動化が進んでいる。モビリティの中でもトラックやバス、タクシーなどの商用車は高い稼働率にて運用することが好ましく、その電池には急速充電性能と長寿命化が求められる。急速充電と長寿命を両立する電池の候補としては、酸化物負極を用いたリチウムイオン二次電池が挙げられる。酸化物負極は充放電サイクル特性に優れており、かつ作動電位がリチウム溶解析出電位よりも十分に高いため、リチウム析出による微小短絡の懸念がなく、急速充電を行うことが可能である。代表的な酸化物負極として、充放電時に体積変化が見られない長寿命なスピネル型リチウムチタン酸化物があり、これを用いたリチウムイオン二次電池は急速充電と長寿命を両立させることができる。さらなるエネルギー密度向上を行うため、次世代酸化物負極として高容量ニオブチタン酸化物を開発した^{1, 2)}。本報告では高容量ニオブチタン酸化物の固体内リチウム拡散係数などの材料特性と、ニオブチタン酸化物を負極に用いたリチウムイオン二次電池の充放電サイクル特性や急速充電性能などの電気化学特性を示す。

1) N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi and K. Hoshina, *J. Power. Sources*, **396**, 429 (2018).

2) K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada and N. Takami, *Solid State Ionics*, **320**, 7 (2018).

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 📍 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-2pm] フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、石井 和之、長谷川 美貴

ソフトクリスタルは規則正しい結晶構造と周期構造を持つ安定な構造体であり、結晶性を保ちながらも、特定の弱い刺激によって容易に構造変換や相転移を起こすという特異的な性質を持ちます。その特性の実験的評価方法、理論計算・機械学習による評価方法が提案され始め、結晶エンジニアリングや機能性フィルムなどの応用も模索され始めています。本セッションでは、分子性結晶材料における最先端の基礎研究・応用研究を展開しているアカデミア・企業の先生方にご講演をいただくことで、この材料の新たな応用展開の可能性を探ることを目指します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

13:00 ~ 13:10

開会挨拶

🎤 日本語 🎤 依頼講演

13:10 ~ 13:40

[A1431-2pm-01]

機械的刺激に応答する発光性有機ソフトクリスタルの合理的創製と応力検知への応用

○伊藤 傑^{1,2} (1. 横浜国大、2. JSTさきがけ)

🎤 日本語 🎤 基調講演

13:40 ~ 14:30

[A1431-2pm-02]

自然現象を活用した工業的生産プロセスの開発

○魚津 吉弘¹ (1. 三菱ケミカル株式会社)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

14:30 ~ 15:00

[A1431-2pm-03]

スマートウィンドウ用サーモクロミック二酸化バナジウムナノ粒子コンポジットフィルムの開発

○山本 昌一¹ (1. コニカミノルタ株式会社)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

15:00 ~ 15:30

[A1431-2pm-04]

計算化学的手法のソフトクリスタルへの応用

○中山 尚史¹ (1. コンフレックス株式会社)

15:30 ~ 15:40

[2A143105-08-6add]

インキュベーションタイム

機械的刺激に応答する発光性有機ソフトクリスタルの合理的創製と応力検知への応用

(横浜国大院工¹・JST さきがけ²) ○伊藤 傑^{1,2}

Rational Creation and Stress Sensing Application of Mechanical-Stimuli-Responsive Luminescent Organic Soft Crystals (¹*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University*, ²*PRESTO, JST*) ○Suguru Ito^{1,2}

The mechanochromic luminescence (MCL) phenomenon, characterized by changes in photoluminescence color in response to mechanical stimuli, represents a typical stimuli-responsive behavior exhibited by soft crystals. However, the rational creation of soft crystals expressing MCL is challenging. Furthermore, the difficulty of forming and processing single crystalline and powdered soft crystals also poses a challenge for their practical application. This presentation will discuss our molecular design strategies for obtaining MCL-expressing organic soft crystals and luminescent organic crystalline thin films for stress sensing.

Keywords : *Soft Crystals; Organic Crystals; Luminescence; Mechanochromism; Stress Sensing*

機械的刺激に応答して光励起時の発光色が変化するメカノクロミック発光 (MCL) は、ソフトクリスタルが示す代表的な刺激応答挙動の一つである (Fig. 1a)^{1,2)}。しかし、MCL を示すソフトクリスタルを合理的に得ることは困難であり、単結晶や粉末状のソフトクリスタルの成形加工が難しい点も実用化に向けた課題となっている。

本講演では、我々が開発したドナー性とアクセプター性の複素環を直結する分子設計に基づく MCL 性有機ソフトクリスタルの創製 (Fig. 1b)³⁻⁷⁾と、ドナー・スパーサー・アクセプター型 MCL 分子の結晶性薄膜による応力検知 (Fig. 1c)⁸⁾について議論する。

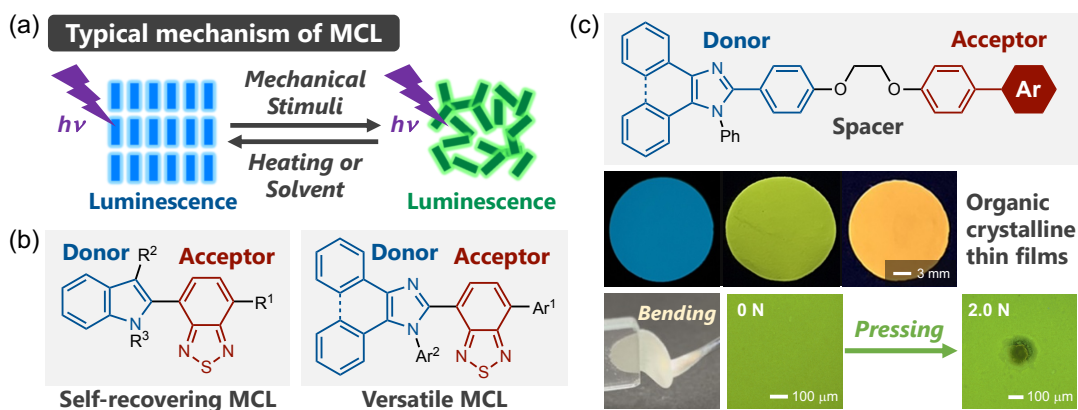


Fig. 1 (a) Typical mechanism of MCL. (b) Donor-acceptor-type MCL compounds. (c) Stress sensing by luminescent organic crystalline thin films.

1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 649 (review). 2) S. Ito, *J. Photochem. Photobiol., C* **2022**, 51, 100481 (review). 3) S. Ito, T. Yamada, T. Taguchi, Y. Yamaguchi, M. Asami, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 1963. 4) S. Ito, T. Taguchi, T. Yamada, T. Ubukata, Y. Yamaguchi, M. Asami, *RSC Adv.* **2017**, 7, 16953. 5) S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 4988. 6) S. Takahashi, S. Nagai, M. Asami, S. Ito, *Mater. Adv.* **2020**, 1, 708. 7) T. Yagi, T. Tachikawa, S. Ito, *CrystEngComm* **2023**, 25, 2379. 8) 伊藤傑, 森山裕歩, 特願 2023-92650.

自然現象を活用した工業的生産プロセスの開発

(三菱ケミカル) 魚津 吉弘

Development of industrial production processes using natural phenomena (Mitsubishi Chemical Corporation) Yoshihiro Uozu

Among natural phenomena, we will focus on the diffusion of substances. By controlling the diffusion phenomenon through polymerization reactions, it has become possible to produce a variety of phenomena. By using these phenomena, we have been developing various functional materials.

In this lecture, I would like to explain the details of these development projects from the basic concept to product development.

Keywords : self-organization, diffusion, polymerization, refractive index distribution, anti-reflection

自然現象といっても私達が取り扱ってきたものは物質の拡散現象に関するものである。モノマーの拡散現象を重合反応により制御することで、機能の傾斜性を発現させたり、自己組織化現象を発現させることにより微細構造を形成することが可能となってきた。それらの発現する現象を利用して、様々な機能性材料の開発を行ってきた。

1. プラスチックロッドレンズの開発

全ての研究の始まりとなったのは屈折率分布を有するプラスチックロッドレンズの研究である。当時プラスチックロッドレンズの工業的生産は、まだ誰も実現ができていない研究課題であった。まずは、通常であれば相分離するポリマーブレンド材料を、モノマーとポリマーとの均一溶解状態（原液）から光重合することで透明なポリマーブレンドとして硬化する技術を開発した¹⁾。次に複数の屈折率の異なるモノマーを有する複数の原液を同心円状多層に複合化し、層間でモノマーを拡散させモノマーの連続的な分布を形成した後光重合することでロッドレンズを作製する、相互拡散法という製造技術を開発した²⁾。

2. 平行光線照射によるマルチシリンダー構造の形成技術

プラスチックロッドレンズに用いる原液のモノマーとポリマーとの均一溶解物を平行光線により重合硬化すると、光線の方に直径約 $5\mu\text{m}$ で間隔が約 $10\mu\text{m}$ のドメインサイズのマルチシリンダー状の構造が自己組織的に形成される³⁾。この構造形成は、光重合速度（光開始剤量、光強度）や、光重合の進行とともに形成されるネットワーク構造（オリゴマー分子構造）に依存することを実験的に確認している。

3. 自己組織化現象を工業化するためには

自己組織化現象でできてくる構造には必ずと言っていいほど、構造の欠陥点が含まれてくる。この現象を工業化へと適用するためには、a) トップダウンの手法と組み合わせで欠陥点を無くすことか、b) 欠陥点があっても機能性を発現できるアプリケーションを見出すことが必要である。

4. テクスチャリングの手法を用いたマルチシリンダー構造の規則性の向上

まず a) の取り組みの一例を紹介する。先に出てきたモノマーとポリマーとの均一

溶解物に対し、超規則的なフォトマスクを用いゲル化点近傍における構造の誘起をテクスチャリング法によりアシストし、引き続いて行われる平行光の紫外線照射により、構造を成長させ固定化することにより、高度な規則性を有するマルチシリンダー構造の形成が実現される⁴⁾。欠陥点がなくなり光学用途に用いることができるレベルとなった。

5. モスアイ型反射防止フィルムの開発

次に b) の構造の“いいかげんさ”を許容するようなアプリケーションを見出し、自己組織化のメリットである超大面積加工を実現した事例として、モスアイ型反射防止フィルムの開発に関して解説する。

生体を構成する構造は、基本的には自己組織的に形成されおり、規則性に不完全さが必ず存在する。生体の表面構造では、構造の“いいかげんさ”が存在するにもかかわらず、完全な機能が実現されている。生体は自己組織的な構造形成の最良のお手本であり、自己組織化を工業的に利用する際の非常に良い指針となると考えられる。

ナノオーダーの微細な凹凸構造を表面に形成することで、空気と基材の界面で屈折率を連続的に変化させて反射を防止できることは、学術的には以前から知られていた⁴⁾。この構造は蛾の眼の表面構造を模倣したものであり、一般にモスアイ構造と呼ばれ、バイオミメティクスの代表的な例である。

このモスアイ型反射防止フィルムの工業化の実現には、ナノインプリント用の大型のロール金型の実現が必須であった。この大型のロール金型の実現に自己組織化現象が利用されている。アルミニウムを陽極酸化した時に自己組織的に形成されるポーラスアルミナは、多数の均一な径の微細孔が配置しており、各微細孔が膜面に垂直に配向して配列している。このポーラスアルミナをエッチングによる口径拡大処理と陽極酸化を繰り返し行うことでモスアイ金型が作製される。自己組織化は曲面でも実現可能だということで、ロール金型が実現できた。このロール金型を用い、ロールインプリントにより、大面積のモスアイ型反射防止フィルムの工業化に成功している。自己組織化現象を利用して作製しており欠陥点は有しているが、全面で優れた反射防止性能を発現している。

- 1) 魚津吉弘, 堀江一之, 高分子論文集 **2003**, 60, 22
- 2) 魚津吉弘, 廣田憲史, 高分子論文集 **2004**, 61, 51
- 3) 魚津吉弘, 服部俊明, 川原田泰, 藤井泰行, 高分子学会予稿集 **2006**, 55(2), 3413
- 4) 茶谷俊介, 實藤康一郎, 服部俊明, 刀禰誠司, 2006 年第 15 回ポリマー材料フォーラム, 2PB12
- 5) P. B. Clapham & M. C. Hultley, *Nature* **1973**, 244, 281
- 11) T. Yanagishita, K. Yasui, T. Kondo, K. Kawamoto K. Nishio, and H. Masuda, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 530
- 12) 魚津吉弘: 日本接着学会誌 **2010**, 46(5), 173

スマートウィンドウ用サーモクロミック二酸化バナジウムナノ粒子コンポジットフィルムの開発

(コニカミノルタ株式会社¹) ○山本 昌一¹

Development of thermochromic vanadium dioxide nanoparticle composite films for smart windows (¹KONICA MINOLTA, INC.)

○Shoichi Yamamoto¹

Smart windows are an energy-saving technology that provides advantages in both summer heat management and winter heat utilization. This study focuses on the development of smart window materials that utilize monoclinic vanadium dioxide ($\text{VO}_2(\text{M})$) nanoparticles dispersed in a polymer matrix. These materials exhibit infrared thermochromism induced by the metal-insulator transition.

Our approach integrates computational science and rapid synthesis processes to create thermochromic vanadium dioxide nanoparticle composite films with excellent optical properties. The development process can be reached by two synergistic factors: predicting optical functionality for nanoparticle dispersion and controlling crystalline phase and morphology in nanoparticle high-speed manufacturing.

Firstly, we developed a multi-scale optical calculation framework to predict the optical properties of nanoparticle-dispersed materials. This framework amalgamated first-principles calculations¹), electromagnetic optical calculations²), and theoretical geometric domain equations. Verification was achieved by comparing the experimentally obtained data with the calculated dielectric function and crystal distortion resulting from chemical doping.

Secondly, $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles were obtained by a continuous hydrothermal flow synthesis (CHFS) method³). This system enables rapid/high temperature heating by mixing the precursor suspension with supercritical water in the flow reactor of CHFS, drastically reducing crystallization time from hours to seconds⁴). The method also allows precise control of particle size (< 30nm) and confirmed the formation of mixed crystals through chemical doping.

$\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles composite films produced using our developed process exhibited high visible light transmission and significant infrared thermochromism. This is attributed to the small size of the crystalline nanoparticles and suppressed aggregation within the polymer matrix. This work is expected to be an important step toward the development of nanoparticle-dispersed materials with optical functions and the industrial application of smart windows.

Keywords : smart window, vanadium dioxide, nanoparticle, optical simulation, flow synthesis

スマートウィンドウは、夏の遮熱と冬の採熱を両立する対応すること省エネルギー技術として着目されている。本報告では、樹脂分散させた単斜晶二酸化バナジウム ($\text{VO}_2(\text{M})$) ナノ粒子の金属-絶縁体相転移による赤外サーモクロミズムを利用したスマートウィンドウ材料の開発について紹介する。

優れた光学特性を持つ二酸化バナジウムナノ粒子コンポジットフィルムの開発を目指し、ナノ粒子の分散に関する光学特性の予測と、ナノ粒子の高速製造における結

晶相と形態の制御という、2つの技術構築に取り組んだ。

まず、ナノ粒子分散材料の光学特性を予測するために、マルチスケール光学計算フレームワークを整備した。このフレームワークは、第一原理計算¹⁾、電磁光学計算²⁾、理論幾何学領域方程式を統合したものである。計算された誘電関数と化学ドーピングによる結晶歪みは、実験データと比較することによって計算の妥当性を確認した。

次に、VO₂(M) ナノ粒子の合成には、連続水熱フロー合成法 (CHFS 法)³⁾を用いた。この方式は、CHFS のフローリアクター内で前駆体懸濁液を超臨界水と混合することで、急速・高温加熱を可能とし、VO₂(M) の結晶化時間を数時間から数秒に大幅に短縮した⁴⁾。また、この方式では、均一なサイズをもつ粒子 (< 30nm) や化学ドーピングによる混晶が形成された。

本開発プロセスに則り試作した VO₂(M)ナノ粒子コンポジットフィルムは、高い可視光透過率と大きな赤外サーモクロミズムを示した。これは、結晶性ナノ粒子の粒子サイズが小さく、ポリマーマトリックス内での凝集が抑制されていることに起因すると考えられる。本研究は、光学機能を有するナノ粒子分散材料の開発や、スマートウインドウの産業応用に向けた重要な一歩となることが期待される。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機(NEDO)の委託業務(JPNP16010)の結果得られたものです。プロジェクトの成果を活かして 2022 年 4 月に「データ駆動型材料設計技術利用推進コンソーシアム」が、設立されており⁵⁾、データ駆動型材料開発」の入り口・情報交流の場・業界全体の技術力向上への貢献が期待されています。

文献

- 1) A. Varadwaj and T. Miyake, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202200171.
- 2) 松井 正冬, 中村 恒夫, 第13回, 分子科学討論会 **2019**.
- 3) D. Malarda *et al.*, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 17, 11125-11238.
- 4) S. Yamamoto and M. Fuji, *8th Asian Particle Technology Symposium APT2021* **2021**.
- 5) <https://unit.aist.go.jp/cd-fmat/ja/c-dmd/index.html>

計算化学的手法のソフトクリスタルへの応用

(コンフレックス株式会社) ○中山 尚史

Application of Computational Chemistry for Soft Crystals (*CONFLEX Corporation*) ○
Naofumi Nakayama

In this presentation, I introduce the computational chemical researches for Soft Crystals which are categorized by three divisions: 1) construction of force field parameters of metal and ligand for reproducing molecular crystal structures, 2) stability analysis for crystal structure by molecular crystal calculation, and 3) analysis for the behavior of molecules in crystal by quantum chemistry calculation.

Keywords : *Classical Force Field; Quantum Chemistry; Molecular Crystal; Metal-Organic Complexes; Crystal Structure Optimization*

外部からの刺激により発光や光学特性等が容易に変化する、「ソフトクリスタル」と総称される分子性結晶において、分子構造・結晶構造の性質を原子・分子レベルで明らかにすることは、新しい機能を持つ物質を設計する上で極めて重要である。本発表では、「ソフトクリスタル」の性質を示す分子および分子性結晶について、計算化学的手法により解析した研究事例[1]を、3つの領域に分けて紹介する。

○有機金属錯体用の分子力場の構築と結晶構造の再現

金イソシアニド錯体 (Figure 1 左) とランタニド錯体 (Figure 1 中央) では、中心金属の力場パラメーターを新たに構築するとともに、配位子のパラメーターも一部改良することで、複数の結晶構造を再現することに成功した[2,3]。またニッケル-キノノイド錯体 (Figure 1 右) では、ニッケル原子とその周辺のパラメーターを修正し、構造未知の系について結晶構造探索を行い、実験データに対応した構造を得ることができた[4]。

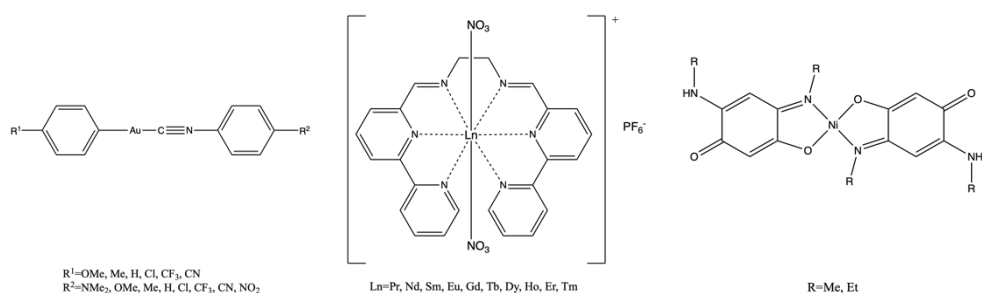


Figure 1: 金イソシアニド錯体 (左)、ランタニド錯体 (中央)、ニッケル-キノノイド錯体 (右) の構造式

○既存の力場パラメーターを用いた結晶計算によるエネルギー解析

サーモサリエントを示す環状ジシラン分子 (Figure 2 左)、および第二次高調波発生 (SHG) を示すジシラン分子 (Figure 2 右) について、前者は転移前後の結晶構造[5]、後者は SHG 活性・不活性を示す多形構造[6]の安定性をそれぞれ解析した。

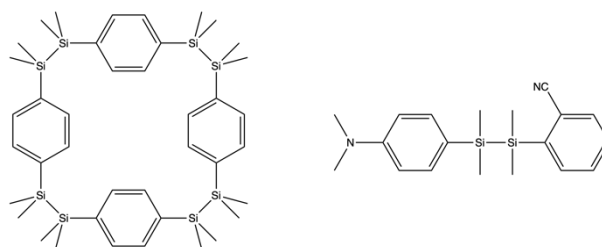


Figure 2: 環状ジシラン化合物（左）およびジシラン分子（右）

○結晶中の分子の挙動に関する量子化学計算によるエネルギー解析

テルビウム錯体のポリマー化 (Figure 3 上) に重要なピリジンの配位[7]、および 9,10-ジフェニルアントラセンペルオキシドの結晶中での化学発光 (Figure 3 下) [8]について、量子化学計算を用いて解析した。

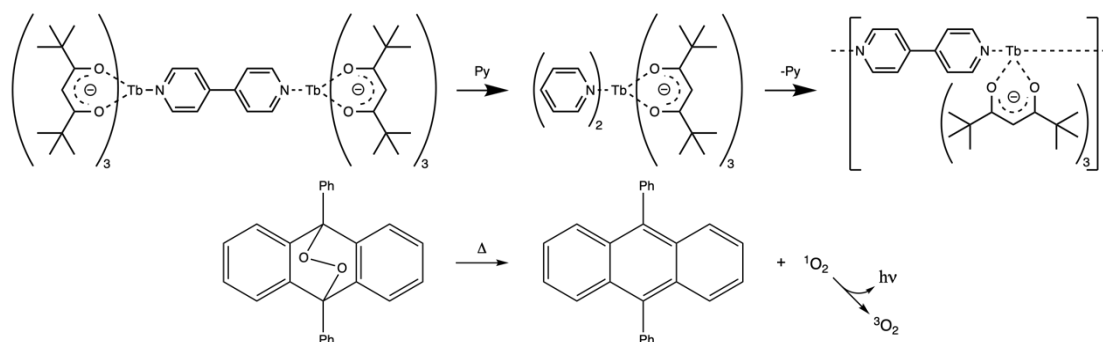


Figure 3: テルビウム錯体のポリマー化（上段）と 9,10-ジフェニルアントラセンペルオキシドの化学発光反応（下段）

本研究は、JSPS 科研費 JP17H06373, JP 21K05105 の助成を受けて行っている。

- 1) N. Nakayama, H. Goto, In *Soft Crystals Flexible Response Systems with High Structural Order*, Chapter 10 (Eds.: M. Kato, K. Ishii), Springer Nature Singapore, **2023**, pp. 179-208.
- 2) N. Nakayama, S. Obata, Y. Hori, H. Goto, T. Seki, H. Ito, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **2018**, 17, 155.
- 3) N. Nakayama, M. Hijikata, H. Ohmagari, H. Tanaka, Y. Inazuka, D. Saito, S. Obata, K. Ohta, M. Kato, H. Goto, M. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 2973.
- 4) K. Nomiya, N. Nakatani, N. Nakayama, H. Goto, M. Nakagaki, S. Sakaki, M. Yoshida, M. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **2022**, 126, 7687.
- 5) K. Omoto, T. Nakae, M. Nishio, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori, T. Mashimo, T. Seki, H. Ito, K. Nakamura, N. Kobayashi, N. Nakayama, H. Goto, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 12651.
- 6) M. Nishio, M. Shimada, K. Omoto, T. Nakae, H. Maeda, M. Miyachi, Y. Yamanoi, E. Nishibori, N. Nakayama, H. Goto, T. Matsushita, T. Kondo, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 17450.
- 7) P. P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, H. Oyama, K. Imaeda, N. Nakayama, K. Fushimi, H. Uekusa, K. Ueno, H. Goto, Y. Hasegawa, *Nature Comm.*, **2022**, 13, 3660.
- 8) N. Yamasaki, C. Matsushashi, H. Oyama, H. Uekusa, J. Morikawa, M. Ryu, T. Tsujii, N. Nakayama, S. Obata, H. Goto, S. Maki, T. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, 96, 793.

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : 先進リチウム二次電池の新展開

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:20 📍 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-2pm] 先進リチウム二次電池の新展開

座長、シンポジウム関係者：坂前 浩、松井 雅樹

近年、全固体電池を代表とするポストリチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われてきました。一方で、当面は液系リチウムイオン電池の製造基盤の強化が推進されています。本セッションではリチウム二次電池の材料に関する研究の最先端だけでなく、製造を含めたリチウムイオン電池を取り巻く環境について紹介し、比較的近い未来のリチウムイオン電池の姿について議論します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

🎤 日本語 🎤 基調講演

13:00 ~ 14:00

[A1432-2pm-01]

液相エナジェティクスに基づく蓄電科学の再構築

○山田 淳夫¹ (1. 東京大学)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

14:00 ~ 14:40

[A1432-2pm-02]

全樹脂電池の研究開発

○堀江 英明¹ (1. APB株式会社)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

14:40 ~ 15:10

[A1432-2pm-03]

有機分子に蓄電する軽量二次電池の開発

○八尾 勝¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

15:10 ~ 15:20

閉会挨拶

液相エナジェティクスに基づく蓄電科学の再構築

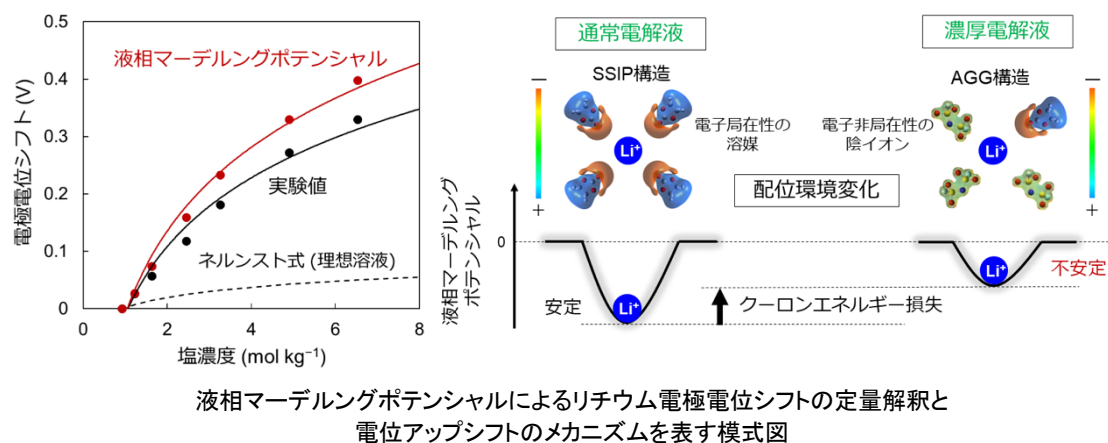
(東大院工) ○山田 淳夫

Redefining Battery Science Based on Electrolyte Energetics (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*), ○Atsuo Yamada

We show that the “*liquid Madelung potential*” (E_{LM}) based on the conventional explicit treatment of solid-state Coulombic interactions enables quantitatively accurate expression of the electrode potential, with the E_{LM} shift obtained from molecular dynamics reproducing a hitherto-unexplained huge experimental shift for several electrode^{1),2)}. Thus, a long-awaited method for description of the electrode potential in any electrochemical system is now available³⁾.

Keywords : *Electrode Potential; Liquid Madelung Potential; Debye-Hückel Theory*

凝集系としての“固液共通性”に対する俯瞰を通じて到達した上位概念「液相マードルングポテンシャル」は、従来の電気化学理論で説明困難な巨大な電極電位シフトに明確な定量性を与えた^{1),2)}。希薄系においてのみ成立していた、1923年に P. Debye と E. Hückel により提唱された理論 (Debye-Hückel 理論) に代わる新理論体系に基づき、電池システム全体のポテンシャルダイアグラムを最適化した例を紹介する³⁾。



- 1) 階層機械学習による電極電位の影響因子解析と液相マードルングポテンシャルによる定量解釈, 竹中規雄, Ko Seongjae, 北田敦, 山田淳夫, 電気化学会誌, **2023**, 91, 140
- 2) Liquid Madelung Energy Accounts for the Huge Potential Shift in Electrochemical Systems. N. Takenaka, S. Ko, A. Kitada, A. Yamada, *Nature. Comm.* **2024**, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-44582-4>
- 3) Electrolyte Design for Lithium-ion Batteries with a Cobalt-free Cathode and Silicon Oxide Anode. S. Ko, X. Han, T. Shimada, N. Takenaka, Y. Yamada, A. Yamada, *Nature Sustain.* **2023**, <https://doi.org/10.1038/s41893-023-01237-y>

全樹脂電池の研究開発

(APB 株式会社) ○堀江 英明

The study of All Polymer Battery (APB Corporation) ○Hideaki Horie

Since the invention of the battery, batteries have evolved to the present day while retaining their metal-based structure, including the case and current collector. A completely new battery design concept, using resin as the basic structure, was proposed for the first time in the world by the speaker, and is being created through research and development of the principle, design, and mass production process in the past 20 years or more. By changing the battery backbone to resin and adopting a bipolar structure, this new design concept aims to (1) end thermal runaway in principle, (2) achieve higher battery performance, (3) lower cost through ultra-simplification and acceleration of the manufacturing process, (4) greatly increase the degree of freedom of shape and structure, and (5) create a completely new method of recycling.

Lithium-ion batteries have been applied to high-performance information equipment since the 1990s, and have been a brilliant success in human history. In the future, they are expected to be applied in earnest in the field of massive energy storage for large stationary devices and EVs. The addition of the magnificent and solid science and technology of polymers as a new pillar is expected to promote even greater development. We believe that this new design concept will be applied to various applications in the future and will greatly expand the concepts and domains of the various artifacts that will be created in the future.

Keywords : Polymer Current Collector; Gel Polymer; 3D Electrode; Bipolar; Thermal Runaway

電池が発明されて以来、電池はケースや集電体等、金属をベースとした構造を保持しつつ、今日まで進化してきた。一方、樹脂を基本構造とした、全く新しい電池デザイン/設計思想が、講演者によって世界で初めて提唱され、原理・設計・大量生産プロセスの研究・開発を通して、創成されつつある¹⁾。これは、<1> 電池骨格を樹脂に変える、<2> バイポーラ構造の採用、により、(1) 熱暴走を原理的に終止、(2) 電池の高性能化、(3) 製造プロセスの超簡素化・高速化による低コスト、(4) 形状/構造の自由度大幅向上、(5) 材料リサイクルの転換、を目指すものである。この新たな設計思想の構築により、将来、様々なアプリケーションに適用され、今後生み出されるであろう未来の多彩な人工物の概念・領域を、大幅に拡張してゆくに違いないと考えている。電池はしばしば人類の歴史を大きく変革してきた。19 世紀半ばの鉛酸電池の発明により、19 世紀での電磁気学の学問及び応用開発が一気に加速し、社会を根底から変えた。電池構造を、現行の 19 世紀の金属加工技術から、20 世紀に大発展した高分子技術の上に移植し、電池を再デザインすることで、あたかも哺乳類が海から陸地に上がり全く異なる進化・発展を遂げた様に、全く新たな地平が出現すると信じている。

電池内部で短絡が発生した場合、原因となった混入した金属片のみならず、電流経路である金属集電箔に大電流が流れ、大きなジュール発熱が発生する。この短絡に伴う急激な温度上昇が、発火や爆発に直結する。リチウムイオン電池は、極めて高性能

であり、鉛酸の 10 倍程度のエネルギー密度を有する。蓄えた電池エネルギーを内部で短時間に放出した場合、数百℃まで短時間で温度上昇する。短絡における急激な温度上昇は、抵抗の小さいループ経路形成の可能性が、電池内の様々な箇所に無数に内在する事を強く示唆する。電池反応を促進するために薄膜・広面積の電極を用意し、またそこからの電流を全て取り出し束ねる必要から、電池内部の隅々まで、この金属集電体が配置されている事が、実際これに相当する。電池が生み出されて以来、この様な電池構造が用いられ利用されてきた。

一方、全樹脂電池においては、金属集電体の代りに樹脂集電体を用い、しかも電流は電極面に平行に移動させるのではなく、電極面に垂直に電流を流すバイポーラ構造を用いる。従来の電池では、電極面に平行に電流を流すため、電流経路 L が長く、その断面積 A は極めて小さい。このため、電子抵抗を低減するためには、集電体として抵抗の小さい金属を用いる必要があった。一方、樹脂を用いたバイポーラ構造であれば、例えば体積抵抗率 ρ の大きい樹脂材料を用いたとしても、電流経路 L は電極面に垂直で短く、一方断面積 A は電極面積と同等であり大きく、 $[\text{抵抗}] \propto \rho L/A$ は極めて小さくなる。これにより、例えば抵抗の大きい金属以外の材料で集電体を構成しても、電池としての出力は確保しつつ、一方、短絡時に流れる電流は大変小さく、熱暴走を根本的に抑制する事が可能となる。

更に、ゲル・ポリマー材料を用いる事で、電極を柔構造にすることができる。リチウム二次電池のエネルギー密度を上げるためには、正負極活物質において、リチウム吸蔵量を増加させる事は有力な方法の一つである。一方、リチウム吸蔵・脱離に伴う体積変化の増大を伴う。この観点から、内部応力を緩和するための、柔構造電極デザインは有力な手法の一つと考えられる。

現在のリチウムイオン電池のリサイクルにおいては、金属集電体面に強固に固着した活物質層を剥がすことが困難で、粉碎し燃焼させブラックマスとした後、Ni や Co 等の貴重な金属を化学的に抽出し、再度、正極材料等に合成する必要がある。このような方策では、不純物の混入が懸念され、元素回収と活物質再合成に多大な費用とエネルギーを要する。一方、全樹脂電池においては、活物質表面の樹脂を剥がし、再度ポリマー層を形成する事で、高価な活物質を破壊する事無く、そのまま再利用することが出来る。

リチウムイオン電池は、1990 年代より、高性能情報機器に適用され、人類史上、輝かしい成功を納めた。今後、大型定置用やEV用という膨大なエネルギー蓄積分野に、本格的に適用されると期待される。この際、高分子という壮麗で盤石な科学技術を新たな柱として加える事で、更なる大きな発展が推進されると期待される。

1) H. Horie, Creation of a New Design Concept for All-polymer-structured Batteries, Chapter 7, "Future Lithium-ion Batteries", ed. Ali Eftekhari, Royal Society of Chemistry (England), 2019.

有機分子に蓄電する軽量二次電池の開発

(産総研) ○八尾 勝

Development of Lightweight Organic Rechargeable Batteries

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST) ○Masaru Yao

Using redox active organic compounds as positive electrode materials can be a solution for the resource problem of the present rechargeable lithium batteries. Also, organic materials can show high capacity based on their multi-electron redox reaction, which contributes to the development of a light-weighted and high gravimetric energy density battery. We have been working on cyclic compounds bearing carbonyl groups^{1,2)} and have reported that some materials show high capacities exceeding 400 mAh/g.³⁾ For further increase in capacity, the use the redox reaction of nitrogen nuclei is effective. As an example, we synthesized a phenazine analogue which shows a high capacity of more than 600 mAh/g. Also, the mechanism analysis is important considering a practical application. In this presentation, some analytical techniques will be explained in addition to the charge/discharge performance of our organic battery compounds.

Keywords: Rechargeable Battery; Heavy Metal-free; Benzoquinone; High-capacity; Charge/Discharge Mechanism Analysis

リチウム二次電池の用途は広範にわたっており、近年は航空用途への期待も高まっている。エネルギー密度や寿命特性、熱安全性の向上等の要求に加え、希少金属の使用量の低減やリサイクルのし易さも重要である。我々は、こうした要求に応えるために酸化還元活性をもつ有機物を正極材料として用いる研究を行ってきた。特に注目しているのはカルボニル基の還元/酸化が蓄電反応として利用できるベンゾキノン類である。単純な 1,4-ベンゾキノンの場合、質量当たりの容量として 496 mAh/g もの高い値となりうる(Fig. 1a)¹⁾。しかしながら、昇華性や電解液への高い溶解性のために、十分な電池特性が得られない。我々は、電解液への溶出を低減する分子設計を進めることで、高容量とサイクル寿命の両立を目指している。

高容量化に有効であることが分かっているのが、基本構造に対する酸化還元部位数を増やすことであり、例えば、ベンゾキノンとヒドロキノンが縮環した骨格を有するナフタザリンのリチウム塩は、酸化還元部位が 4 箇所と多く、高容量化が可能となる(Fig. 1b)²⁾。酸化体換算の理論容量は 550 mAh/g 以上となる。実際に、充放電試験を行ったところ、400 mAh/g 程度の初回容量が得られた。しかしながら、その後の容量低下は大きい。電解液への活物質の溶出が劣化の一因だと考えられる。溶解性を低減させる上で有効な手法の一つが、酸化還元分子のオリゴマー化である。Fig. 1c の挿入図のようなナフタザリン骨格をジチン環で繋いだ二量体を設計・合成し、充放電特性を評価したところ³⁾、初回放電時の容量は 400 mAh/g を超える値を示した(Fig. 1c)。サイクル特性も単量体より優れており、100 サイクル後も 300 mAh/g 程度の容量を維持していた。二量化することにより、分子間に働く相互作用が強まることで充放電に

伴う有機電解液への溶出が抑えられ、その結果サイクル特性が向上したと考えている。

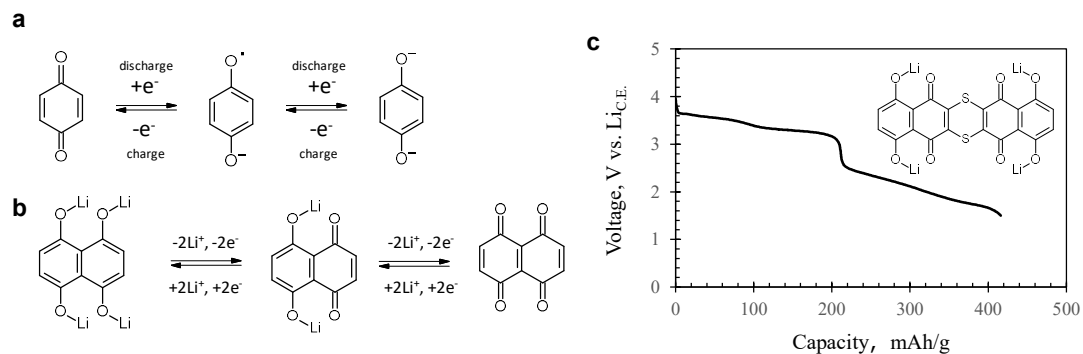


Figure 1: Charge/discharge reactions of (a) 1,4-benzoquinone and (b) naphthazarin Li salt, along with (c) an initial discharge curve of a naphthazarin dimer.

近年は、上述のカルボニル基の利用に加え、イミン部位の酸化還元を利用した高容量材料に取り組んでいる。具体的には、フェナジン骨格にカルボニルを導入した誘導体を合成しており、600 mAh/g を超える容量を確認している(Fig. 2)⁴⁾。加えて、充放電特性のみならず、充放電機構も解析も重要であり、我々は、通常の有機材料の分析に用いられる X 線回折を用いた解析や、¹H-NMR、IR、UV-Vis 等の分光法に加え、⁷Li-NMR、EDX、XAS、EELS や、DFT 計算による結晶状態の電子構造シミュレーション等を用いて様々な角度からの知見を解析に活かしている。当日は、最近の新しい誘導体の充放電特性を概説すると共に、そうした解析手法についても紹介する。

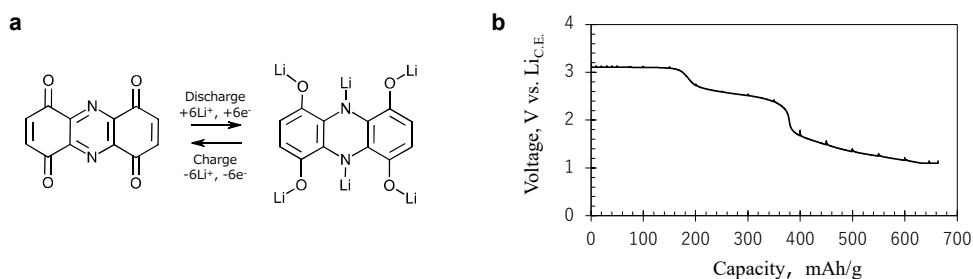


Figure 2: (a) Charge/discharge reaction of phenazine-1,4,6,9-tetrone and (b) its initial discharge curve.

- 1) M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, and K. Yasuda: *J. Power Sources*, **195**, 8336 (2010).
- 2) M. Yao, S. Umetani, H. Ando, T. Kiyobayashi, N. Takeichi R. Kondo, and H.T. Takeshita: *J. Mater. Sci.*, **52**, 12401 (2017).
- 3) M. Yao, N. Taguchi, H. Ando, N. Takeichi, and T. Kiyobayashi: *Commun. Mater.*, **1**, 70 (2020).
- 4) 八尾, 他、第 88 回電気化学会 (2021) 1J23.

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

2024年3月19日(火) 15:55 ~ 17:15 会場 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-2vn] フレキシブル分子性結晶材料ソフトクリスタルによる革新的技術開発

座長、シンポジウム関係者：石井 和之、大旗 英樹、長谷川 美貴

ソフトクリスタルは規則正しい結晶構造と周期構造を持つ安定な構造体であり、結晶性を保ちながらも、特定の弱い刺激によって容易に構造変換や相転移を起こすという特異的な性質を持ちます。その特性の実験的評価方法、理論計算・機械学習による評価方法が提案され始め、結晶エンジニアリングや機能性フィルムなどの応用も模索され始めています。本セッションでは、分子性結晶材料における最先端の基礎研究・応用研究を展開しているアカデミア・企業の先生方にご講演をいただくことで、この材料の新たな応用展開の可能性を探ることを目指します。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

日本語 基調講演

15:55 ~ 16:45

[A1431-2vn-01]

希土類元素を利用した新規光機能性材料の開発

○長谷川 靖哉¹ (1. 北大)

日本語 依頼講演

16:45 ~ 17:15

[A1431-2vn-02]

分子結晶開発における機械学習の活用

○谷口 卓也¹ (1. 早稲田大学)

希土類元素を利用した新規光機能性材料の開発

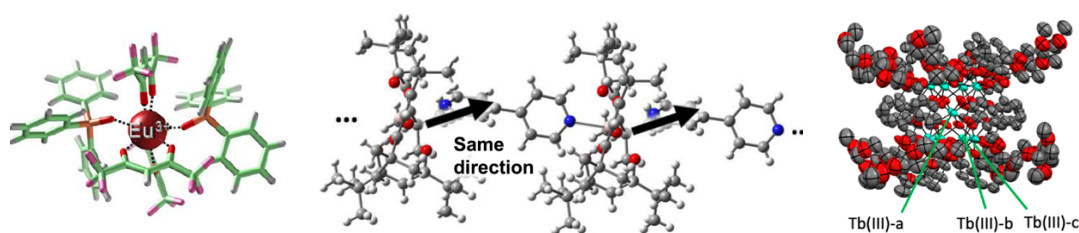
(北大院工, 北大 WPI-ICReDD) ○長谷川 靖哉

Development of Photo-functional Softcrystal Molecular Materials Based on the Lanthanoid Elements (*Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), and Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*) Yasuchika Hasegawa

Lanthanoid(III) complexes with organic ligands are well-known as attractive luminescent materials with their characteristic narrow emission bands. The lanthanoid(III) complexes show characteristic photophysical properties derived from the 4f-4f transitions. The 4f-4f emissions from Tb(III), Eu(III), and Sm(III) complexes play a role in the design of monochromatic green, red, and deep-red luminescent materials for displays and sensing devices. The lanthanoid(III) clusters, and coordination polymers are also prepared by the combination of lanthanoid(III) ions and organic ligands. In this presentation, development of photo-functional softcrystal molecular materials based on the lanthanoid(III) complexes are introduced.

Keywords : lanthanoid; luminescence; complex; cluster; polymer

現代の光科学技術をさらに発展させるためには、光の持つ特性を自在に操る光機能物質の開発が鍵となる。21世紀社会を切り開く新しい光機能材料の学術研究を行う観点から、我々は発光機能を示す希土類配位化合物(希土類錯体、希土類クラスター、希土類配位高分子)に注目している。希土類配位化合物の発光は 4f-4f 禁制遷移に由来し、色純度の高い長寿命発光を示す。本講演では、希土類配位化合物を用いたフレキシブルな分子性光機能材料について紹介する。具体的には、強発光かつセンシング機能(感温機能、感圧機能)を示す希土類錯体について報告し、三次元ディスプレイやセキュリティ関連で注目されている円偏光発光機能や結晶内光伝達機能について説明する。さらに、強発光性の希土類錯体を含む赤色発光フィルムを用いた植物成長促進(光合成の活性化)についても報告する。本講演を通して、希土類を基盤とした新しいソフトクリスタル光機能材料の可能性について紹介したい。



- 1) Y. Hasegawa, S. Shoji, Y. Kitagawa, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 185.
- 2) P. P. Ferreira da Rosa, Y. Kitagawa, S. Shoji, H. Oyama, K. Imaeda, N. Nakayama, K. Fushimi, H. Uekusa, K. Ueno, H. Goto, Y. Hasegawa, *Nature Commun.* **2022**, 13, 3660.
- 3) S. Shoji, H. Saito, Y. Jitsuyama, K. Tomita, Q. Haoyang, Y. Sakurai, Y. Okazaki, K. Aikawa, Y. Konishi, K. Sasaki, K. Fushimi, Y. Kitagawa, T. Suzuki, Y. Hasegawa, *Sci. Rep.* **2022**, 12, 17155.
- 4) Y. Hasegawa, Y. Konishi, M. Enokido, S. Shoji, M. Wang, K. Fushimi, Y. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 16794.

分子結晶開発における機械学習の活用

(早大データ科学¹) ○谷口 卓也¹

Utilization of Machine Learning in Molecular Crystal Development (¹Center for Data Science, Waseda University) ○Takuya Taniguchi¹

In this presentation, I discuss the development of molecular crystals utilizing machine learning. Structural phase transitions, which occur upon heating and cooling, are difficult to predict, and theoretical calculations are not suitable for material screening. I utilized machine learning to screen for molecules with a high likelihood of exhibiting structural phase transitions and discovered novel crystals. Furthermore, I evaluated the prediction accuracy of elastic modulus calculations using machine learning potentials and screened molecular crystals with various Young's moduli.

Keywords : Machine learning; Molecular crystals; Elastic modulus; Structural phase transition; Materials informatics

ソフトクリスタルは分子の柔軟性、弱い分子間相互作用、結晶中の自由空間などに起因して弱い刺激で構造変化する材料群である。その多くは分子性結晶であり、多様な分子構造・結晶構造から様々な機能性を発現する。分子結晶は似た分子を使っても全く異なる結晶構造が得られることが多く、所望の性質を持つ分子結晶をねらってデザインすることは難しい。近年はデータ科学を活用したマテリアルズインフォマティクス (MI) が材料開発に広く取り入れられているが、ターゲット材料の多くは無機材料や高分子材料であり、分子結晶におけるデータ科学および機械学習の活用はそれほど進んでいない。この背景をもとに、分子結晶探索に機械学習を活用した研究について発表する。

構造相転移は、ある固体状態から別の固体相に変化する現象であり、様々な機能変化を創出できる現象である。新しい構造相転移の発見においては、分子結晶が構造相転移するかどうかを理論計算でスクリーニングすることは困難であり、実験で1つずつ

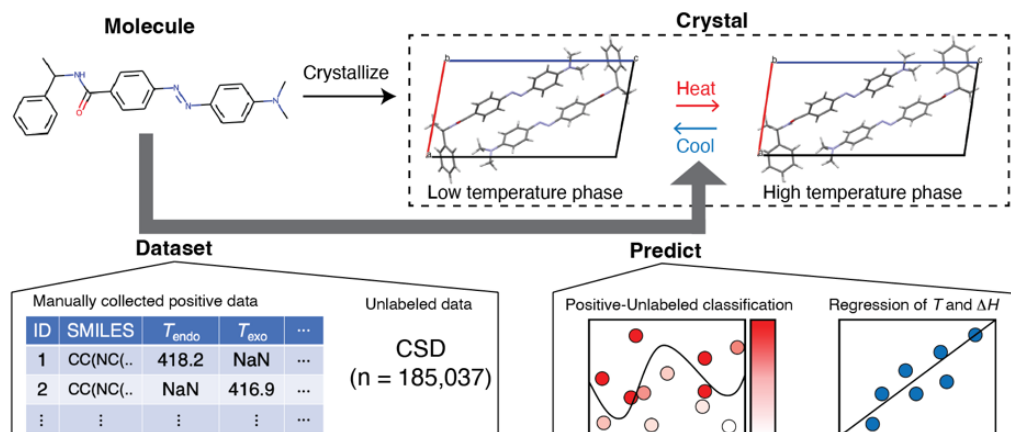


図 1. 機械学習による構造相転移の予測

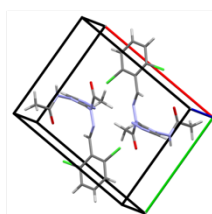
つ確認する必要がある。この工程を簡略化できれば効率的な材料創成が可能となるため、構造相転移が起こるかどうかを機械学習によって予測することとした (図 1)¹⁾。

そのために分子構造、転移温度、転移エンタルピーを学術論文から収集し、分子結晶の構造相転移の **positive** データセットを作成した。Unlabeled データは、いくつかの条件に基づいてケンブリッジ結晶構造データベース (CSD) から収集した。これらのデータで **Positive-Unlabeled** 学習を行い、どの unlabeled データが構造相転移の可能性が高いかをスクリーニングした。分子記述子として Avalon を用い、サポートベクターマシンを予測関数とした場合が最も良い分類器であった。この分類器でスクリーニングした結果、構造相転移の可能性が高いと予測された候補分子のうち約 8% で実際に相転移が確認された。これは、CSD に含まれる相転移の報告率約 0.3% を大きく上回る数値であり、従来の方法ではできなかった大規模スクリーニングである。

次に、分子結晶におけるグラフニューラルネットワーク (GNN) の有効性を検証した²⁾。GNN は近年 MI で注目されている手法であるが、分子結晶においては分子グラフと結晶グラフの両方のデータ表現が可能である。タスクをバンドギャップ予測に設定し、両者のグラフ表現を比較した結果、予測誤差は分子グラフよりも結晶グラフの方が小さいことがわかった。この結果自体は当然とも言えるが、結晶グラフの予測誤差は分子グラフの予測誤差の約 0.4 倍になると定量評価できた。また、CSD から抽出した大規模データセットのバンドギャップをスクリーニングでき、大小それぞれのバンドギャップを持つ可能性のある結晶を特定できた。

さらに、分子結晶の弾性率予測におけるニューラルネットワークポテンシャル (NNP) の有効性を検証した³⁾。弾性特性は、低分子医薬品の錠剤化や材料応用にとって重要だが、理論計算で弾性定数テンソルを計算することは計算コストが高い。理論計算と比較して計算コストが低いことで注目される NNP を使用して分子結晶の弾性率

Molecular Crystals



Elastic Modulus

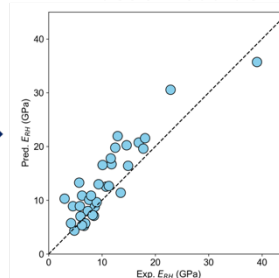


図 2. ニューラルネットワークポテンシャルによる分子結晶の弾性率予測

を予測した結果、計算された弾性率は実験値と十分に一致した (図 2)。また、NNP による計算でナノインデンテーションの測定結果も概ね再現でき、ヤング率の大きさと結晶構造との関係も見出すことができた。さらに、計算コストの低さを活かして分子結晶の弾性率をスクリーニングし、5000 個の結晶構造の弾性率を算出し、大きなおよび小さな弾性率を持つ結晶を見出した。

- 1) D. Takagi, K. Ishizaki, T. Asahi, T. Taniguchi, *Digital Discovery*, **2023**, 2, 1126-1133.
- 2) T. Taniguchi, M. Hosokawa, T. Asahi, *ACS Omega*, **2023**, 8, 39481–39489.
- 3) T. Taniguchi, *CrystEngComm*, **2024**, accepted.

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：次世代分子システム化学のフロンティアー協奏的機能発現の素過程的理解

📅 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 📍 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-2am] 次世代分子システム化学のフロンティアー協奏的機能発現の素過程的理解

座長、シンポジウム関係者：藤井 朱鳥

分子が複雑な集合体を形成することにより新たな分子機能の発現を目指す—それが次世代分子システムであり、そのフロンティアでは、従来の分子単体での機能に特化した化学では到達できない新規機能物質の開発に対して分野横断的な新たなアプローチが展開されている。分子を組み合わせることで1 + 1以上の新たな機能を創出するためには、それらの協奏的連動が不可欠である。本シンポジウムでは、協奏的機能発現に重要な基本的なメカニズムとその協奏性に関して議論を深めたい。特に溶媒との相互作用のように分子システムに外部から影響を与える過程との関係は重要であり、独自の計測・解析・合成手段を用いる研究者を一堂に集め、最新の研究成果を元に次世代分子システム化学の将来展開を討論する。

🇯🇵 日本語

9:00 ~ 9:30

[A1424-2am-01]

分子系における振動回転ダイナミクスの動画観測とその応用

○水瀬 賢太^{1,2} (1. 北里大、2. 東工大)

🇯🇵 日本語

9:30 ~ 10:00

[A1424-2am-02]

"構造のゆらぎ"に見る、気相孤立した分子／金属クラスターの電子構造と結合状態

○村松 悟¹ (1. 広島大)

🇯🇵 日本語

10:00 ~ 10:30

[A1424-2am-03]

冷却イオン分光でみるイオン認識の協奏的水和効果

○平田 圭祐¹ (1. 東京工業大学)

🇯🇵 日本語

10:30 ~ 11:00

[A1424-2am-04]

ガラスの表面特性と吸着水：ガラスへの添加物が吸着水構造に及ぼす影響

○浦島 周平¹ (1. 東京理科大学)

🇯🇵 日本語

11:00 ~ 11:30

[A1424-2am-05]

Similarity scoreによる振動スペクトルの一致度評価とピーク帰属

○八木 清¹ (1. 理化学研究所)

11:30 ~ 11:40

閉会挨拶

分子系における振動回転ダイナミクスの動画観測とその応用

(北里大理・東工大理) ○水瀬 賢太

Filming molecular vibrational and rotational movies and its application to molecular science studies (*School of Science, Kitasato University and School of Science, Tokyo Institute of Technology*)○Kenta Mizuse

Visualization of ultrafast molecular motions is one of the direct and powerful approaches to understand dynamic properties of molecules. It has been, then, an ultimate purpose in physical chemistry community to take clear snapshots of molecules of interest. Recently, advances in ultrashort laser techniques and sophisticated imaging methods have made it possible to record molecular movies, which are real-time structural and orientational motions of molecules as vibrational and rotational wave packet dynamics. For example, we succeeded in observing rotational wave packet dynamics in nitrogen molecules by applying a femtosecond time-resolved Coulomb explosion imaging¹⁾. At this stage, new questions arise: What kind of information can we learn from the observed molecular movies? How can we extend molecular movie experiment to unexplored world of chemistry? In this talk, brief introduction of recent progresses of our wave packet imaging studies will be given, followed by prospects of molecular science studies based on molecular movies²⁾.

Keywords : *Molecular movie; Femtochemistry; Spectroscopy; Clusters*

分子の超高速運動を可視化すること、いわゆる分子動画の撮影は、分子の動的挙動に対する深い理解や効果的な利活用につながると期待される。近年の超短パルス技術や関連するイメージング技術によって、2原子分子の振動回転運動など、単純な運動については原子核配置の波動関数の時間発展（波束ダイナミクス）として詳細に観測することが可能になりつつある。例えば演者らは、窒素分子に非共鳴超短パルス光を集光し、回転波束を生成させ、その後のダイナミクスを時間分解クーロン爆発イメージングによって追跡することで、回転波束ダイナミクスの観測を達成している¹⁾。観測された分子動画には分子運動を支配する波動性がはっきりと捉えられ、実験的かつ量子力学的に分子運動を理解することが可能になったといえよう。このような分子動画の撮影は、分子についてどのような新しい情報を与えるであろうか。また、撮影方法の発展や測定対象の拡大はどの程度可能であろうか。本講演では分子振動や回転運動の動画観測について演者らの研究を中心に紹介するとともに、動画観測に基づく分子科学研究への展開²⁾を含めて今後の発展性を議論する。

1) K. Mizuse, K. Kitano, H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Sci. Adv.* **1**, e1400185 (2015).

2) K. Mizuse, U. Sato, Y. Tobata, Y. Ohshima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11014-11022 (2022); K. Mizuse, K. Takano, E. Kakizaki, Y. Tobata, Y. Ohshima, *J. Phys. Chem. A* **127**, 4848-4855 (2023).

"構造のゆらぎ"に見る, 気相孤立した分子／金属クラスターの電子構造と結合状態

(広島大院先進) ○村松 悟

Effect of Structural Fluxionality of Gas-Phase Molecular/Metal Clusters on their Electronic and Bonding States (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Satoru Muramatsu

In molecular and metal clusters, the flexible rearrangement of relatively loose intracluster bonds allows for facile isomerization with low internal energies, such as at ambient temperature. In this talk, I share our recent two studies related to such structural fluxionality of gaseous molecular/metal cluster ions: (1) temperature-dependent shift of the charge-resonance band of $[(\text{CS}_2)_2]^+$, and (2) collision-induced fission of the oblate superatomic core in $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$.
Keywords: *Structural fluxionality, Molecular cluster, Metal cluster, Gas-phase spectroscopy, Cryogenic ion trap*

分子または金属原子が数個～百個程度集まって構成されたクラスターは, その物性が構成サイズに応じて劇的に変化することから, 次世代分子システムの有力なプラットフォームとして期待が高まっている。これらクラスター化合物の特徴の一つに, 比較的弱い／緩いクラスター内結合を柔軟に変化させながら, 低い (例えば常温程度の熱) エネルギーで容易に異性化しうること ("構造のゆらぎ") が挙げられる。この幾何構造と電子状態・安定性の間の相関を明らかにし, ゆらぎに協奏して発現する新規現象を見出すことは, 次世代分子システムの開拓に不可欠であり, そのために我々が開発を進めてきた気相孤立イオンに対する分光分析技術 (極低温イオントラップ光解離分光法, 衝突誘起解離質量分析法) は最適なアプローチであると考えられる。本講演では, これらの手法により見出した分子／金属クラスターイオンに対する以下の現象を取り上げ, "構造のゆらぎ"の観点から統一的に整理し, 議論を行う。

- (1) 二硫化炭素クラスターラジカル正イオン $[(\text{CS}_2)_2]^+$ (図 1a) の電荷共鳴吸収バンドの温度依存シフト[1]
- (2) ホスフィン保護金クラスター $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ (図 1b) が有する偏平超原子コアの衝突誘起開裂[2]

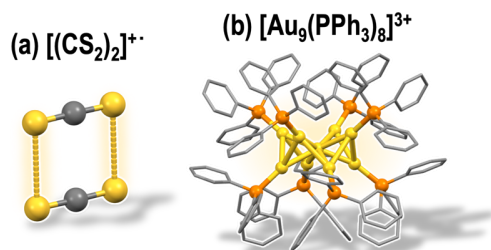


Fig. 1 Target cluster ions in this study. (a) $[(\text{CS}_2)_2]^+$ and (b) $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$.

[1] Koyama, M.; **Muramatsu, S.**; *et al. in revision*. [2] **Muramatsu, S.**; *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 5641.

冷却イオン分光でみるイオン認識の協奏的水和効果

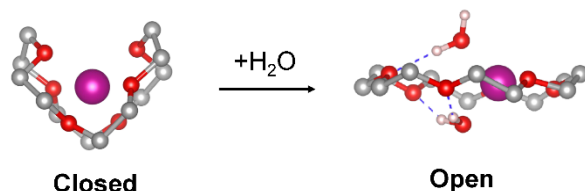
(東工大理¹) ○平田 圭祐¹

Cooperative hydration effect on ion recognition probed by cryogenic ion spectroscopy
(¹Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Keisuke Hirata¹

Ionophores are molecules that selectively bind to certain ions and are applied to various functional materials due to ion selectivity. Although ion recognition is thought to be determined by the complementarity between the size of the ion and the shape of the host molecule, such a simple understanding is sometimes faced with a contradiction to experimental results. For example, 18-crown-6 selectively binds to K^+ in an aqueous solution but strongly binds to Li^+ in the gas phase.^{1,2} This indicates that water is deeply involved in the mechanism of ion selectivity. In this study, we aimed to elucidate the hydration effect of ionophores on ion selectivity using an original methodology combining mass spectrometry and cutting-edge gas-phase laser spectroscopy. It was found that the conformation of 18-crown-6 changes from closed-type to open-type by hydration with one/two water molecules. This conformational change would be responsible for the ion selectivity and the cooperative structural effect among an ion, an ionophore, and water molecules plays an essential role in ion recognition.

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

イオン認識は有機合成だけでなく生命科学においても重要である。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機能を生かした応用研究が展開されている。これまで、イオン認識の原理はイオンの大きさとホスト分子の形の相補性で決まるといわれてきたが、そのような単純な理解では実験結果と齟齬をきたすことが分かってきた。たとえば、18-クラウン-6 は水溶液中で K^+ と選択的に結合するが、気相中では Li^+ と強く結合する。^{1,2} これは、イオン選択性の発現機構に溶媒の水分子が不可欠であることを示している。そこで本研究では、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方法論を用いて、イオノフォアのイオン選択性の原理を水和効果の観点から解明することを目指した。その結果、水 1-2 分子の水和によって 18-クラウン-6 のコンフォメーションが Closed 型から Open 型へ変化することがわかった。このコンフォメーション変化によりイオン選択性が発現すると考えられ、イオン、イオノフォア、水分子の協同効果がイオン選択性の発現に重要な役割を果たすことが明らかになった。



1) Z. Jing *et al.*, *J. Mol. Liquids* **2020**, 311, 113305. 2) J. Oomens *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7048.

ガラスの表面特性と吸着水：ガラスへの添加物が吸着水構造に及ぼす影響

(東理大 WaTUS¹) ○浦島 周平

Adsorbed Water on Glass: Its Structure Strongly Influenced by Cation Doping (*Water Frontier Science Research Center, Tokyo University of Science*) ○Shu-hei Urashima

While physical/chemical properties of glass have usually been controlled by adjusting its cation composition, it is still difficult to obtain desired surface properties such as wettability and friction coefficient. The difficulty arises because the surface properties readily vary with environmental humidity. Namely, a thin layer of adsorbed water non-negligibly alters the macroscopic surface properties. However, the mechanism how the water layer changes the properties and even the adsorbed water structure remain unclear, and hence the glass composition to obtain desired properties should be empirically searched.

One of the reasons of the unclearness of the adsorbed water structure is that it is difficult to selectively probe the adsorbed water on the surface of glass. Because the glass generally contains abundant water as H₂O or OH groups in its bulk, signals from the thin adsorbate layer obtained by ordinary experimental techniques (such as IR absorption) are totally overwhelmed by those from the bulk. To overcome this difficulty, we have employed heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy, which is a surface-selective nonlinear vibrational spectroscopy. Notably, previous studies of the adsorbed water on glass mostly focused their attention only on silica (SiO₂), not the cation-doped glasses, with a few exceptions.¹ This might be because (1) carefully made silica does not contain water in its bulk unlike the general glasses, (2) it is difficult to prepare the glasses with arbitrary cation composition because of crystallization, and (3) silica is prototypical materials for other silicate glasses. In the present study, we studied the water structure on the undoped silica² as well as Al-doped silica³, and found that the small doping of the Al gives rise to drastic structural change for the adsorbed water molecules.

Figure 1 shows the HD-VSFG spectra of undoped and Al-doped silica obtained at the relative humidity (RH) of 5%. While that for the undoped silica only exhibited positive bands in entire OH region, a strong negative band appeared in the spectra of 6-13 atom% Al-doped silica. Interestingly, the negative band gradually became weakened by further addition of Al. The same trend was observed at any RH (measured up to 80%.) The non-monotonic change upon the Al addition clearly indicates the importance of directly studying the multicomponent glasses, not only the end member materials such as SiO₂ and Al₂O₃. One of the characteristics of the negative band is that it is very broad. By taking singular value decomposition analysis to 24 spectra (6 Al concentration × 4 RH), the negative band was found to expand to < 3000 cm⁻¹, and was assigned to water molecules interacting with negatively charged 4-coordinated Al at Si/Al domain boundaries.

Keywords : Heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation spectroscopy; Adsorbed water structure; glass.

ガラスの物理／化学的性質は通常含まれるカチオン成分の種類と量を加減することで最適化されるが、濡れ性や摩擦係数といった表面特性に関しては完全に任意の通りに調整することが難しい。これは、表面特性はガラスの成分だけでなく周囲環境の湿度によっても容易に変わってしまうためである。しかし、空気中におけるたった数分子層の吸着水が何故／どのようにマクロな表面特性を変化させているのかは未だ議論が続いており、それどころか吸着水の水素結合構造についてさえ不明な点が多い。このため、空気中で使用されるガラスの組成と表面特性の関係については経験的に探査するしかない状態が続いている。

吸着水構造さえあまり理解が進んでいないことの理由の一つに、吸着水だけを選択的に観測することが難しいことが挙げられる。ガラスは通常 H_2O や OH 基として多量の水を含んでいるため、赤外分光など通常の計測で吸着水構造を解析しようとしても吸着水からの信号がバルク由来のそれに埋もれてしまう。我々はこの問題を回避するため、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法と呼ばれる界面選択的な非線形振動分光法に着目して研究を進めてきた。なお、ガラスの表面吸着水に着目した先行研究の多くは一部の例外¹を除いてシリカ(SiO_2)を試料に用いている。これには、(1) シリカは内部に水を持たないように合成することが可能なこと、(2) ガラス状態を保ったまま調整できるカチオン組成に制限があること、(3) SiO_2 は様々なシリケートガラスの主成分であること、の3点が理由であると考えられる。しかし、例えば主成分が SiO_2 であったとしても、わずかなカチオン添加が吸着水構造を大きく変化させてしまう可能性には注意を払うべきであると考ええる。そこで本研究では純粋なシリカ²だけでなく Al をドープしたシリカ³についても計測を行い、吸着水構造の変化は無視できる程度なのか、また Al 添加量に比例して単調に変化していくのか、を調査した。

図1は相対湿度 (RH) 5%で得られた HD-VSFG スペクトルである。Al なしのシリカでは OH 領域全域にわたって正のピークのみが現れているのに対し、Al を 6-13 atom% 添加した試料では強い負のピークが現れた。興味深いことに、この負のピークはさらに Al を添加していくと弱くなっていく。同様の傾向が他の湿度（最大 80% まで測定）でも見られた。このような非単調なスペクトル変化は、他成分ガラス表面の吸着水構造を考えるうえで SiO_2 や Al_2O_3 といったエンドメンバー材料の解析だけでは不十分であるということを明瞭に示している。また、この負のバンドはその幅が広いことが特徴的であり、全 24 条件 (6 Al 濃度 $\times$ 4 湿度) で得られたスペクトルに対して特異値解析を行った結果、このバンドは $< 3000\text{cm}^{-1}$ まで広がっていることが示唆された。このピークの起源について、Al と Si のドメイン境界にある Al が 4 配位状態をとって負に帯電し、その負電荷と静電相互作用した水によるものと考察された。

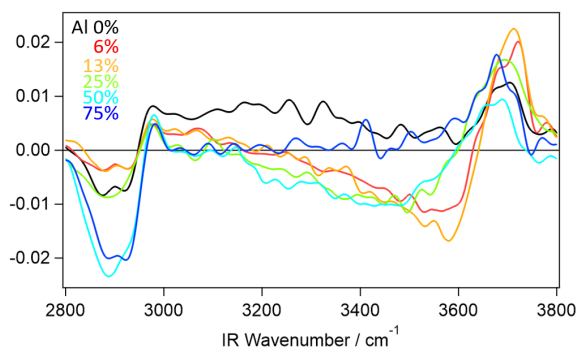


Figure 1. HD-VSFG spectra of adsorbed water on undoped and Al-doped SiO_2 .

[1] Y.-T. Lin et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **104**, 1568. [2] S. Urashima et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 27031. [3] T. Uchida et al., *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**, 19055.

Similarity score による振動スペクトルの一致度評価とピーク帰属

(理研 CPR) ○八木 清

Similarity scores for scoring the agreement of vibrational spectra and peak assignments (RIKEN CPR)○Kiyoshi Yagi

The assignment of spectral peaks and molecular species is performed by comparing new and known spectra in vibrational spectroscopy. Conventionally, the comparison has been done by visual confirmation. However, particularly for complex molecules, this task has been formidable requiring a high level of knowledge and extensive experience. In this study, we propose a similarity score that quantifies the degree of spectral agreement. The score makes it feasible to carry out automatic peak assignments and molecular identifications without bias. The method is demonstrated for a penta-peptide, Ser-Ile-Val-Ser-Phe, capped with acetyl and NH-methyl groups (Ace-SIVSF-NHMe). Although two isomers of Ace-SIVSF-NHMe have been measured in the previous work, their structures have remained unknown. Here, we carried out replica-exchange molecular dynamics simulations and clustering analyses to search the structure. Then, we calculated the vibrational spectra of candidate structures by anharmonic vibrational calculations. The proposed similarity scores have been useful for structural assignments by comparing theoretical and experimental spectra.

Keywords : *Vibrational calculations; Anharmonicity; Spectral assignment; Polypeptides*

振動分光法では、未知スペクトルを既知スペクトルと比較することで、ピーク帰属と分子同定が行われる。これまでスペクトル比較は研究者が目で見えて確認していた。しかし、複雑な分子ではピーク本数が増え、この作業は高い知識と豊富な経験を要するため容易でなかった。

本研究では、スペクトルの一致度を定量化する similarity score を提案する。2 つのピーク分離されたスペクトルが振動数 ω と相対ピーク強度 I の組として、

$$\left\{ \left(\omega_1^{(1)}, I_1^{(1)} \right), \left(\omega_2^{(1)}, I_2^{(1)} \right), \dots, \left(\omega_{N_1}^{(1)}, I_{N_1}^{(1)} \right) \right\}, \quad (1)$$

$$\left\{ \left(\omega_1^{(2)}, I_1^{(2)} \right), \left(\omega_2^{(2)}, I_2^{(2)} \right), \dots, \left(\omega_{N_2}^{(2)}, I_{N_2}^{(2)} \right) \right\}, \quad (2)$$

と与えられるとき、similarity score を以下のように定義する、

$$S_1 = \sqrt{\frac{1}{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} \left\{ \left(\omega_k^{(2)} - \omega_k^{(1)} \right)^2 + \alpha^2 \left(I_k^{(2)} - I_k^{(1)} \right)^2 \right\}}, \quad (3)$$

$$S_2 = \sqrt{\langle (\omega^{(2)} - \omega^{(1)})^2 \rangle - \langle \omega^{(2)} - \omega^{(1)} \rangle^2}. \quad (4)$$

S_1 はピーク位置と強度がどれほど異なっているかを示す指標である。 α はパラメータで、この大小は振動数と強度のどちらに比重を置くのかを決めている。我々の経験で

は、 $\alpha = 50 \text{ cm}^{-1}$ に設定するのが良い。 S_2 は振動数差に対する標準偏差である。2つのスペクトルが完全に一致する時、 S_1, S_2 はともにゼロである。さらに、片方のスペクトルがもう片方を平行移動しただけであれば、 S_2 はゼロとなる。また、ピーク本数が異なる場合、全てに組み合わせに対して、スコアを計算し、最も小さい値を与える組み合わせを採用する。スコアを用いることで、誰でもバイアスなくピーク帰属と分子同定が可能となる。

提案するスコアを用いて、5 残基ペプチド Ser-Ile-Val-Ser-Phe(SIVSF)の振動スペクトルを帰属した。以前、末端をアミン(NH₂)基で修飾した SIVSF の振動スペクトルを帰属した[2]。この時、観測された異性体は1個であった。我々はレプリカ交換分子動力学(REMD)計算とクラスタリング解析により、エネルギー的に最安定な構造を探索し、非調和振動計算によりスペクトルと構造を同定した。その後、末端をカルボニル(Ace)基と NH-Me 基で修飾した SIVSF も測定され、2つの異性体が確認された[3]。しかし、その構造は帰属できないままとなっていた。本研究では、Ace-SIVSF-NH₂, Ace-SIVSF-NHMe に対する REMD 計算、クラスタリング、および非調和振動計算を実行し、similarity score を用いて、スペクトルと構造を決定する。得られた3つの SIVSF の構造を比較し、末端の修飾がペプチド構造に与える影響を考察する。

- 1) Similarity scores of vibrational spectra reveal the atomistic structure of pentapeptides in multiple basins, H. Otaki, S. Ishiuchi, M. Fujii, Y. Sugita, K. Yagi, *ChemRxiv*, 10.26434/chemrxiv-2023-qn9rc.
- 2) H. Otaki, K. Yagi, S. Ishiuchi, M. Fujii, and Y. Sugita, *J. Phys. Chem. B* **120**, 10199 (2016).
- 3) T. Sekiguchi, M. Tamura, H. Oba, P. Çarçarbal, R. R. Lozada-Garcia, A. Zehnacker-Rentien, G. Grégoire, S. Ishiuchi and M. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 5626 (2018).

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：低次元ナノ材料でつくる未来材料

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 📍 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-2pm] 低次元ナノ材料でつくる未来材料

座長、シンポジウム関係者：速水 真也、長田 実

高度IT機器に代表されるように、我々の社会を支えている多くのテクノロジーは、新材料の発見、開発により実現しており、材料技術の発展は人類に多大な恩恵をもたらしてきた。しかしながら、従来材料を用いた電子・エネルギーデバイスの開発は、性能、資源消費などの観点から限界が近づいており、新材料革命世代に突入している。こうした技術革命の実現には、低次元材料とその特異機能の活用が重要であり、新しい化学的合成戦略が必要となる。本企画においては、低次元材料の合成、集積、物性、デバイスに関わる第一線研究者を招き、低次元材料の未来像について議論する。

🇯🇵 日本語

13:00 ~ 13:40

[A1433-2pm-01]

2.5次元物質が拓く新たな学術と先端応用

○吾郷 浩樹¹ (1. 九州大学)

🇯🇵 日本語

13:40 ~ 14:20

[A1433-2pm-02]

低次元ナノ材料が実現する堅牢な人工嗅覚デバイス

○柳田 剛^{1,2} (1. 東京大学、2. 九州大学)

🇯🇵 日本語

14:20 ~ 15:00

[A1433-2pm-03]

単分子接合を用いた分子ナノデバイス開発

○西野 智昭¹ (1. 東工大)

🇯🇵 日本語

15:00 ~ 15:40

[A1433-2pm-04]

無機ナノシートでつくる未来材料

○長田 実¹ (1. 名古屋大学)

2. 5次元物質が拓く新たな学術と先端応用 (九大グローバルイノベーションセンター・九大院総理工) ○吾郷 浩樹

Science of 2.5 dimensional materials: Frontier of materials science and advanced applications
(Global Innovation Center (GIC) and Interdisciplinary Graduate School of Engineering
Science, Kyushu University) ○Hiroki Ago

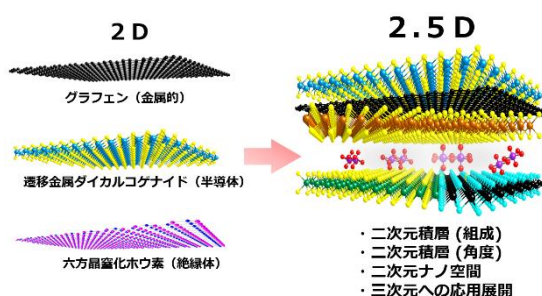
Recently, 2D materials have attracted great interest with the strong expectation of future electronic applications, such as logic circuits, sensors, and flexible devices. In addition, integration of multiple 2D materials, such as vertical and in-plane heterostructures, and 2D nanospace formed between 2D materials offer new opportunities to explore materials science and engineering. We call this new science as “2.5D materials” and have started the KAKENHI project. Here, I will introduce our research activities based on this 2.5D materials concept.

Keywords : 2.5D materials; graphene, chemical vapor deposition; 2D nanospace; transistors

物質中で最高のキャリア移動度を示すグラフェンをはじめとして、遷移金属ダイカルコゲナイド、六方晶窒化ホウ素など様々な二次元物質が大きな注目を集め、新たな物理、化学、応用に関する研究が世界中で活発に展開されている。原子レベルの薄さにもかかわらず、大気中でも安定で、リソグラフィなどデバイス作製が可能というのも大きな魅力である。最近では、ツイスト二層グラフェン

における超伝導の発現や、積層系で生じるモアレポテンシャルに閉じ込められた励起子の特異的な振る舞いなど、複数の二次元物質が織りなすユニークな現象がより一層興味を集めている。このような背景の下、我々は二次元物質のもつ組成や角度の自由度、層間の二次元ナノ空間等の研究を通じて社会につなげることを目的に、2021年9月から学術変革領域研究(A)「2.5次元物質科学：社会変革を目指した物質科学のパラダイムシフト」を推進している[1, 2]。本講演ではこの領域が目指すところやこれまでの活動について紹介する。

次に、我々の研究に関する以下に挙げるいくつかのトピックスを、「2.5次元物質」の観点から紹介する。二層グラフェンの合成 [3, 4]、その層間の二次元ナノ空間への金属塩化物やアルカリ金属のインターカレーションと特異的な新規構造の発見 [5-7] について述べる。その後、グラフェンの移動度を向上させるための多層の六方晶窒化ホウ素 (hBN) のCVD成長 [8]、さらにUV光で粘着力が変化する機能性テープを用いた新たな二次元物質の転写法 [9] について説明する。



[1] <https://25d-materials.jp/>

[2] H. Ago et al., *Sci. Tech. Adv. Mater. (STAM)*, **2022**, 23, 275.

[3] Y. Takesaki et al., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 4583.

[4] P.-S. Fernández et al., *ACS Nano* **2020**, 14, 6834.

[5] Y.-C. Lin et al., *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2105898.

[6] Y. Araki et al. *ACS Nano* **2022**, 16, 14075.

[7] Y.-C. Lin et al., *Nat. Commun.* in press.

[8] S. Fukamachi et al., *Nat. Electron.* **2023**, 6, 126.

[9] M. Nakatani et al., submitted.

低次元ナノマテリアルが実現する堅牢な人工嗅覚デバイス

(東大院工¹, 九大先導研²) ○柳田 剛^{1,2}、高橋綱己¹、細見拓郎¹、田中航¹、劉江洋¹
Robust Artificial Olfactory Devices via Low Dimensional Nanomaterials (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Takeshi Yanagida^{1,2}, Tsunaki Takahashi¹, Takuro Hosomi¹, Wataru Tanaka¹, Jiangyang Liu¹

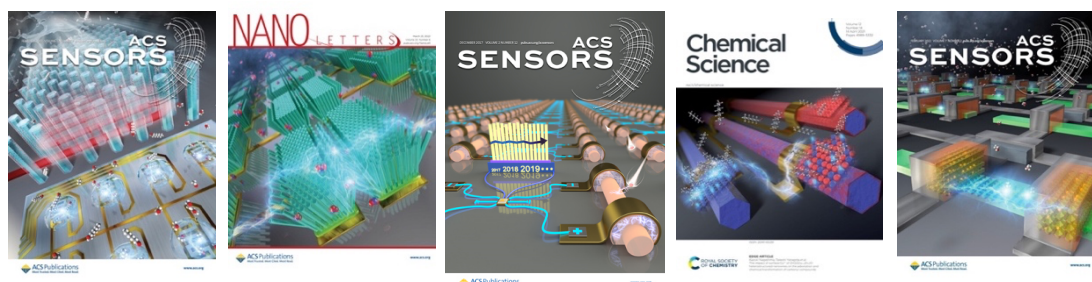
Low dimensional materials have proven their unique and useful properties and functionalities for various device applications. One of interesting features in such low dimensional materials is the significant amplification of interactive events with surrounding molecules on surfaces due to the high surface/volume ratio. Here, I report robust artificial olfactory devices utilizing low dimensional metal oxide nanomaterials. In nature, biological olfactory systems (e.g. olfactory receptors) are highly sophisticated, and can discriminate various odor molecules with similar structural isomers in a wide concentration range. However, such biological olfactory systems have faced their limitations for artificial olfactory sensor electronics, because of their inherent vulnerability. Thus, it has been a long-standing scientific issue in material chemistry to design robust but molecular selective odor sensing and artificial olfactory systems using robust materials. In this talk, I will present some recent progress of my research group on robust odor sensing and artificial olfactory devices by designing low dimensional metal oxide nanostructures and their interfaces.¹⁻⁷⁾ I will also discuss that weak van der Waals interactions between hydrophobic aliphatic alkyl-chains and hydrophilic metal oxide nanostructured surfaces, which have been highly underestimated as interactions during molecular sensing, play an important role on robust electrical sensing on metal oxide sensor surfaces.

Keywords : *Low Dimensional Metal Oxides; Artificial Olfactory Devices; Surface Chemistry on Metal Oxides; Robust Molecular Recognition; van der Waals Interactions*

本シンポジウムの趣旨でもあるように、低次元ナノマテリアルならではの様々な機能特徴的なナノデバイスや素子へと発展・展開することは興味深い研究テーマである。低次元ナノマテリアルならではの特徴として、その高い比表面積を介してナノ構造表面における周辺分子群との相互作用が電流やその他の物性値として容易に抽出・検出可能であることが挙げられる。人工嗅覚システムへの低次元ナノマテリアルの展開はその際たる例であり、現在世界で熾烈な研究開発競争が繰り広げられている。生物の嗅覚システム（嗅覚受容体）は極めて洗練されており、幅広い濃度範囲で類似の構造異性体を持つ様々な匂い分子群を識別しているが、その材料脆弱性のために堅牢な人工嗅覚センサとしての展開には本質的な限界が存在し、堅牢かつ分子選択的な匂い検知および人工嗅覚システムを設計することは重要な課題として顕在化していた。本講演では、金属酸化物ナノマテリアルを活用した堅牢な人工嗅覚デバイスに関する我々の最新の研究成果について報告する。¹⁻⁷⁾ 特に従来研究では過小評価されてきた疎水性脂肪族アルキル鎖と親水性金属酸化物ナノ構造表面との間のファンデルワールス相互作用が堅牢な人工嗅覚センサ構築に重要な役割を果たすことについて幾つ

かの研究例を示しながら紹介する。

- 1) Nanoscale Thermal Management of Single SnO₂ Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor, *ACS Sensors*, 1, 997 (2016).
- 2) Rational Method to Monitor Molecular Transformations on Metal Oxide Nanowire Surfaces, *Nano Letters* 19, 2443 (2019).
- 3) Thermally Robust and Strongly Oxidizing Surface of WO₃ Hydrate Nanowires for Electrical Aldehyde Sensing with Long-Term Stability, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 5815 (2021).
- 4) Impact of Surface Cu²⁺ of ZnO/(Cu_{1-x}Zn_x)O Heterostructured Nanowires on Adsorption and Chemical Transformation of Carbonyl Compounds, *Chemical Science*, 12, 5073 (2021).
- 5) Edge-Topological Regulation for in Situ Fabrication of Bridging Nanosensors, *Nano Letters*, 22, 2569 (2022).
- 6) Water-Selective Nanostructured Dehumidifier for Molecular Sensing Space, *ACS Sensors*, 7, 534 (2022).
- 7) Impact of Lateral SnO₂ Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array, *ACS Sensors*, 7, 460 (2022).



単分子接合を用いた分子ナノデバイス開発

(東工大¹) ○西野 智昭¹

Development of Molecular Nanodevices Based on Single-molecule Junctions (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Tomoaki Nishino¹

Single-molecule junctions consist of a single molecule bridging a tiny gap between metal electrodes (Fig. 1) and can be regarded as novel one-dimensional materials. Single-molecule junctions exhibit a variety of unique electronic properties due to their low dimensionality, the electronic structure of the molecules and the two molecule/electrode interfaces in close proximity. Therefore, single-molecule junctions can be utilized for nanoelectronic devices and are expected to become a promising building block in molecular electronics. On the other hand, since the electron transport properties of single-molecule junctions reflect the chemical structure of the molecules composing the junctions, they can be used for sensing applications, and various single-molecule detection methods have been developed.

In this talk, we will present our recent results on the exploration of single-molecule junctions for the realization of molecular nanodevices. For example, we have developed single-molecule transistors and self-restoring single-molecule devices based on intermolecular interactions for electronic device applications. We also report on the detection of single biomolecules such as glucose and phosphorylated peptides for sensing applications.

Keywords : *Single Molecule; Scanning Tunneling Microscope; Molecular Electronics; Biosensors, Bioelectronics*

単分子接合は金属電極間の微小な間隙を単一分子が架橋した構造体を有し (Fig. 1), 現在では種々の手法により信頼性良く形成することが可能であり新たな低次元物質とみなすことができる. 単分子接合はその低次元性, 分子の電子構造, および近接した2つの分子/電極界面の存在によって特異な物性が多彩に発現する. そのため, 微小電子素子としての応用が提案され, 単分子接合は分子エレクトロニクスにおける主要な構成要素になるものと期待されている. 一方, 単分子接合の電気伝導特性は接合を構成する分子の化学構造を反映することから, センサ応用が可能であり様々な単分子検出法が開発されている.

本発表では, 分子ナノデバイス実現に向けた単分子接合の機能開拓に関して我々の最近の成果を紹介する. その例として電子素子応用では, 単分子トランジスタや分子間相互作用を利用した自己修復型単分子素子の開発が挙げられる. また, センサ応用としてグルコースやリン酸化ペプチド等の生体分子単分子検出法について報告する.

References. S. Fujii *et al. Nat. Comm.* **2017**, *8*, 15984. T. Harashima *et al. Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5762. T. Harashima *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17449. T. Nishino *et al. Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5212.

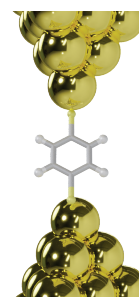


Fig. 1. Schematic of a single-molecule junction.

無機ナノシートでつくる未来材料

(名大未来研¹⁾) ○長田 実¹

Future materials created by 2D inorganic nanosheets

(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. 2D inorganic 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 2D inorganic nanosheets, highlighting emerging functionalities in electronic and energy applications.

Keywords : *Inorganic nanosheets; Tailored synthesis; Controlled assembly*

層状化合物の単層剥離により得られる2次元物質(ナノシート)は、原子レベルの薄さと2次元ナノ構造に起因した高い電子移動度、柔軟性、透明性、高耐熱性など、従来のバルク材料とは異なる機能の発現が期待され、次世代の電子材料、エネルギー分野での応用が期待されている。我々のグループでは、多彩な機能を有する遷移金属酸化物を対象に、ナノシートの精密合成と機能創製の研究に取り組み、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研究を推進してきた。無機ナノシートの新展開として、剥離ナノシートのテラメイト合成と鋳型合成法がある。特に、鋳型合成法は無機ナノシートの物質・機能拡張に有効である。従来、ナノシートの合成には、層状化合物の剥離手法が利用されており、多彩な機能を有し、応用上重要である非層状化合物には適用できず、得られる材料、機能は限定されていた。この課題に対し、我々は無機ナノシートの厚み、組成、構造を精密に制御して合成する鋳型合成法を開発し、従来合成が困難であった非層状酸化物や金属のナノシート化に成功した¹⁻³⁾。さらに、ナノシートの精密集積⁴⁾により、界面構造と電子状態を精密に制御した多層膜や超格子を作製することで電磁気物性の人工的制御を実現し、高機能蓄電デバイス、人工強誘電体、近赤外反射日射遮蔽膜など、数多くの革新的機能やデバイスの開発に成功した^{5,6)}。本講演では、我々のグループにおける最近の研究例を取り上げ、無機ナノシートの精密合成とその応用について紹介したい。

1) E. Yamamoto *et al.*, *Small* **2023**, *19*, 2300022.

2) K. Hagiwara *et al.*, *Adv. Electron Mater.* **2023**, *9*, 2201239.

3) S. Ando *et al.*, *ACS Nano* **2023**, doi.org/10.1021/acsnano.3c07861.

4) Y. Shi *et al.*, *ACS Nano* **2020**, *14*, 15216; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 22737.

5) H.-J. Kim *et al.*, *Nano Lett.* **2023**, *23*, 3788.

6) H. Tsunematsu *et al.*, *ACS Nano* **2023**, *17*, 11396.

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：マテリアルズ・インフォマティクスが拓く有機機能材料

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 🏠 G02(階段教室 小)

[G02-2pm] マテリアルズ・インフォマティクスが拓く有機機能材料

座長、シンポジウム関係者：安田 琢磨、佐伯 昭紀、田村 宏之

多量の計算・実験データに基づくマテリアルズ・インフォマティクス(MI)による有機・無機機能材料の開発研究に期待が集まっている。特に多彩な化学構造と集合体構造を示す有機材料(高分子、分子)では、発光、触媒、光電変換、熱伝導、機械的強度といった機能を最大限発揮させるために多くの検討が必要なため、MIによるアプローチが有効である。本企画では、各分野の計算、実験研究において先端を走っている研究者を講演者として招き、今後の化学分野におけるMIの発展に向けた課題を議論する。

🇯🇵 日本語

13:00 ~ 13:30

[G02-2pm-01]

大規模言語モデルやロボット装置を活用した高分子材料の合成検討と展望

○畠山 歓¹、石川 弘樹¹、高石 慎也²、難波江 裕太¹、早川 晃鏡¹ (1. 東京工業大学、2. 東北大学)

🇯🇵 日本語

13:30 ~ 14:00

[G02-2pm-02]

小規模データのマテリアルズインフォマティクスで挑む有機機能材料の探索と性能向上

○緒明 佑哉¹ (1. 慶大)

🇯🇵 日本語

14:00 ~ 14:30

[G02-2pm-03]

自動分子シミュレーションによる高分子物性データプラットフォームの産学共創

○林 慶浩¹ (1. 統数研)

14:30 ~ 14:40

休憩

🇯🇵 日本語

14:40 ~ 15:10

[G02-2pm-04]

量子化学計算と機械学習を活用した有機EL材料の開発

○相澤 直矢¹ (1. 大阪大学)

🇯🇵 日本語

15:10 ~ 15:40

[G02-2pm-05]

機能性ソフトマテリアルの構造・物性解明: 計算科学とデータ科学によるアプローチ

○渡辺 豪^{1,2} (1. 北里大、2. 神奈川県産総研)

大規模言語モデルやロボット装置を活用した高分子材料の合成検討と展望

(東京工業大学 物質理工学院¹・東北大学 大学院理学研究科²)

○畠山 歓¹、石川 弘樹¹、高石 慎也²、難波江 裕太¹、早川 晃鏡¹

Synthesis of polymeric materials assisted by large-scale language models and robotic devices
(¹Tokyo Institute of Technology, ²Tohoku University)

Kan Hatakeyama¹, Hiroki Ishikawa¹, Shinya Takaishi², Yuta Nabae¹, Teruaki Hayakawa¹

Automating chemical research using deep learning models, such as GPT-4, is gaining attention. One of its applications is collaboration with robotics, where precise control and acceleration of material processes are expected. This presentation will introduce its characteristics via polyimide synthesis. Additionally, we will discuss the status and challenges of large language models and laboratory automation.

Keywords : Materials informatics, Deep learning, Robotics

背景: 大規模言語モデルやラボラトリーオートメーションに関する研究動向

[大規模言語モデル]

ChatGPT(22年11月)を皮切りに、大規模言語モデル(Large Language Model, LLM)の世界的なブームが起きている¹。GPTが人間を代替する思考能力を持っているとまだ言えないが、外国語の読解・作文やプログラミングのような規則・経験則が通用しやすいタスクでは定番のツールになりつつある。

今後の LLM 構築研究の大きな方向性として、1) より高性能なモデル、具体的には汎用人工知能(AGI)も見据えた拡大路線、または2) GPT-3 (2020)前後のサイズを持つモデルの作り込みや用途特化が挙げられる¹。OpenAI や Google などの莫大な資金力を持つ研究グループ以外は総じて後者に注力しており、日本でも GPT-3 相当のモデルを作る国家プロジェクトの公募が始まり、24年以降に推進される見込みである。

化学反応や実験条件の理解・提案などは科学法則や経験則に基づいて概ね可能なので、適切なデータセットを学習させれば、GPT-3 相当のモデルでも熟練者に近い意思決定を行える可能性はある。しかし化学分野は学習に適したプレプリントやオープンアクセス論文が少ない上、少なくとも本国では LLM を研究推進する主要コミュニティの主な興味に化学が含まれていない雰囲気²がある。まずは化学と LLM 融合分野の現在地を明確化する作業^{3,4}が必要かもしれない。

[ロボティクスとラボオートメーション]

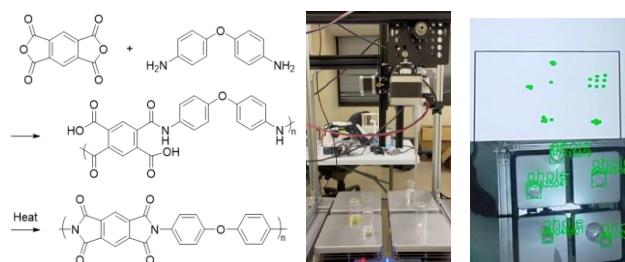
LLM と相性が良好な分野として、ロボティクスやラボラトリーオートメーションが挙げられる。ロボット制御のためには、人間であれば無意識に行える知覚・判断をプログラムコードとして逐一記述する必要があり、実装コストが高かった。一方で最近では画像認識能力を持つ LLM 活用し、自然言語で汎用ロボットアームを制御する手段が登場した⁵。LLM と汎用アームの組み合わせはシステムの構築・複製に必要な人・

金銭的成本を極限まで下げるので、ラボオートメーションの拡大に貢献できる。2023 年はグラフニューラルネットワークのような特化型の AI と組み合わせた結晶探索とロボットの連携研究⁶が注目を集めた一方で、Nature レベルの論文³でもまだ室温・大気条件で進むシンプルな有機反応が報告される程度なので、本格的な化学・AI・ロボット連携は今後のテーマと言える。

大規模言語モデルによる化学推論と知識追加・ロボット制御・ポリマー合成

本研究では手始めに、化学分野における LLM の特徴と諸課題を整理することを目的に、GPT-4 の能力をベンチマークで評価した^{4,7}。分子構造認識や化学反応のメカニズム解析などで大学院レベルの問題に適切に回答する能力を示し、反応条件の提案タスクではベイズ最適化を上回る性能^{3,4}も得られた。一方、化学への理解が不十分と思われる回答も多々観測された。次に、オープンソースの大規模言語モデル Llama 2 (Meta 2023) にオリジナルな化学文章やオープンアクセス論文を追加学習させる方法を検討した⁸。種々の制約があるものの、学習テキストに工夫を加えることで、LLM に専門知識を加えられることはわかった。

自家製のロボット装置や汎用アームを組み合わせた合成装置も構築中である。YOLO (You Only Look Once) という画像認識モデルを用いてガラス器具の座標を認識し、GPT と組み合わせることで、自然言語の指示に従って実験操作を行うシステムが得られている。本システムを用い、ポリイミド前駆体の合成などに挑戦している。



(左) ポリアミド酸の合成と熱イミド化のスキーム。

(中) プロトタイプの自動合成装置。

(右) ガラス器具を深層学習モデルで認識する様子。

1. W. X. Zhao, K. Zhou, *et al.*, 2023, **arXiv:2303.18223v11**.
2. LLM 勉強会(LLM-jp)の想定する主な他分野展開先: 医療・法律・教育、マルチモーダル情報・ロボット制御 (<https://llm-jp.nii.ac.jp/about/>, 2023/12/21 閲覧)
3. D. A. Boiko, R. MacKnight, *et al.*, *Nature*, 2023, **624**, 570-578.
4. K. Hatakeyama-Sato, N. Yamane, *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods*, 2023, **3**, 2260300.
5. Google DeepMind RT-2: New model translates vision and language into action. <https://deepmind.google/discover/blog/rt-2-new-model-translates-vision-and-language-into-action/>
6. N. J. Szymanski, B. Rendy, *et al.*, *Nature*, 2023, **624**, 86-91.
7. K. Hatakeyama-Sato, S. Watanabe, *et al.*, *Digital Discovery*, 2023, **2**, 1548-1557.
8. K. Hatakeyama-Sato, Y. Igarashi, *et al.*, 2023, **arXiv:2312.03360**.

小規模データのマテリアルズインフォマティクスで挑む有機機能材料の探索と性能向上

(慶大理工) ○緒明 佑哉

Exploration and Enhanced Performances of Functional Organic Materials by Small-Data-Driven Materials Informatics (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Yuya Oaki

Our group has developed materials informatics combining sparse modeling and chemical insight for small data to optimize processes and explore new materials. I introduce the method of sparse modeling for small data (SpM-S) and its case studies to explore new functional organic materials for energy-related applications, such as battery and electrocatalyst.

Keywords : *Small Data; Materials Informatics; Sparse Modeling; Conjugated Polymers; Energy-related Applications*

マテリアルズインフォマティクス(MI)が注目されてから約 10 年が経ち、広く化学・材料への適用が進んでいる。MI を活用した有機機能材料の研究も盛んに行われている。近年では、ロボットやフロープロセスの利用、クローズドループの生成による自律自動化が急速に進んでいる。一方、有機機能材料創製への MI の適用は、依然として様々な課題が存在する。例えば、データ量や質が十分でないことが多いこと、分子から材料に至る階層的なスケールの構造と機能の相関が複雑なこと、意外性と妥当性を両立した新規材料の提示と創出が難しいこと、研究者の熟練と経験が融合しにくいことなどが挙げられる。実験化学者である我々は、典型的な実験系のラボで得られる程度の小規模データをもとにプロセス最適化や物質探索を効率的に行うため、スパースモデリングと研究

者の考察を融合した小規模データ向け MI を開拓してきた(Fig. 1)¹⁾。本発表では、その手法およびエネルギー関連材料を中心とした有機機能材料への適用事例について紹介する。

我々は、20–100 個

程度の目的変数を含む小規模なデータを対象としてきた^{1–12)}。目的変数は、収率等の合成^{2,3,6)}、サイズ等の構造^{4,5)}、容量や反応電位等の機能^{7–11)}に関するパラメータとする。目的変数と相関があると考えられる説明変数を、研究者の経験や考察等をもとに挙げ、訓練データセットを作成する。続いて、機械学習を活用したスパースモデリングにより、寄与が大きな説明変数を記述子候補として抽出する。さらに、研究者の経

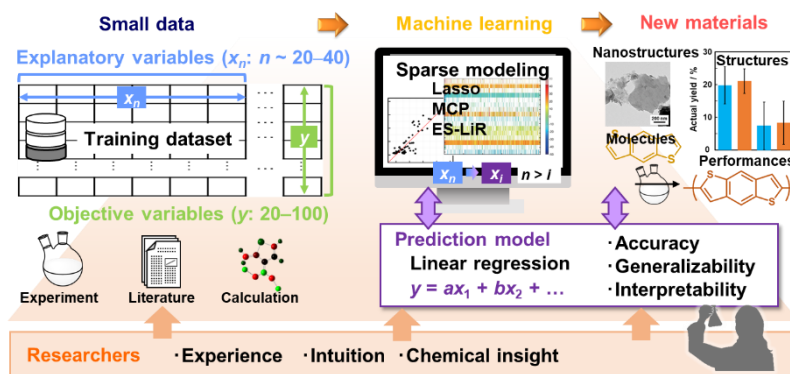


Fig. 1. Schematic illustration of our materials informatics combining machine learning and chemical insight for small data.¹⁾

験や考察等も含めて妥当な記述子を選定し、最終的に少数の本質的な記述子から構成される線形回帰の予測モデルを構築する。本手法では、説明変数の準備や記述子選定の際に、研究者の経験や考察を適度に融合することで、他の手法と比べて予測精度、汎化性(過学習の抑制)、解釈性を適度に両立した予測モデルの構築が可能となる^{1,12)}。得られた予測モデルを用い、検討したい条件や候補となる物質に対して予測に基づく仮想スクリーニングを行うことで、実験数を減らすことができる。

前述の手法、小規模データに対するスパースモデリング(Sparse modeling for small data (SpM-S))を利用し、リチウムイオン二次電池の有機正・負極活物質の探索および水電解による水素発生のためのメタルフリー電極触媒の探索を行った⁷⁻¹¹⁾。実験や文献から分子構造と反応電位・容量・エネルギー密度、水素発生過電圧などの性能値20~40個を目的変数として取得し、軌道準位や電解液との親和性などの20個前後の説明変数を準備した。SpM-Sによって正極の電位・容量・エネルギー密度⁹⁾、および負極の容量^{7,8,10)}、水素発生過電圧の予測モデルを構築した¹¹⁾。構築した予測モデルをもとに、候補となりうる低分子化合物の性能を予測した上で実験数を削減して実験を行った。その結果、いずれの系においても、既報と比較して優れた性能を示す新規化合物を見出すことができた (Fig. 2)。本手法は自前の小規模データに向いていることから、我々が進めている様々な新規の二次元・高分子機能材料への適用も期待できる¹³⁻¹⁶⁾。

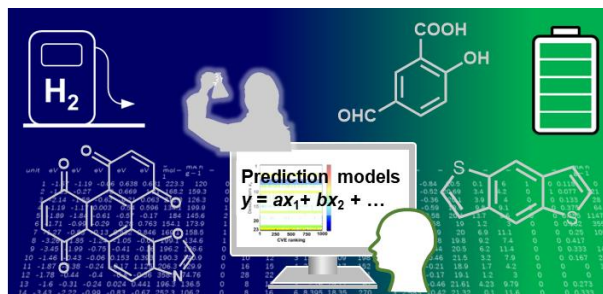


Fig. 2. Exploration of new anode active materials and metal-free electrocatalysts using SpM-S.^{7,8,11)}

1) Y. Oaki, Y. Igarashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2410 (Account). 2) G. Nakada, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.* **2019**, 2, 1800180. 3) K. Noda, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.* **2020**, 3, 2000084. 4) R. Mizuguchi, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Nanoscale* **2021**, 13, 3853. 5) Y. Haraguchi, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.* **2021**, 4, 2100158. 6) K. Noda, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 5921. 7) H. Numazawa, Y. Igarashi, K. Sato, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.* **2019**, 2, 1900130. 8) T. Komura, K. Sakano, Y. Igarashi, H. Numazawa, H. Imai, Y. Oaki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 8990. 9) K. Sakano, Y. Igarashi, H. Imai, S. Miyakawa, T. Saito, Y. Takayanagi, K. Nishiyama, Y. Oaki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 2074. 10) H. Tobita, Y. Namiuchi, T. Komura, H. Imai, K. Obinata, M. Okada, Y. Igarashi, Y. Oaki, *Energy Adv.* **2023**, 2, 1014. 11) W. Hamada, M. Hishida, R. Sugiura, H. Tobita, H. Imai, Y. Igarashi, Y. Oaki, *J. Mater. Chem. A* **2024**, in press (DOI: 10.1039/D3TA06447F). 12) Y. Haraguchi, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Digital Discovery* **2022**, 1, 26. 13) J. Suzuki, A. Ishizone, K. Sato, H. Imai, Y. J. Tseng, C. H. Peng, Y. Oaki, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 7003. 14) M. Nakamitsu, K. Oyama, H. Imai, S. Fujii, Y. Oaki, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 200875. 15) N. Ono, R. Seishima, K. Okabayashi, H. Imai, S. Fujii, Y. Oaki, *Adv. Sci.* **2023**, 10, 2206097. 16) N. Shioda, R. Kobayashi, S. Katsura, H. Imai, S. Fujii, Y. Oaki, *Mater. Horiz.* **2023**, 10, 2237.

自動分子シミュレーションによる高分子物性データプラットフォームの産学共創

(統数研¹) ○林 慶浩¹

Co-creation of polymer properties data platform by automated molecular simulation through industry-academia collaboration (¹*The Institute of Statistical Mathematics, Research Organization of Information and Systems*) ○Yoshihiro Hayashi¹

In recent years, data-driven materials design techniques, known as materials informatics, have been rapidly introduced into the field of materials research. Needless to say, the most important resource of data-driven research is data. However, the amount of data on polymeric materials is overwhelmingly small, and at present there is practically no polymer property database that contributes to data-driven research. In order to develop a database of polymer properties based on molecular simulations, we have developed RadonPy,^{1,2} a Python library that supports the automation of polymer property calculations based on molecular dynamics (MD) simulations. RadonPy fully automates a series of processes required to perform MD calculations, including initial structure generation, charge and force field assignment, equilibration and nonequilibrium MD calculations, and calculation of physical properties. The vast computational resources of Fugaku and the industry-academia collaboration of 5 universities and 30 companies, led by the Institute of Statistical Mathematics, are producing data with the aim of constructing a database that includes more than 10⁵ polymer skeletons.

Equilibration calculations for about 77,000 polymers were completed by the end of 2023 using RadonPy, of which thermal conductivity calculations for about 71,000 polymers and T_g calculations for about 40,000 polymers were completed. Comparison of the calculated and experimental values showed that there were large systematic biases and variations in specific heat and coefficient of linear expansion. The gap between the calculated and experimental values can be corrected by a machine learning method called transition learning, as shown in Fig. 1. To quantify the value of the database from simulations, we observed a scaling law for the prediction accuracy of transition learning with respect to

the number of simulated data. This scaling law has been shown to theoretically follow a power law, and we observed that the prediction accuracy improves in accordance with the power law for the RadonPy simulation data, as shown in Fig. 2. This scaling curve enables us to estimate the number of data required for the database and the achievable prediction performance, which is an important guideline for constructing the database.

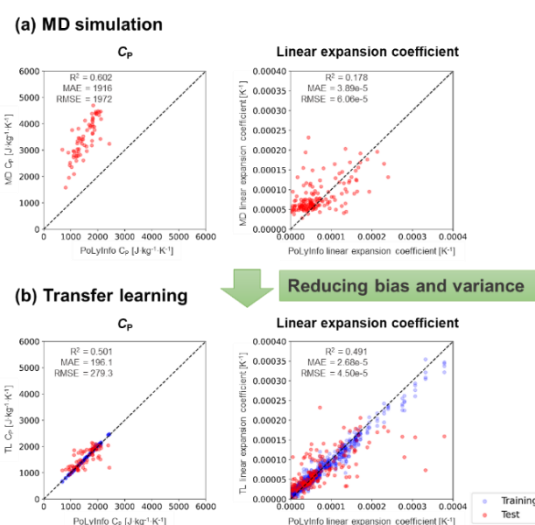


Figure 1. Calibration of MD calculated values by the transfer learning.

In addition, Bayesian optimization and automatic simulation using RadonPy are combined to design polymers with desired properties. An example of molecular design of polymers with both a high refractive index and a high

Abbe number, which are required for optical polymers, will be presented.

Keywords : Materials Informatics; Polymer Informatics; Molecular Dynamics Simulation; Transfer Learning; Industry-Academia Collaboration

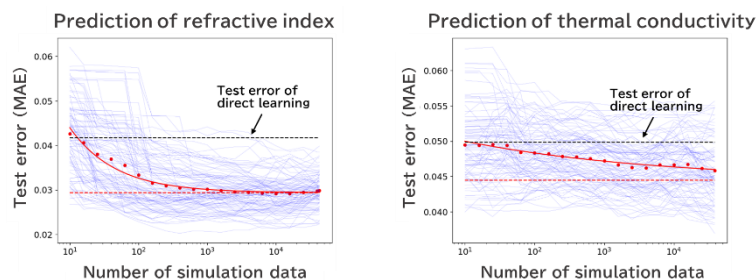


Figure 2. Scaling law of transfer learning using simulation data.

近年、マテリアルズインフォマティクスと呼ばれるデータ駆動型材料設計の技術が材料研究の分野に急速に導入されている。データ駆動型研究の源泉は、言うまでもなくデータである。しかしながら、高分子材料のデータ量は圧倒的に少なく、データ駆動型研究に資するレベルの高分子物性データベースは現時点において実質的に存在しない。そこで、分子シミュレーションによる高分子物性データベースを開発するために、分子動力学 (MD) シミュレーションによる高分子物性計算の自動化を支援する Python ライブラリである RadonPy を開発した。^{1,2)} RadonPy は MD 計算の実行に必要な初期構造の生成、電荷・力場の割り当て、平衡化計算、非平衡 MD 計算、物性値算出の一連の工程を完全自動化する。そして、富岳の膨大な計算資源と、統計数理研究所が中心となり 5 大学・30 企業の産学連合体により、 10^5 個を超える高分子骨格を包含するデータベースの構築を目指しデータ生産を行っている。

RadonPy を用いて 2023 年末までに約 77,000 ポリマーの平衡化計算が完了し、そのうち約 71,000 ポリマーの熱伝導率計算と約 40,000 ポリマーの Tg 計算が完了した。また、計算値と実験値を比較すると、比熱や線膨張係数において大きな系統バイアスやばらつきが存在した。この計算値と実験値の間のギャップは、Fig. 1 に示すように転移学習とよばれる機械学習手法により補正できることが示された。計算値によるデータベースの価値を定量的に示すべく、計算データ数に対する転移学習の予測精度のスケールリング則を観測した。このスケールリング則は、理論的にはべき乗則に従うことが示されており、RadonPy の計算データにおいてもべき乗則に従い予測精度が向上することが観測された。このスケールリングカーブにより、必要なデータ数や到達可能な予測性能の見積もりが可能となり、データベースを構築するための重要な指針となる。

また、ベイズ最適化と RadonPy による自動シミュレーションを融合し、所望の特性を有する分子設計を行っている。当日は光学用高分子に要求される、高屈折率と高アッペ数を両立する高分子の分子設計の事例を紹介する。

1) Y. Hayashi, J. Shiomi, J. Morikawa, R. Yoshida, *npj Comput. Mater.* **2022**, 8, 222.

2) <https://github.com/RadonPy/RadonPy>

量子化学計算と機械学習を活用した有機 EL 材料の開発

(阪大院工¹) ○相澤 直矢¹Development of OLED materials with Inverted Singlet and Triplet Excited States (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Naoya Aizawa¹

Organic light-emitting diodes (OLEDs) are highly valued for thin, flexible displays but are limited by a maximum 25% efficiency due to the 1:3 singlet to triplet exciton ratio in electron-hole recombination. Researchers are addressing this limitation by using thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, which convert non-emissive triplet excitons into emissive singlet excitons through reverse intersystem crossing (RISC).¹ However, challenges such as slow RISC and efficiency roll-off at high currents persist. To screen TADF materials with fast RISC, this study combines density functional theory calculations and a machine learning technique, Bayesian optimization. The presentation will cover the virtual screening process, experimental validation, and an analysis of feature importance on fast RISC.

Keywords : OLED; TADF; DFT; Bayesian optimization; Virtual screening

次世代の有機 EL 材料として注目されている熱活性遅延蛍光 (TADF) 材料は、通常発光しない三重項励起状態から発光可能な一重項励起状態への遷移である逆項間交差により、有機 EL の内部量子効率を 100%まで高めることが可能である。しかし、逆項間交差が遅い場合、デバイスの劣化や高輝度時の発光効率の低下につながるため、より速い逆項間交差を示す TADF 材料の開発が求められている。量子化学計算や機械学習により、逆項間交差の速度定数 (k_{RISC}) の予測が可能となれば、材料開発のさらなる加速が期待できる。本研究では、量子化学計算とベイズ最適化を組み合わせた仮想スクリーニングにより、速い逆項間交差を示す TADF 材料の探索を行った。本発表では、仮想スクリーニングの結果や実験検証に加えて、速い逆項間交差に重要な特徴量について議論する (図 1)。

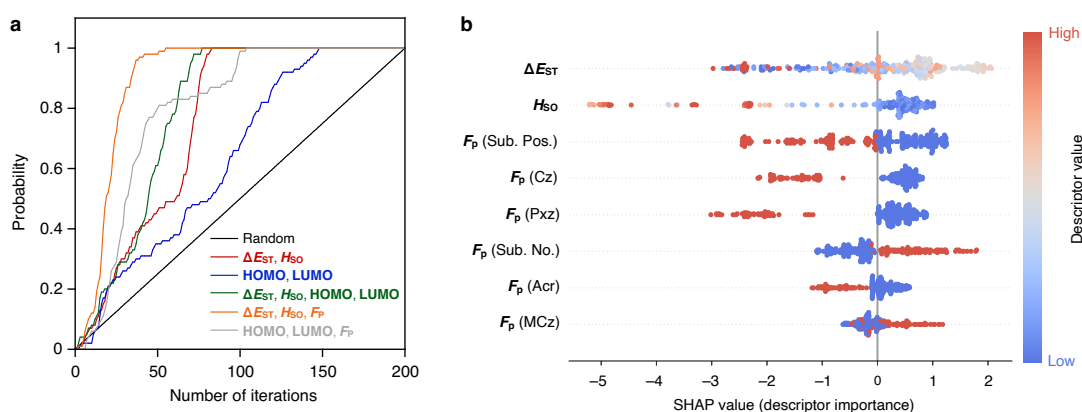


図 1. **a**, 様々な特徴量を用いたベイズ最適化の結果 (縦軸: 最大の k_{RISC} を見出す確率、横軸: 計算更新回数) **b**, SHAP (SHapley Additive exPlanations)による特徴量解析

1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.

機能性ソフトマテリアルの構造・物性解明: 計算科学とデータ科学によるアプローチ

(北里大未来工¹・KISTEC²) ○渡辺 豪^{1,2}

Elucidation of Structure and Physical Properties of Functional Soft Materials: A Computational and Data Science Approach

(¹*School of Frontier Engineering, Kitasato University*, ²*KISTEC*) ○Go Watanabe^{1,2}

In general, functional soft materials are composed of organic molecules, so that they have high external field response and high flexibility. For these materials, computational science approach is one of the useful methods to understand the structure and physical properties between a single molecule and its molecular assembly. Data science is expected to play an important role in the development of novel high-performance functional materials. The presentation will highlight the new insights into the functional soft materials that have been using computational and data science methods.

Keywords : *Soft Materials; Molecular Dynamics Simulation; Data Science; Organic Semiconductors*

構成要素が有機分子であり、優れた応答特性とフレキシビリティを有する機能性ソフトマテリアルにおいて、実験のみでは分子スケールでの描像を理解することは容易ではない。そこで、原子や分子の動きを追うことができる分子動力学シミュレーションに代表される計算科学的手法に注目が集まっている。近年の CPU やメモリの飛躍的向上、GPU 等を活用した高速計算手法の確立により、様々な環境下に置かれた分子集合体の多彩なダイナミクスを明らかにすることが可能になってきている。

代表的な機能性ソフトマテリアルである有機半導体、特に低分子系は、原子種、置換基、側鎖の長さなどのわずかな分子構造の違いが集合構造、および物性に大きな影響を及ぼすことはよく知られている。この要因を解明するため、我々は分子動力学シミュレーションを用いて、結晶構造での原子レベルでの揺らぎ、いわゆる **dynamic disorder** の定量的解析に取り組んできた¹⁾。

また、革新的な有機半導体創製のためには、従来の実験主導の分子設計から脱却し、分子構造のみから結晶構造を始めとする集合体構造を予測する技術が不可欠である。最近、分子力学計算と分子動力学シミュレーションを組み合わせた手法で、n 型有機半導体の集合体構造予測が可能であることを見出している²⁾。さらに、機械学習を導入することで、より高精度で高速に集合体構造を提案する手法の開発にも着手している。

そして、有機エレクトロニクスデバイスの作製・評価においては、薄膜形成プロセスの影響を無視することはできない。これまでに、真空蒸着法で作製されるアモルファス有機蒸着薄膜で、膜形成過程を可視化し、ヘテロなマトリクス中における発光分子の配向性を評価し、分子構造との相関関係を議論している³⁾。

本講演では、上述のように、ソフトマテリアルを対象として計算科学やデータ科学によって得られた新しい知見を紹介する。

1) T. Okamoto, S. Kumagai, E. Fukuzaki, H. Ishii, G. Watanabe, N. Niitsu, T. Annaka, M. Yamagishi, Y. Tani, H. Sugiura, T. Watanabe, S. Watanabe, J. Takeya, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaaz0632.

2) R. Ito, S. Sato, T. Seki, J. Takeya, T. Okamoto, and G. Watanabe, in preparation.

3) S. Shikita, G. Watanabe, D. Kanouchi, J. Saito, and T. Yasuda, *Adv. Photonics Res.* **2021**, *2*, 2100021.

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

📅 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:30 📍 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-2am] アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：伊藤 肇、山下 誠、長澤 和夫

9:00 ~ 9:10

開会挨拶

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

9:10 ~ 9:40

[A1422-2am-01]

Exploring the Frontiers of Low-Valent Carbon: Isolable Carbyne Anions and Carbenes with Inverted Electronic Configurations

○Liu Leo Liu¹ (1. Southern University of Science and Technology)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

9:40 ~ 10:10

[A1422-2am-02]

有機触媒による不斉ヒドロ官能基化反応の開発

○辻 信弥¹ (1. 北大)

10:10 ~ 10:30

休憩

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

10:30 ~ 11:00

[A1422-2am-03]

Rare Earth Organic Complexes-Mediated Hydrofunctionalization of Alkenes

○Shunxi Dong¹ (1. College of Chemistry, Sichuan University, P. R. China)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

11:00 ~ 11:30

[A1422-2am-04]

Old dogs, New tricks: New Horizons in Group-1 Metal Chemistry and Applications in Sustainable Synthesis

○Erli Lu¹, Nathan Davison¹ (1. Newcastle University)

Exploring the Frontiers of Low-Valent Carbon: Isolable Carbyne Anions and Carbenes with Inverted Electronic Configurations

(¹*Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology*)

○Liu Leo Liu¹

Keywords: Carbenes; Carbyne Anions; Phosphino Substituents; Electronic Structures

Phosphino groups serve as versatile π -donor substituents, playing a pivotal role in stabilizing various unusual main group species. In our recent research, we explored the chemistry of phosphinodiazomethylide salts grounded in bulky diazaphospholidine frameworks, yielding several remarkable results: 1) We isolated (auro)(phosphino)carbenes, representing one of the isomeric forms of well-established transition metal carbyne complexes;¹ 2) We achieved the isolation of copper carbyne anion complexes, marking the first-ever instance of a carbyne anion complex in the condensed phase;² 3) We isolated a ketylenyl anion, providing a powerful synthon for the generation of unconventional anions;³ 4) We isolated a free stannyne, an unprecedented main group species featuring diverse adjacent ambiphilic main group centers;⁴ and 6) We isolated a stable carbene with an inverted electronic configuration.⁵ These findings offer valuable insights into the potential of phosphino groups for the stabilization of unique chemical species and open up new avenues for exploration in the field of main group chemistry.

1) Hu, C.; Wang, X.-F.; Wei, R.; Hu, C.; Ruiz, D. A.; Chang, X.-Y.; Liu, L. L., *Chem* **2022**, 8, 2278-2289. 2) Wei, R.; Wang, X.-F.; Hu, C.; Liu, L. L., *Nat. Synth.* **2023**, 2, 357-363. 3) Wei, R.; Wang, X.-F.; Ruiz, D. A.; Liu, L. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202219211. 4) Wang, X.-F.; Wei, R.; Li, J.; Hu, C.; Zhang, X.; Liu, L. L., in revision. 5) Hu, C.; Wang, X.-F.; Li, J.; Chang, X.-Y.; Liu, L. L., *Science*, in press. DOI: 10.1126/science.adk6533

Organocatalytic Asymmetric Hydrofunctionalizations

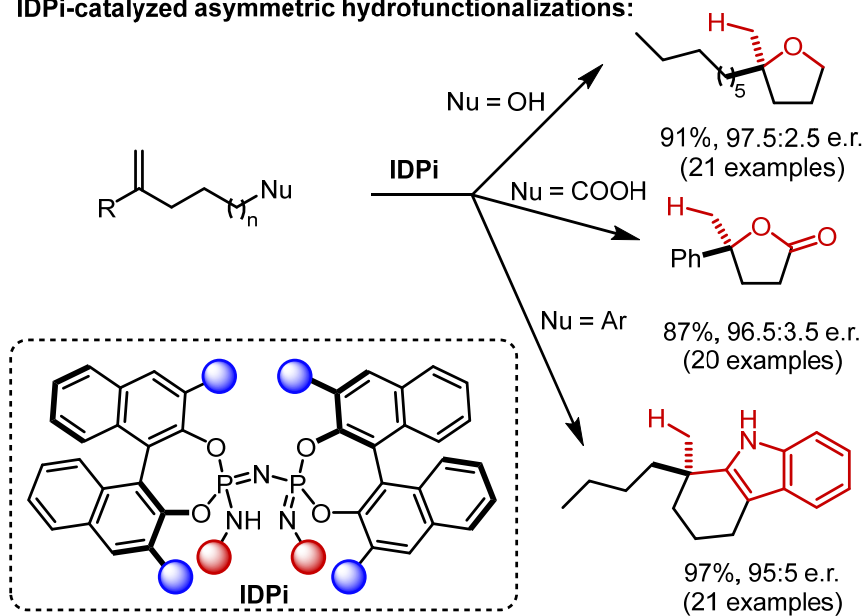
(¹Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University)

○Nobuya Tsuji¹

Keywords: Organocatalysis, Asymmetric catalysis

Alkene is unarguably one of the most ubiquitous functional groups in chemistry and can be obtained in one step from crude oil. While the activation of olefins for asymmetric synthesis has traditionally depended on transition metal catalysts,¹ recent advancement in highly confined and strong chiral Brønsted acids have enabled the activation of simple alkenes in a highly stereoselective manner. The talk will cover recent progress in Brønsted acid-catalyzed asymmetric hydrofunctionalization of unbiased alkenes.²⁻⁴ Additionally, we will discuss our recent work utilizing automated systems and machine learning for optimizing catalysts and conditions.⁵

IDPi-catalyzed asymmetric hydrofunctionalizations:



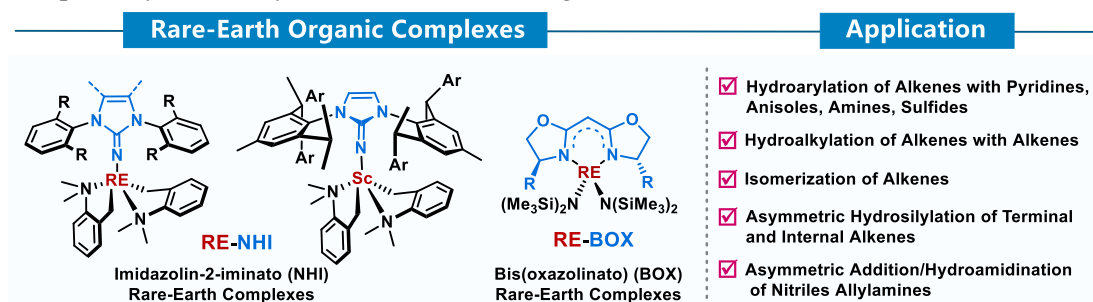
1) J. L. Kennemur, R. Maji, B. List, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 14649. 2) N. Tsuji, J. L. Kennemur, T. Buyck, S. Lee, S. Prévost, P. S. J. Kaib, D. Bykov, C. Farès, B. List, *Science* **2018**, *359*, 1501. 3) P. Zhang, N. Tsuji, J. Ouyang, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 675. 4) R. Maji S. Ghosh, O. Grossmann, P. Zhang, M. Leutzsch, N. Tsuji, B. List *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8788. 5) N. Tsuji, P. Sidorov, C. Zhu, Y. Nagata, T. Gimadiev, A. Varnek, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218659.

Rare-Earth Catalyzed Hydrofunctionalization of Alkenes

(Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China) ○Shiyu Wang, Chenhao Zhu, Dawei Li, Da Li, Xiaoming Feng, Shunxi Dong*

Keywords: Asymmetric Catalysis; Rare Earth; Alkene; Hydrofunctionalization; C–H Activation

The rare earth (RE) ions exhibit distinct characteristics such as strong Lewis acidity, regular changes in radius, adjustable coordination numbers, and non-compliance with the 18-electron rule. These properties enable them not only to be used as highly efficient Lewis acid catalysts in a series of organic reactions^{1a} but also to serve as unique catalysts for important transformations such as C–H functionalization, hydrogenation, and olefin polymerization^{1b–e}, promoting the development of highly efficient and selective synthesis. Among them, auxiliary ligands significantly influence the stability and catalytic performance of rare earth organic complexes, and the development of efficient auxiliary ligands is the core and key in the field of rare earth metal catalysis. Recently, our research group synthesized and characterized a series of novel imidazolin-2-imine-based rare earth alkyl complexes, successfully applying them to a set of hydrofunctionalization reactions of alkenes [2a–b]. In addition, we developed a chiral bisoxazolinato-rare earth amido catalyst system, successfully applying it to the asymmetric hydrosilylation of internal olefins^{2c} and the addition/hydroamidation reaction of allylamines and nitriles^{2d}. The methodologies developed above provide concise and efficient new pathways for the synthesis of functional organic molecules.



1) For selected reviews, see: (a) Feng, X. M.; Wang, Z.; Liu, X. H. Chiral Lewis Acid Rare-Earth Metal Complexes in Enantioselective Catalysis. In: Chiral Lewis Acids. Topics in Organometallic Chemistry, Mikami, K. Ed.; Springer: Cham, 2017; Vol. 62, p 147. (b) Roesky, P. *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements*. Berlin: Springer-Verlag, 2010. Vol. 137. (c) Nishiura, M.; Guo, F.; Hou, Z. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209. (d) Sun, Q.; Xu, X.; Xu, X. *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202201083. (e) Cong, X.; Huang, L.; Hou, Z. *Tetrahedron* **2023**, *135*, 133323.

2) (a) Li, D. W.; Ning, L. C.; Luo, Q. L.; Wang, S. Y.; Feng, X. M.; Dong, S. X. *Sci. China Chem.* **2023**, *66*, 1804. (b) Wang, S. Y.; Zhu, C. H.; Ning, L. C.; Li, D. W.; Feng, X. M.; Dong, S. X. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3132. (c) Zhu, C. H.; Zhou, Y. Q.; Yang, J.; Feng, X. M.; Dong, S. X. *Org. Chem. Front.* **2023**, *10*, 1263. (d) Zhu, C. H.; Zhou, Y. Q.; Zhang, J.; Li, J. F.; Wang, F.; Feng, X. M.; Dong, S. X. Submitted.

Old dogs, New tricks: New Horizons in Group-1 Metal Chemistry and Applications in Sustainable Synthesis

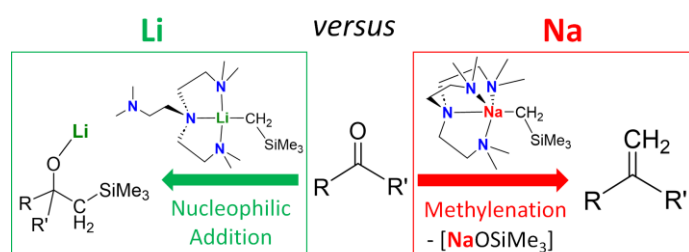
(¹Chemistry - School of Natural and Environmental Sciences, Newcastle University, UK.)

○Erli Lu,¹ Nathan Davison,¹

Keywords: Alkali Metal; Organosodium; Olefination; Electride; Reduction

Despite their long history, ubiquitous natural presence (e.g., NaCl) and widespread applications in synthetic chemistry (e.g., ⁿBuLi), our understanding of alkali metal chemistry is far from well-developed. Herein, we are reporting new frontiers in this field:

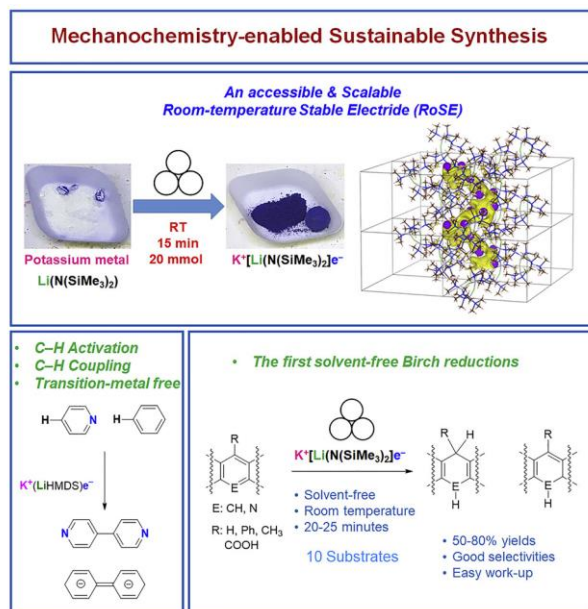
(1) Li vs Na: Distinct Organosodium Reactivity in C=O Bond Olefination



A paradigm in organo-alkali metal chemistry is that the metal identity underpins their reaction rate (fast or slow), but plays less important roles in determining their reactivity

pattern. Our recent work changed the paradigm by reporting the first “sodium-only” reactivity: C=O methylenation.¹ Follow-up works from the Lu Group expanded the olefination methodology,² and mapped out the metal identity-ligand relationship.

(2) Room-temperature Stable Electride (RoSE) in Solvent-free Organic Synthesis



Traditional chemical reductants, such as Li/Na-NH₃(liquid), suffer from sustainability disadvantages and high cost. And, after all, almost all the reductions have to be conducted in bulk organic solvents. Recently, the Lu Group reported a new concept reductant RoSE, which unlocked the first solvent-free Birch reduction and mild benzene coupling.² Moreover, using the RoSE as a gateway, the Lu group proved the concept of selectively reduction of alkali metal cations, unlocked the route to zero-valent alkali metal chemistry.³

1) N. Davison et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6562. 2) N. Davison et al., *Chem* **2023**, *9*, 576. 3) N. Davison et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 17007.

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウム—錯体化学・有機金属化学ディビジョン—

📅 2024年3月19日(火) 9:15 ~ 11:40 📍 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-2am] アジア国際シンポジウム—錯体化学・有機金属化学ディビジョン—

座長、シンポジウム関係者：橋本 久子、松田 亮太郎、正岡 重行、西林 仁昭、大木 靖弘、中島 裕美子、二瓶 雅之、嵯越 恒

9:15 ~ 9:20

開会挨拶

🎤 英語 🎤 Invited Lecture

9:20 ~ 9:40

[A1423-2am-01]

協働金属触媒による有機合成

○仙波 一彦¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

🎤 英語 🎤 Invited Lecture

9:40 ~ 10:00

[A1423-2am-02]

Photocatalytic CO₂ Reduction Using Mononuclear Metal Complexes as Self-photosensitized Catalysts○Jieun Jung¹ (1. Graduate School of Science, Nagoya University)

🎤 英語 🎤 Invited Lecture

10:00 ~ 10:20

[A1423-2am-03]

水からの水素生成を超高速駆動するコバルトNHC錯体触媒に関する研究

○山内 幸正¹ (1. 九大)

10:20 ~ 10:30

休憩

🎤 英語 🎤 Asia Special Lecture

10:30 ~ 10:50

[A1423-2am-04]

金属キレート部位の環状多量体の超分子化学

○中村 貴志¹ (1. 筑波大)

🎤 英語 🎤 Invited Lecture

10:50 ~ 11:10

[A1423-2am-05]

N-ヘテロサイクリックカルベン配位子修飾による遷移金属添加セリア系複合酸化物の触媒活性誘起

○邨次 智¹ (1. 名古屋大学)

🎤 英語 🎤 Keynote Lecture

11:10 ~ 11:40

[A1423-2am-06]

Exploring the Influence of Structure and Chemical Properties in Metal-Organic Framework for Photocatalysis

○Sareeya Bureekaew¹、Ladawan Pukdeejorhor¹、Kanyaporn Adpakpang¹、Yollada Inchongkol¹、Taya Saothayanun¹ (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

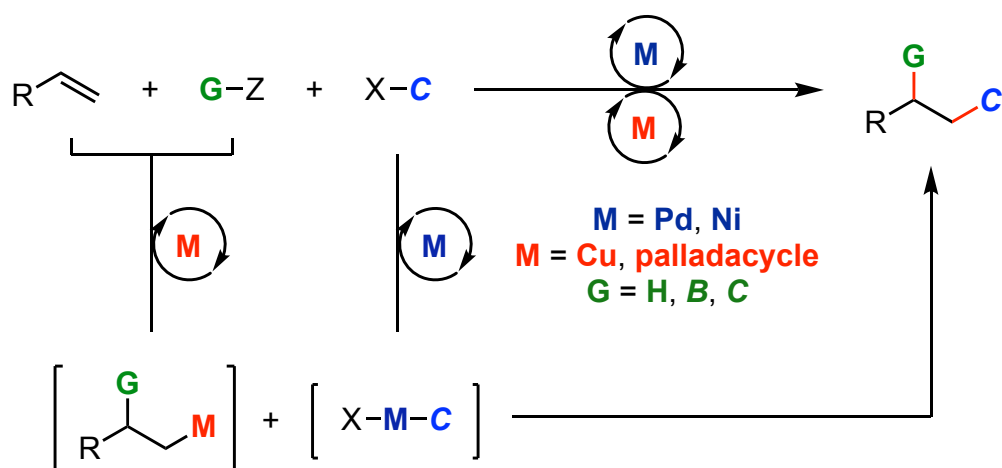
Organic Synthesis by Cooperative Metal Catalysis

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Kazuhiko Semba

Keywords: Cooperative Catalysis, Transition-Metal Catalyst, Synthetic Organic Chemistry

Csp³-enriched molecules are increasing their importance in drug discovery due to their target specificity.¹ Cross-coupling reactions with alkylmetal reagents enable rapid access to Csp³-enriched molecules in a modular fashion.² Typically, these reactions require pre-synthesized alkylmetal reagents. However, common alkylmetals such as alkylmagnesium, alkylzinc, and trialkylboron reagents are sensitive toward moisture and O₂, leading to laborious operations in handling them. In contrast to the typical method, a method based on catalytically generated alkylmetals from alkenes offers several advantages: 1) Laborious operation for the reactive alkylmetals is not required. 2) Stable and abundant alkenes serve as alkylmetal surrogates. 3) Decorated alkylmetals, which are rarely used under the typical cross-coupling conditions, can be utilized.

Our group has contributed to developing the cross-coupling with alkenes by taking advantage of cooperative transition-metal catalysis (Scheme 1).³ In this line, we have successfully developed hydroarylation, carboboration, dicarbofunctionalization of alkenes that are unattainable by single metal catalysis. In this presentation, we will share recent progress on the cross-coupling with alkenes as alkylmetal surrogates by cooperative transition-metal catalysis.



1) F. Lovering, *Med. Chem. Commun.* **2013**, 4, 515.

2) R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1417.

3) K. Semba, Y. Nakao, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2017**, 75, 1133.

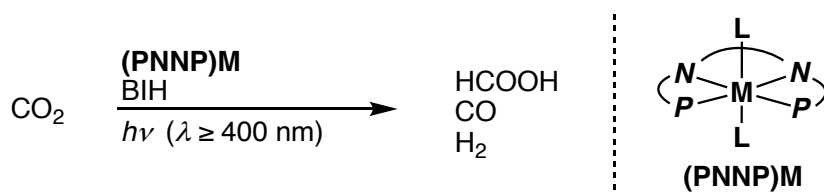
Photocatalytic CO₂ Reduction Using Mononuclear Metal Complexes as Self-photosensitized Catalysts

(¹Graduate School of Science, Nagoya University) ○Jieun Jung¹

Keywords: Molecular Complexes; Carbon Dioxide; Photoreduction; Laser Flash Photolysis; Mechanism

Photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂) is recognized as an important research area owing to problems related to the depletion of fossil fuels and environmental problems. Typical examples of CO₂ photoreduction by transition metal complexes were achieved by a combination of a photosensitizer (PS) and a catalyst (Cat). On the other hand, development of self-photosensitized metal complexes acting as both PS and Cat is advantageous in terms of lowering the activation energy of the catalytic reaction and controlling its selectivity. However, the development of robust homogeneous photocatalysts has remained challenging, as most exhibit low turnover numbers (TONs).

Herein, I introduce structurally robust tetradentate PNNP-type metal complexes, (PNNP)M (M = Ir, Ru, and Os), as efficient homogeneous self-photosensitized catalysts for photocatalytic CO₂ reduction. The (PNNP)Ir and (PNNP)Ru complexes^{1,2} are able to reduce CO₂ to mainly formic acid (HCOOH) and carbon dioxide (CO) under photoirradiation ($\lambda \geq 400$ nm) in the presence of a sacrificial electron donor, giving the products continuously for over 1 week. Especially, (PNNP)Ir complex furnished HCOOH with 87% selectivity together with CO to achieve the highest TON of > 10400. Meanwhile, (PNNP)Os complex acts as a panchromatic self-photosensitized catalyst for CO₂ reduction that allows the use of a broader range of visible light. CO₂ photoreduction proceeded under irradiation with blue ($\lambda_0 = 405$ nm), green ($\lambda_0 = 525$ nm), or red ($\lambda_0 = 630$ nm) light to give CO with >90% selectivity. It is worth noting here that the major product changed from HCOOH to CO upon replacing the metal center coordinated to the PNNP-type ligand from Ir (group 9, 5d) to the adjacent element Os (group 8, 5d).



1) a) K. Kamada, J. Jung*, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukuzumi, S. Saito*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10261. b) K. Kamada, J. Jung*, Y. Kametani, T. Wakabayashi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. H. Bae, M. Muraki, M. Naruto, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saito*, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 9218.

2) K. Kamada, H. Okuwa, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung*, S. Saito*, *Synlett* **2022**, 33, 1137.

Co-NHC Catalysts Promoting Hydrogen Evolution from Water with High Turnover Number and Frequency

(Kyushu University) ○Kosei Yamauchi

Keywords: Artificial Photosynthesis; Alkaline Hydrogen Evolution; N-heterocyclic Carbene Cobalt Complexes; Turnover Frequency; Turnover Number

Artificial photosynthesis based on splitting water into H_2 and O_2 with solar energy has attracted recent years. In order to realize overall water-splitting reaction ($2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) on the basis of molecular systems, it is crucial to ensure sufficient driving force for both H_2 and O_2 evolution reactions (HER and OER). We have previously studied on molecular photosystems in which HER is driven by oxidative quenching of $[\text{Ru}^*(\text{bpy})_3]^{2+}$, but the reaction rates and turnover numbers were relatively low when **Co-NHC1** and other molecular catalysts were employed [1,2]. On the other hand, the reductive quenching of $[\text{Ru}^*(\text{bpy})_3]^{2+}$ [3,4] provides large driving force for HER but insufficient driving force for OER in the acidic to neutral pH range. In this study, we focus on a new strategy to maintain the driving force for both HER and OER by carrying out the reductive quenching process of $[\text{Ru}^*(\text{bpy})_3]^{2+}$ under highly alkaline conditions.

A large amount of H_2 (turnover number = 40000 at pH = 12.8) evolved when using a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /ascorbate photochemical system in the presence of a newly synthesized new Co-NHC catalyst for HER even under highly alkaline conditions (Figure 1). Furthermore, it was found that the new catalyst is more durable than **Co-NHC1**. More interestingly, as the pH is increased, sustained evolution of H_2 takes place in larger amounts (pH < 12.8).

On the other hand, the turnover frequency (TOF) of **Co-NHC1** has been also determined by conducting the electrochemical studies. Importantly, the TOF in the aqueous phosphate buffer solution (pH = 7) was estimated as tens of million s^{-1} , which will be also discussed in the presentation.

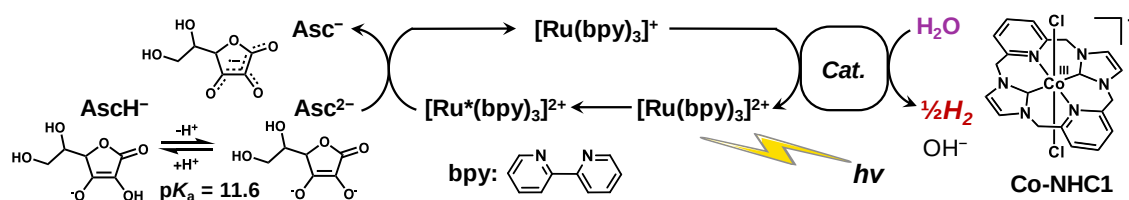


Figure 1. Photochemical hydrogen evolution from alkaline water.

- [1] Kawano, K.; Yamauchi, K.*; Sakai, K.*, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9872-9875.
- [2] Yatsuzuka, K.; Yamauchi, K.*; Kawano, K.; Ozawa, H.*; Sakai, K.*, *Sustainable Energy Fuels* **2021**, 5, 740-749.
- [3] Zhang, X.; Yamauchi, K.; Sakai, K.*, *ACS Catal.* **2021**, 11, 10436-10449.
- [4] Sueyoshi F.; Zhang, X.; Yamauchi, K.; Sakai, K.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202217807.

Supramolecular Chemistry of Macrocyclic Oligomers of Metal Chelating Units

(Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba) ○Takashi Nakamura

Keywords: Supramolecular Chemistry; Macrocycles; Coordination Bonds; Molecular Recognition; Dynamic Covalent Bonds

Macrocyclic oligomers of metal chelating units serve as unique ligands to synthesize multinuclear complexes that assemble coordination sites in the cavity (**Fig. 1a**).¹⁻⁴⁾ Such metallomacrocycles can realize precise molecular binding by utilizing multi-point coordination and rigidity of the metal complex units. Desymmetrization of macrocycles is another approach to create functional molecules, because they can employ their unsymmetrically arranged interaction moieties (**Fig. 1b**).^{1-3,5)}

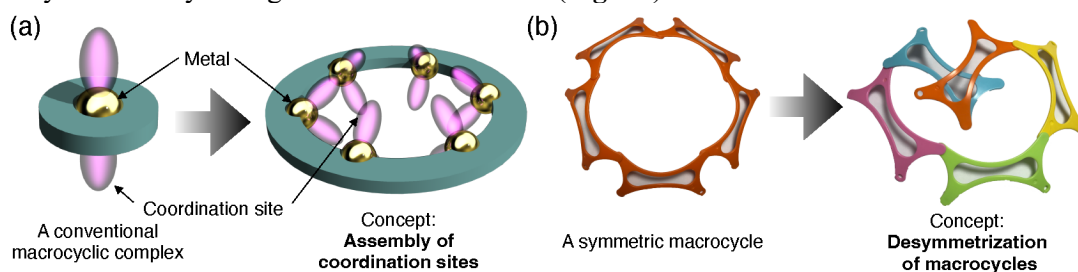


Figure 1. (a) Assembly of coordination sites. (b) Desymmetrization of macrocycles.

Pyridylmethylene-aminophenol (pap) hexamer and its Pd complexes as a metallohost^{2d)}

We have developed multinuclear complexes of hexapap, macrocyclic ligands with six pyridylmethylene-aminophenol (pap) units.²⁾ A hexanuclear Pd^{II} complex of hexapap [1Pd₆L₆](OTf)₆ (L: exchangeable ligand) has six inward coordination sites. Because of the planarity of one monomeric [Pd(pap)L] unit, [1Pd₆L₆](OTf)₆ can take two conformations. One is an *Alternate* conformation, in which six coordination sites of pap alternatively point to *Up-Down-Up-Down-Up-Down*. The other is a *Twisted* conformation, in which the coordination sites direct *Up-Middle-Down-Up-Middle-Down* (**Fig. 2**).

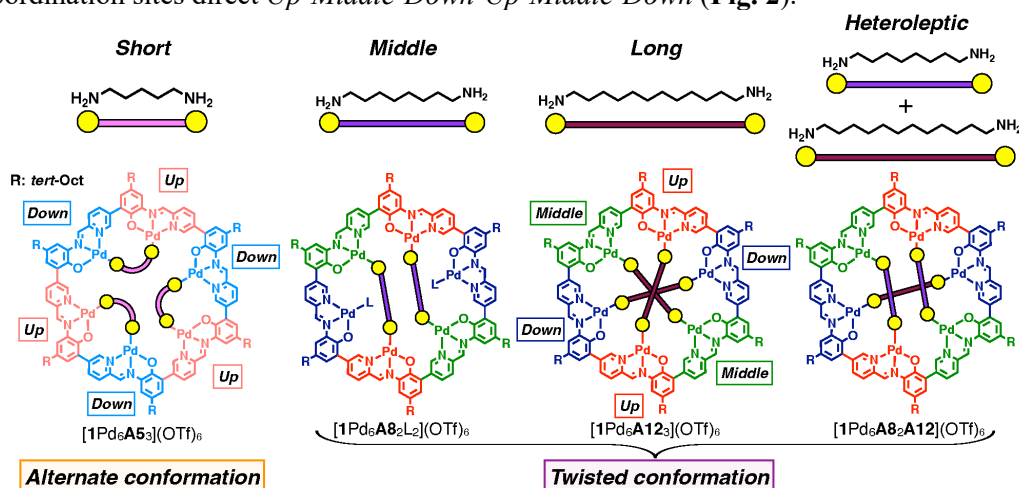


Figure 2. Site-selective ligand bridging of [1Pd₆L₆](OTf)₆ and its conformational regulation.

It was found that α,ω -diaminoalkanes $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (**An**) bridged the inner coordination sites of $[\text{1Pd}_6\text{L}_6](\text{OTf})_6$ in different binding modes according to the number of methylene groups (n). **A4–A7** linked adjacent pap units to form $[\text{1Pd}_6\text{An}_3](\text{OTf})_6$ ($n = 4–7$) with *Alternate* conformation. **A8** connected 2 next pap units to yield $[\text{1Pd}_6\text{A8}_2\text{L}_2](\text{OTf})_6$ with *Twisted* conformation. **A12** connected diagonal Pd centers to result in $[\text{1Pd}_6\text{A12}_3](\text{OTf})_6$, again with *Twisted* conformation. Furthermore, in the case of **A8:A12** = 2:1, heteroleptic bridging was achieved to give $[\text{1Pd}_6\text{A8}_2\text{A12}](\text{OTf})_6$ (**Fig. 2**).

Pyridylbenzoxazole (pbo) trimer and its unsymmetric conversion³⁾

Synthesis of macrocycles with unsymmetric frameworks often suffers from multi-step reactions and low yields to sequentially connect different units. The use of dynamic covalent bonds is usually not effective for the synthesis of an unsymmetric macrocycle as a single product. We have achieved a high-yield 3-step synthesis of an unsymmetric macrocycle composed only of irreversible bonds (**Fig. 3**).

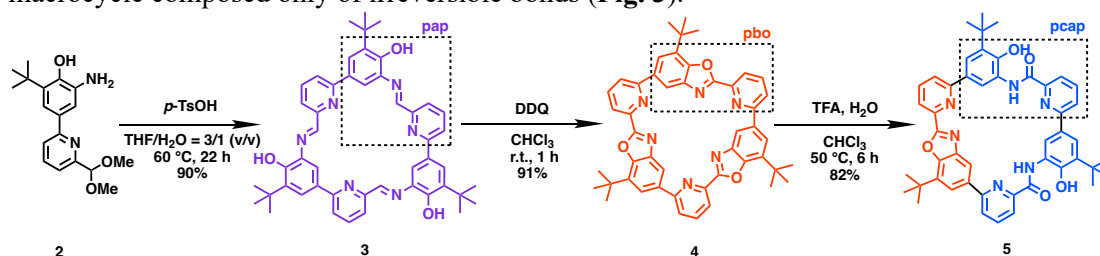


Figure 3. Synthesis of pcap-pbo mixed macrocycle **5** utilizing dynamic covalent bond

The three steps are comprised of macrocyclization, oxidation, and unsymmetric conversion. The first step is the macrocyclic oligomerization of the bifunctional monomer **2**, which has *o*-aminophenol and 2-formylpyridine subunits, utilizing imine bonds formation to yield the pap macrocycle **3**. The second step is the oxidation of the pap units of **3** to benzoxazole (pbo) units to yield the macrocycle **4** composed only of irreversible bonds. The last step is the unsymmetric conversion, that is, the selective addition reaction of water to only two of three pbo units of **3** to convert them into pyridylcarboxamidephenol (pcap) units, to obtain the unsymmetric macrocyclic ligand **5**. Moreover, the unsymmetric macrocycle **5** forms an interesting 2:1 complex with Zn^{II} , which holds the metal ion like a pearl in bivalve shells (**Fig. 4**).

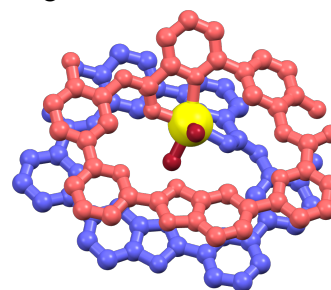


Figure 4. Structure of $[\text{5}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ determined by X-ray crystallography

- 1) T. Nakamura, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1822. (*Highlight Review*)
- 2) a) T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 129. b) A. Nagai, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2421. c) T. Nakamura, R. Y. Feng, T. Nabeshima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 308. d) T. Nakamura, S. Watanabe, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 12886.
- 3) Y. Hokimoto, T. Nakamura, *Chem. Commun.* DOI: 10.1039/D3CC06216C
- 4) a) T. Nakamura, Y. Kawashima, E. Nishibori, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7863. b) T. Nakamura, S. Tsukuda, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 6462.
- 5) a) T. Nakamura, S. Yonemura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 3872. b) S. Yonemura, T. Nakamura, T. Nabeshima, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 493. c) T. Nakamura, S. Yonemura, S. Akatsuka, T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 3080.

Triggering Catalytic Activity by the Decoration of N-Heterocyclic Carbenes on Transition Metal Incorporated Cerium Oxides

(¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University)

○Satoshi Muratsugu¹

Keywords: Mixed Metal Oxide; NHC Ligand; Rhodium; Ceria; 1,4-Arylation

Cerium dioxide (CeO_2) is a class of metal oxides with a redox property of Ce ions (Ce^{4+} - Ce^{3+}); however, it is still difficult to achieve reversible redox performances with the reduction of Ce^{4+} below 373 K. The incorporation of additional transition metal ions to CeO_2 is one of the promising methods not only to reduce the redox reaction temperature of CeO_2 , but also to generate/construct unique metal structures (ex. very small metal nanoclusters) directly on the surface of CeO_2 , and the combination of additional metal ions are important.

We prepared a ceria-based oxide incorporated with Cr and a trace amount of Rh ions (denoted as $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_2$), and achieved reversible redox activity at low temperature below 373 K, together with the formation of very small Rh nanoclusters on its surface.¹ The surface structures and redox mechanisms of $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_2$ were fully characterized by *in situ* spectroscopic techniques; the formed very small Rh nanoclusters facilitated the reduction of Cr and surface Ce species at the very close temperature.¹

Attachment of N-heterocyclic carbene (NHC) ligands to Rh nanoclusters prepared by the H_2 reduction of $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_2$ (denoted as $r\text{-Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_2$) newly emerged catalytic activity for 1,4-arylation of α,β -unsaturated ketones, which did not appear without NHC attachment (**Figure 1**).² Surface characterization clarified the existence of the interaction between NHC and Rh nanoclusters, which played a key role for this catalytic activity emergence. DFT calculations suggested the possible origin of this catalytic activity emergence; the coordination of NHC on the Rh nanocluster would switch the adsorption site of aryl group from arylboronic acid, facilitating the C-C bond formation.²

1) S. Ikemoto, et al., *Phys. Chem., Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20868-20877. 2) S. Ikemoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1497-1504.

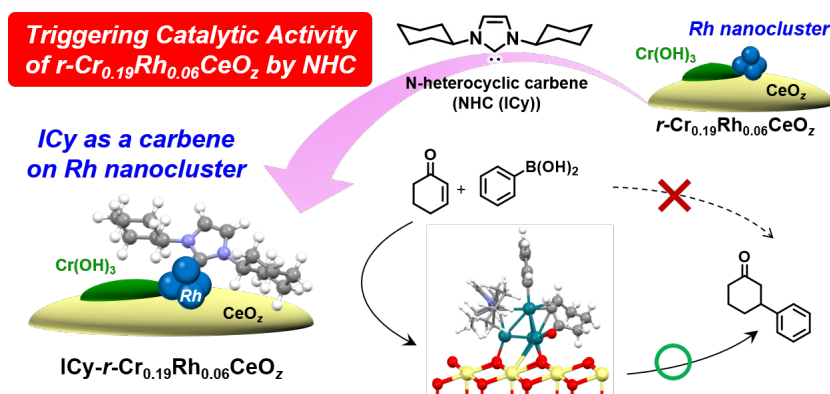


Figure 1. A schematic image of the attachment of a NHC ligand on $r\text{-Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_2$ and the emergence of catalytic 1,4-arylation.²

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 📍 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-2pm] アジア国際シンポジウムー有機化学ディビジョン/環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジーディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：石原 一彰、大嶋 孝志

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:00 ~ 13:30

[A1422-2pm-01]

キラルビスホスフィンオキシドのLewis/Brønsted塩基協奏触媒作用を利用したエナンチオ選択的プロモ環化反応

○山下 賢二¹ (1. 静岡県大薬)

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

13:30 ~ 14:00

[A1422-2pm-02]

Anion-encapsulating sodium alkoxide clusters (X@RONa): structure and function as multi-functional Lewis acid catalysts

○Zhi Li¹ (1. ShanghaiTech University)

14:00 ~ 14:20

休憩

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

14:20 ~ 14:50

[A1422-2pm-03]

計算科学主導によるジフルオロカルベンを用いるフルオロアルキル化反応の開発

○林 裕樹^{1,2} (1. 北大WPI-ICReDD、2. 北大JST-ERATO)

◆ 英語 ◆ Asia Special Lecture

14:50 ~ 15:30

[A1422-2pm-04]

Asymmetric Carbene-Transfer Reactions Catalyzed by Low Coordination State Rhodium(I)

○Ming-Hua Xu¹ (1. Southern University of Science and Technology, China)

15:30 ~ 15:40

閉会挨拶

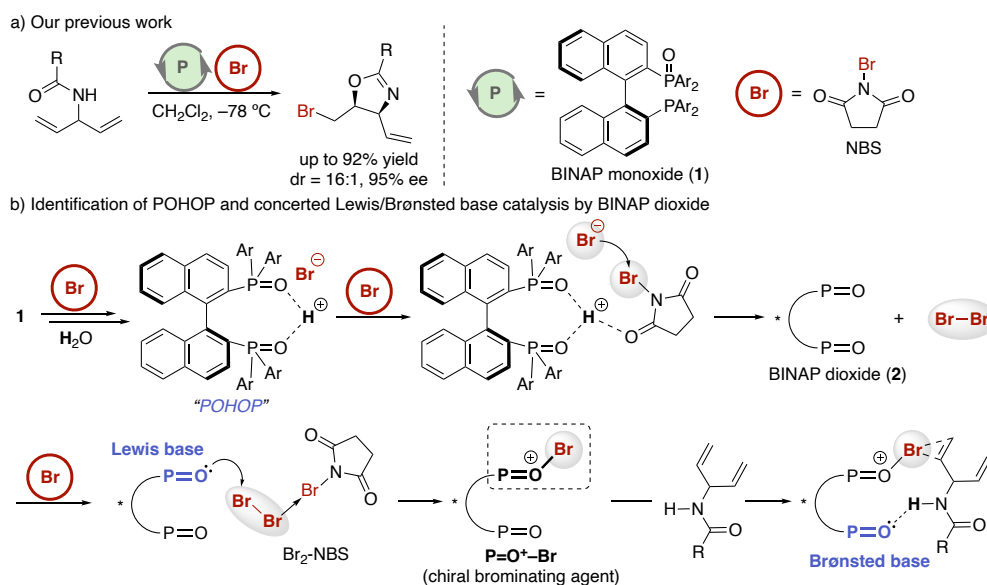
Enantioselective Bromocyclization Reactions Enabled by Lewis/Brønsted Base Concerted Catalysis of Chiral Bisphosphine Oxide

(1. School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka) ○Kenji Yamashita¹

Keywords: Organocatalyst; Halogenation; Asymmetric Reaction; Lewis Base; Brønsted Base

Electrophilic halo-functionalizations of carbon–carbon unsaturated bonds are one of the most synthetically attractive transformations that allow for simultaneous incorporation of two heteroatom functionalities across these unsaturated bonds. In this context, we recently reported the desymmetrization of bisallylic amides via an enantioselective bromocyclization using (*S*)-BINAP monoxide (**1**) (Scheme 1a).¹ However, the catalytic role of **1** has remained elusive. Then, the catalytic mechanism of the above reaction was examined in detail by several control experiments, X-ray analysis, NMR studies, and CryoSpray MS analysis. **1** was transformed to a key catalyst precursor, proton-bridged bisphosphine oxide complex “POHOP” (Scheme 1b). The thus-formed POHOP further reacts with *N*-bromosuccinimide (NBS) to afford BINAP dioxide (**2**) and molecular bromine (Br₂) simultaneously. While the resulting Br₂ is activated by NBS through halogen bonding interaction to form a more reactive brominating reagent (Br₂–NBS),² **2** serves as a bifunctional catalyst, acting as both a Lewis base that reacts with Br₂–NBS to form a chiral brominating agent (P=O⁺–Br), and also as a Brønsted base for activating the substrate.³

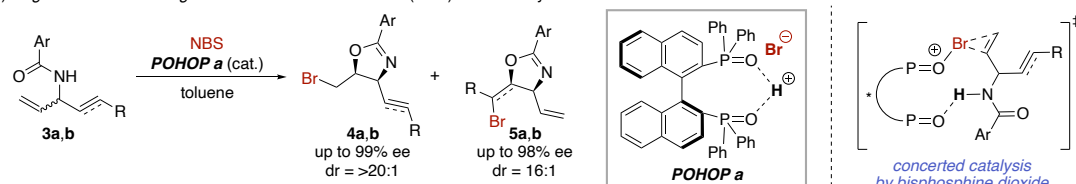
Scheme 1. Bifunctional Catalysis of Chiral Bisphosphine Oxide



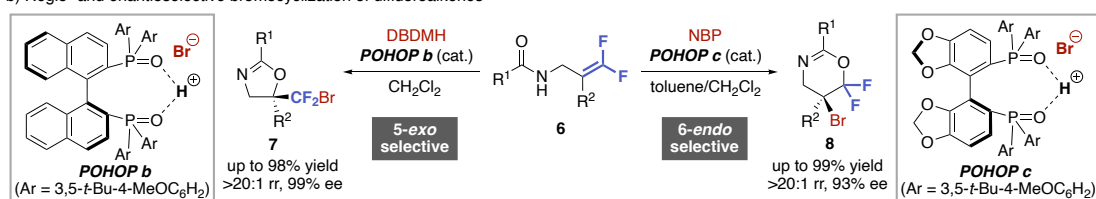
This novel catalysis of the chiral bisphosphine oxide was applicable to various highly challenging asymmetric bromocyclization reactions. For example, we have successfully developed *regiodivergent* parallel kinetic resolution (PKR) of racemic allylic amides **3a** via bromocyclization (Scheme 2a).³ When **3a** having two different alkenes was employed as a substrate, **3a** was transformed into two distinct cyclization products (**4a** and **5a**) in a highly stereoselective manner via concurrent resolution processes. The catalysis could also promote *chemodivergent* PKR of racemic ene-yne **3b** to provide the corresponding products (**4b** and **5b**), regardless of the electronic difference between alkene and alkyne. To our knowledge, these are the first examples of *regio*- and *chemodivergent* PKRs via halocyclization. Furthermore, *regio*- and *enantioselective* bromocyclizations of difluoroalkenes **6**⁴ were also demonstrated (Scheme 2b).⁵ Owing to the extremely high electrophilicity of $\text{P}=\text{O}^+-\text{Br}^-$ species, the cyclization of less reactive **6** proceeded smoothly even at low temperature. A particularly noteworthy feature is that *regio*- and *enantioselectivity* were greatly influenced by the solvent, the catalyst structure, and the brominating reagent. Consequently, both the 5-*exo* and 6-*endo* selective bromocyclizations became feasible, providing the corresponding oxazolines **7** or oxazines **8** bearing a tetrasubstituted difluoromethylated stereocenter in high yield with excellent *enantioselectivity*. Moreover, a gram-scale synthesis of chiral oxazoline **7** was also achieved with as little as 1 mol% of the catalyst, highlighting the synthetic utility of our protocol.

Scheme 2. Enantioselective Bromocyclizations Using POHOP as a Catalyst Precursor

a) *Regio*- and *chemodivergent* Parallel Kinetic Resolution (PKR) via bromocyclization



b) *Regio*- and *enantioselective* bromocyclization of difluoroalkenes



1) Y. Nagao, T. Hisanaga, H. Egami, Y. Kawato, Y. Hamashima, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16758. 2) T. Horibe, Y. Tsuji, K. Ishihara, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4888. 3) K. Yamashita, R. Hirokawa, M. Ichikawa, T. Hisanaga, Y. Nagao, R. Takita, K. Watanabe, Y. Kawato, Y. Hamashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3913. 4) E. Miller, S. Kim, K. Gibson, S. J. Derrick, D. F. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8946. 5) a) R. Hirokawa, Y. Nakahara, S. Uchida, K. Yamashita, Y. Hamashima, *Chem. Asian. J.* **2023**, *18*, e202300141. b) Y. Nakahara, R. Hirokawa, S. Uchida, K. Yamashita, Y. Hamashima, *Synlett* **2023**, *34*, 2476.

Anion-encapsulating sodium alkoxide clusters ($X@RONa$): structure and function as multi-functional Lewis acid catalysts

(¹*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University*) ○Zhi Li¹

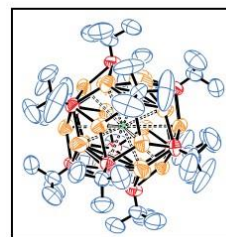
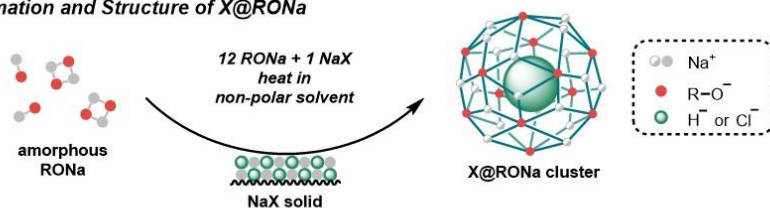
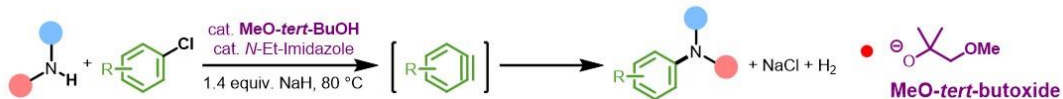
Keywords: sodium alkoxide clusters; benzyne; aryl amines; polyprenylquinones; Lewis acid catalysis

Sodium salts are able to aggregate into various types of polymeric or molecular substances depending on anions. We discovered that sodium *tert*-butoxide formed thermodynamically favored dodecameric anion-encapsulating molecular clusters ($NaOt-Bu$)₁₂NaX, or $X@t-BuONa$, where X is the encapsulated anion. The synthesis could be as simple as heating NaOt-Bu and fine powder of NaCl together in a non-polar solvent. The structures of these substances were studied by X-ray crystallography and NMR. Unlike their well-known oligomeric clusters or amorphous ionic polymers, its structure consists of 12 alkoxide anions located at vertices of an icosahedron, a halide or other anion at the center, and 13 sodium cations dynamically distributed at 13 of the 20 faces.

The multi-level composition of these clusters allowed us to design clusters by changing the *tert*-butoxide to other alkoxide ligand RO as $X@RONa$, thus enabling their catalytic activities. The RO ligand, encapsulated X, and substrates coordinated to Na were all Lewis basic ligands that interacting with the cluster as well as each other, thus we consider the $X@RONa$ as a new type of Lewis acid catalyst. The catalytic activity will be illustrated in the following two cases.

First, $X@RONa$ was able to promote transition-metal-free polyprenylation of quinones through redox chain mechanism we discovered earlier.¹ Many biologically important polyprenylquinones were synthesized from corresponding parent quinone and polyprenyl halide as precursors and NaH as base in one step and high yield.

Second, $X@RONa$ was applied in catalytic transition-metal-free C-N bond formation. Aryl amines are usually synthesized from transition metal-catalyzed cross coupling or C-H activations from aryl halides, triflates, or arenes. Although these methods are effective, the costs of precursors, reagents and catalysts are often too high for them to be applied in large scale synthesis. We recently discovered that $X@RONa$ was capable of catalytically promoting benzyne formation from simple aryl chlorides, as well as the subsequent arylation of amines. From very simple and cheap aryl chlorides, alkyl amines and NaH, aryl amines can be easily synthesized in large scale. This is also a very rare case of large-scale application of benzyne.

Formation and Structure of $X@RONa$  **$X@RONa$ -Catalyzed Redox Chain Polyprenylation of Quinones** **$X@RONa$ -Catalyzed Arylamine Synthesis through Benzyne**

1) X.-L. Xu, Z. Li *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8196.

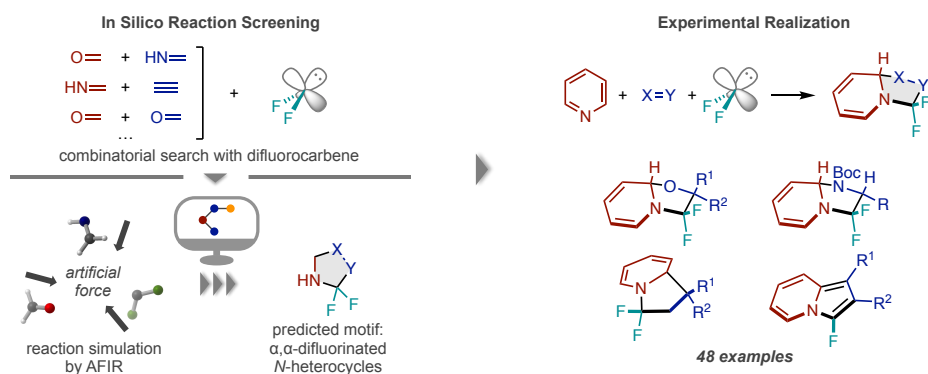
Computation-based Strategy for the Development of Fluoroalkylation Reactions with Difluorocarbene

(WPI-ICReDD, Hokkaido University & JST-ERATO) ○Hiroki Hayashi

Keywords: Quantum Chemical Calculations; Reaction Development; Fluoroalkylation; Difluorocarbene; Dearomatization

Quantum chemical calculations have been an indispensable tool in synthetic methodology development. The progress of computational methods as well as computer technology has enabled the systematic exploration of reaction pathways, and their current primary role is to gain the mechanistic insight into established reactions. In this context, our group has developed an artificial force induced reaction (AFIR) method, an automated reaction path search algorithm that can explore the possible reaction pathways from single input structure. This method can create reaction path networks comprising computationally estimated reaction intermediates and products without any prior knowledge of organic transformations, showcasing its ability to predict even unknown chemical processes.¹

Here, we report a strategy that leverages computational reaction simulations for the development of three-component reactions with difluorocarbene using the AFIR method. Difluorocarbene, an electrophilic carbene species useful not only for incorporating the difluoromethylene unit into organic molecules but also in the calculations due to its relatively small character, is used for *in silico* combinatorial reaction screening with two unsaturated compounds containing C=O, C=N, C=C, or C≡C bonds. These simulations suggested that the less explored three-component cycloaddition of methanimine, difluorocarbene, and the other unsaturated component would proceed preferentially to furnish α,α -difluorinated *N*-heterocyclic skeletons. Based on the computational results, we realized the identified reaction mode experimentally, leading to a diverse dearomative cycloaddition of pyridines with difluorocarbene and a series of unsaturated compounds (aldehydes, ketones, imines, alkenes, and alkynes).²



1) H. Hayashi, S. Maeda, T. Mita *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11601.

2) H. Hayashi, H. Katsuyama, H. Takano, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Mita *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 804.

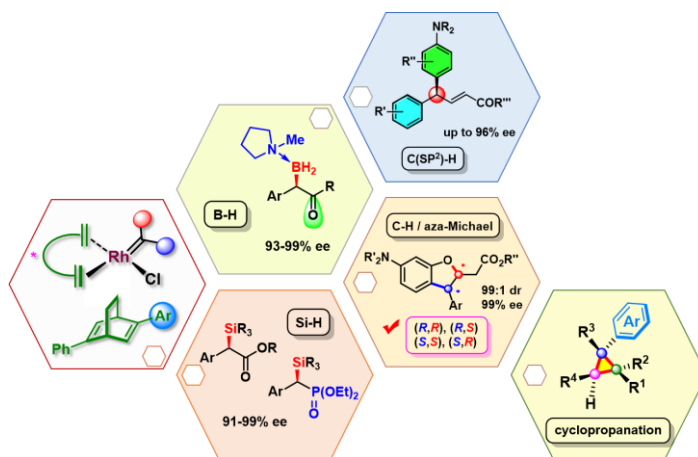
Asymmetric Carbene-Transfer Reactions Catalyzed by Low Coordination State Rhodium(I)

Ming-Hua Xu

Shenzhen Grubbs Institute and Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

Keywords: Asymmetric Catalysis; Carbene-Transfer; Rhodium(I); Chiral Diene; Carbene Insertion

Transition metal-catalyzed asymmetric carbene insertion reactions have been recognized as one of the most powerful methods for the construction of C-C or C-heteroatom bonds. In recent years, our group has been interested in Rh(I)-carbene chemistry, and achieved the first asymmetric metal-carbene insertion into B-H and Si-H bonds using Rh(I)/C₁-symmetric diene complexes as catalysts.¹ With the established Rh(I)-carbene chemistry, we also discovered that C-H insertion reaction of styryldiazoacetates with aniline derivatives could be achieved in a highly region- and enantio-selective manner.² Moreover, the rhodium(I)/chiral diene catalytic system also enables efficient asymmetric Rh(I)-carbene-directed S-H, C(sp³)-H, N-H, O-H insertions, as well as intramolecular cyclopropanations.³ In this presentation, these results together with some new achievements will be described.



1) a) Chen, X. Zhang, W.-Y. Qi, B. Xu, M.-H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5268; b) D. Chen, D.-X. Zhu, M.-H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1498. 2) a) D.-X. Zhu, H. Xia, J.-G. Liu, L.W. Chung, M.-H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2608; b) D.-X. Zhu, J.-G. Liu, M.-H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8583; c) Wang, T.-Y.; Chen, X.-X.; Zhu, D.-X.; Chung, L. W.; Xu, M.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202207008. 3) Zhang, J.; Xu, W.; Xu, M.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202216799.

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウム—高分子ディビジョン—

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 会場 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-2pm] アジア国際シンポジウム—高分子ディビジョン—

座長、シンポジウム関係者：佐藤 敏文、三浦 佳子、杉安 和憲、杉原 伸治、前田 勝浩、網代 広治

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

13:05 ~ 13:30

[A1423-2pm-01]

One-handed Helical Polymers: From Controlled Synthesis to Chiral Functions

○Zong-Quan Wu¹ (1. Jilin University)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:30 ~ 13:45

[A1423-2pm-02]

一方向巻きラセン構造を有する欠陥のないラダーポリマーの合成と応用

○井改 知幸^{1,2} (1. 名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻、2. JSTさきがけ)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:45 ~ 14:00

[A1423-2pm-03]

アルケニルボロン酸エステルの重合化学：重合後の側鎖置換を鍵とした連鎖重合における制約の打破

○西川 剛¹ (1. 京大院工)

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

14:00 ~ 14:25

[A1423-2pm-04]

Development of Organic Thermoelectric Materials and Devices

○Cheng-Liang Liu¹ (1. Natl. Taiwan Univ.)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

14:25 ~ 14:40

[A1423-2pm-05]

二面性ポリマー：合成と物性およびその応用

○石割 文崇^{1,2} (1. 大阪大学大学院、2. JSTさきがけ)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

14:40 ~ 14:55

[A1423-2pm-06]

標的生体分子との相互作用制御に向けた星型高分子の精密設計

○長尾 匡憲¹ (1. 九州大学)

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

14:55 ~ 15:20

[A1423-2pm-07]

Dynamics of Associative Polymers

○Quan Chen¹ (1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

15:20 ~ 15:35

[A1423-2pm-08]

オリゴ糖を基盤としたバイオベース高分子の設計

○磯野 拓也¹ (1. 北海道大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

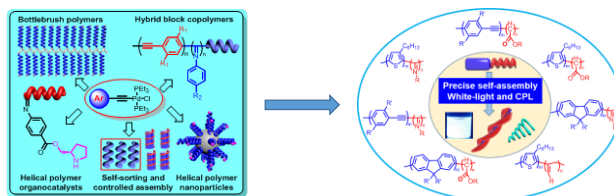
One-handed Helical Polymers: From Controlled Synthesis to Chiral Functions

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University) ○Zong-Quan Wu

Keywords: Living Polymerization; Chirality; Self-assembly; Asymmetric Catalysis; Circularly Polarized Light

Inspired by the exquisite helical structures and functions of biological polymers, e.g., α -helix of proteins and double-helix of DNA, artificial helical polymers have attracted significant research attention. Helical polymers can exhibit optical activity solely owing to the excess of one-handed helix. Precise syntheses of helical polymers involve not only the control over the chain length and dispersity, but also the helicity of the backbone. To solve these challenges, we have developed a series of chiral catalysts, which initiate the living polymerizations of various achiral monomers such as isocyanides, allenes, and diazoacetates, lead to the formation of one-handed helices with defined helicity, controlled molecular weights, and narrow dispersity.^{1,2}

Through modification on the catalysts and monomers, a variety of topological helical polymers have been successfully realized, including hybrid block copolymers, bottlebrush polymers, core- or shell cross-linked polymer, and cyclic helical polymers as well. Owing to the chirality of helices, these polymers have showed broad applications in chiral recognition and resolution, chiral drug delivery, and asymmetric catalysis.^{3,4} Incorporating helical polymers onto semiconducting π -conjugated polymers could control the self-assembly process, resulting in well-defined single-handed supramolecular helical architectures with tunable optical properties, such as white-light emission and circular polarized luminescence CPL).^{5,6} The one-handed helical polymer have been utilized in asymmetric catalysis by incorporating catalytic moieties onto the pendant of helical polymers. Such helix-based chiral catalysts show high activity and enantioselectivity with combined advantages of homogeneous catalysts and heterogeneous process.⁷



1) N. Liu, L. Zhou, Z.-Q. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 3953. 2) N. Liu, R.-T. Gao, Z.-Q. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2023**, 56, 2954. 3) L. Zhou, X.-H. Xu, Z.-Q. Jiang, L. Xu, B.-F. Chu, N. Liu, Z.-Q. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 806. 4) J.-H. Chu, X.-H. Xu, S.-M. Kang, N. Liu, Z.-Q. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17773. 5) Y.-X. Li, L. Xu, S.-M. Kang, L. Zhou, N. Liu, Z.-Q. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 7174. 6) L. Xu, C. Wang, Y.-X. Li, X.-H. Xu, L. Zhou, N. Liu, Z.-Q. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 16675. 7) Z.-Q. Wu, X. Song, Y.-X. Li, L. Zhou, Y.-Y. Zhu, Z. Chen, N. Liu, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 566.

Defect-Free Ladder Polymers with a One-Handed Helical Geometry: Synthesis and Application

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO) ○Tomoyuki Ikai,^{1,2}

Keywords: Chirality; Ladder polymers; Helical polymers; Secondary structures; π -Extension

Advances and modifications in a practical synthetic methodology expand the repertoire of molecules and polymers accessible to chemists and would lead to dramatic innovations in the materials science.

Ladder polymers are ladder-shaped macromolecules, in which the adjacent cyclic monomer units are linked by two or more chemical bonds, and their conformational freedom is severely restricted by the ladder framework, resulting in their shape-persistent nature and thermal/mechanical stability.^{1,2} Structurally well-defined ladder polymers without undesired branching structures and/or imperfect ladder structures remain challenging synthetic targets for organic and polymer chemists. Recently, we have succeeded in the defect-free synthesis of a series of ladder polymers with a rigid helical geometry, namely, helical ladder polymers,³⁻⁷ and the optically-pure single and multiple helicenes^{8,9} and their analogues¹⁰ using acid-promoted intramolecular alkyne benzannulations¹¹ with or without combining chromatographic enantioseparations. In this presentation, we will introduce the design and synthesis of such chiral ladder architectures along with their chiral functions, particularly in relation to circularly polarized luminescence and chiral recognition.

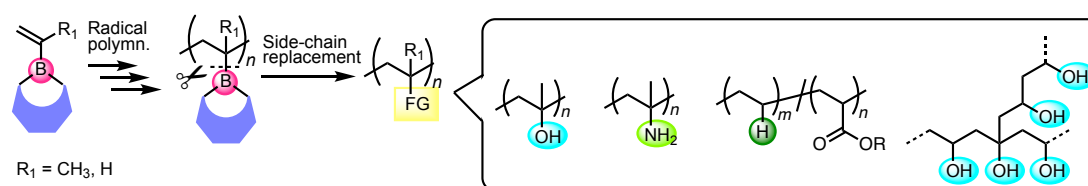
1) J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503. 2) Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 14101. 3) T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4696. 4) W. Zheng, T. Ikai, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 11294. 5) W. Zheng, K. Oki, R. Saha, Y. Hijikata, E. Yashima, T. Ikai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218297. 6) T. Ikai, S. Miyoshi, K. Oki, R. Saha, Y. Hijikata, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301962. 7) T. Ikai, A. Tanaka, T. Shiotani, K. Oki, E. Yashima, *Org. Mater.* **2023**, *5*, 184. 8) T. Ikai, S. Yamakawa, N. Suzuki, E. Yashima, *Chem. - Asian J.* **2021**, *16*, 769. 9) T. Ikai, K. Oki, S. Yamakawa, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301836. 10) W. Zheng, T. Ikai, K. Oki, E. Yashima, *Nat. Sci.* **2022**, *2*, e20210047. 11) M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895.

Alkenyl Boronates as a New Class of Vinyl Monomers for Tackling the Synthetic Limitations through Side-Chain Replacement in Polymer Reaction

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Tsuyoshi Nishikawa

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

Chain-growth polymerization abilities of vinyl monomers are dependent on the element attaching to vinyl group. Therefore, there are numerous limitations in conventional vinyl polymer synthesis. If we find out novel vinyl monomers bearing replaceable side chains for introduction of various element on the main chain in polymer reaction through side chain replacement, it will enable breakthrough in conventional polymer synthesis toward flexible polymer design according to our wills. Boron is promising as the candidate of replaceable side chain with considering the emerging development of organic synthesis through carbon-boron bond transformation. Herein, radical (co)polymerization ability of alkenyl Boronates was discovered, and transformations of carbon-boron bond on the resulting polymers were performed for synthesis of conventionally inaccessible polymers through introduction of various element on the polymer backbone [1-8]. The vacant p-orbital of boron is the key to high radical (co)polymerization ability of boron monomers; moderate stabilization of chain growth radical by boron was essential for efficient chain growth reaction with suppressing side reactions. The introduction of various element (oxygen, nitrogen, proton) was possible through carbon-boron bond cleavage for synthesis of various polymers such as poly(α -methyl vinyl alcohol), poly(α -methyl vinyl amine), enthylene-acrylate copolymer, and branched poly(vinyl alcohol)s.



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

Development of Organic Thermoelectric Materials and Devices

(¹*Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University,* ²*Advanced Research Center for Green Materials Science and Technology, National Taiwan University*) ○Cheng-Liang Liu^{1,2}

Keywords: Thermoelectric; organic electronics; doping; composites; conjugated polymers

Organic thermoelectric materials can directly transform the waste heat into electrical power without causing any pollution, but their development is limited due to poor performance, especially low conductivity. In my talk, we outline the design strategies which aim to develop high-performing organic semiconductors and their materials in organic thermoelectrics. A series of solution-processed organic semiconducting molecules are reported. These results indicate that these materials can be modulated through successive changes in conjugation length/side chain substituent length and molecular interaction based on a combination of molecular design and solution-processing techniques. Doping organic semiconductors, conjugated polymer composites, and gels with ionic salt or redox couples are used to achieve enhanced thermoelectric performance. Flexible/wearable thermoelectric generator based on these materials will be demonstrated.

1) C.-H. Tsai, S.-H. Tung, J.-M. Lin, C.-L. Liu, *J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*, 24890. 2) Y.-C. Hsiao, L.-C. Lee, Y.-T. Lin, S.-H. Hong, K.-C. Wang, S.-H. Tung, C.-L. Liu, *Mater. Energy Today*, **2023**, *37*, 101383. 3) Q.-B. Zheng, Y.-C. Lin, Y.-T. Lin, Y. Chang, W.-N. Wu, J.-M. Lin, S.-H. Tung, W.-C. Chen, C.-L. Liu, *Chem. Eng. J.*, **2023**, *472*, 145121. 4) W.-N. Wu, K. Sato, J.-H. Fu, Y.-T. Chan, J.-M. Lin, S.-H. Tung, T. Higashihara, C.-L. Liu, *J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*, 17091. 5) P.-S. Lin, S. Inagaki, J.-H. Liu, M.-C. Chen, T. Higashihara, C.-L. Liu, *Chem. Eng. J.*, **2023**, *458*, 141366.

Bifacial Polymers: From Concept to Synthesis, Property and Applications

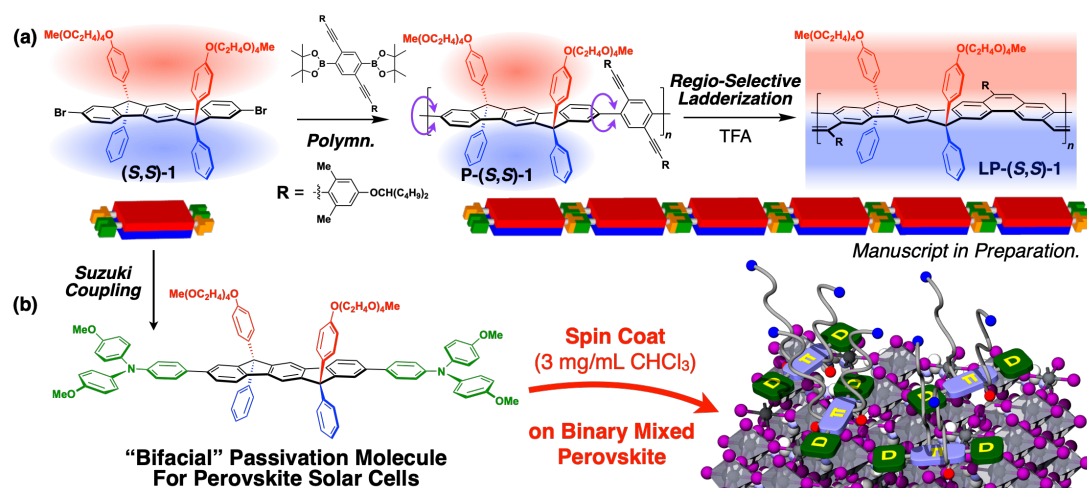
(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²JST-PRESTO)

○Fumitaka Ishiwari^{1,2}

Keywords: Ladder Polymer, Chiral, Self-Assembly, Perovskite Solar Cell, Circular Polarized Luminescence

Ladder polymer is an interesting class of polymer having two bonds in their main chains. As an interesting structural feature, the ladder polymers possess the “face” along the main chain due to the two bonds over the entire mainchain. To develop ladder polymers with new structural concept, focusing on the “face” of the ladder polymers, in this work, we designed “bifacial” fully conjugated ladder polymers that have contrasting moieties on each face, which might exhibit particular self-assembling and electronic properties in solution and solid state.

To synthesize the bifacial ladder polymers, we synthesized and polymerized an enantiopure bifacial C_2 -chiral indenofluorene monomer (Fig. a) with a regioregular ladder-polymerization technique developed by Ikai and Yashima^[1]. Enantiopure monomer (*S,S*)-**1** was polymerized with acetylene-appended diboronic ester to give the corresponding polymer P-(*S,S*)-**1**. Then, this precursor polymers were regioselectively cyclized by trifluoroacetic acid^[1] to afford the target bifacial fully conjugated ladder polymer LP-(*S,S*)-**1** (Fig. a). Furthermore, as an interesting application of bifacial structure, we developed bifacial donor- π -donor passivation molecule (Fig. b) for organic–inorganic lead halide perovskite solar cells (PSCs), and achieved the enhancement of power conversion efficiency and device lifetime.^[2] In the presentation, we will detail the synthesis and characterization of the bifacial ladder polymers, their self-assembling and electronic properties, and further scopes for bifacial polymers.



1) T. Ikai, E. Yashima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 11294. 2) F. Ishiwari, A. Saeki *et. al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 6708.

Precise Design of Star Polymers for Controlling the Interactions with the Target Biomolecules

(¹Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○Masanori Nagao¹

Keywords: Synthetic polymers, Star polymers, Controlled polymerization, Molecular recognition.

In living systems, biomacromolecules play an important role as one of the components in organized molecular systems. One of the goals of polymer science is to produce functional nanomaterials that are comparable with biomacromolecules such as DNA and proteins. The functions of these biomacromolecules are based on their well-defined polymer structures. The homogeneous and predictable molecular structures of DNA and peptides enabled to

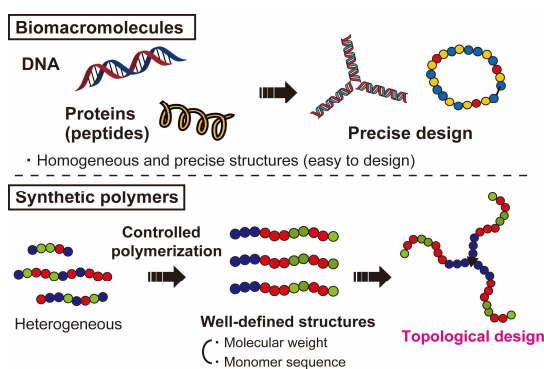


Figure 1. Comparison of biomacromolecules and synthetic polymers.

form synthetic nanostructures (Figure 1). However, in contrast to the biomacromolecules, the structures of synthetic polymers are heterogeneous in terms of their molecular weight, monomer sequence. Recently, controlled polymerization techniques including living radical polymerization have provided synthetic polymers with well-defined structures.¹ Herein, we demonstrate the design of synthetic polymers using the living radical polymerization to control their biological function (biomolecular recognition). The target biomolecule is hemagglutinin (HA) of the influenza virus, which binds to carbohydrates on cell surfaces through the three binding pockets on their surfaces. To realize multivalent interaction with HA, a tri-arm star polymer with the optimal structure was designed.

Prior to the synthesis of the star polymers, the degree of polymerization (DP) required to achieve multivalent binding to the three pockets of HA was estimated using classical

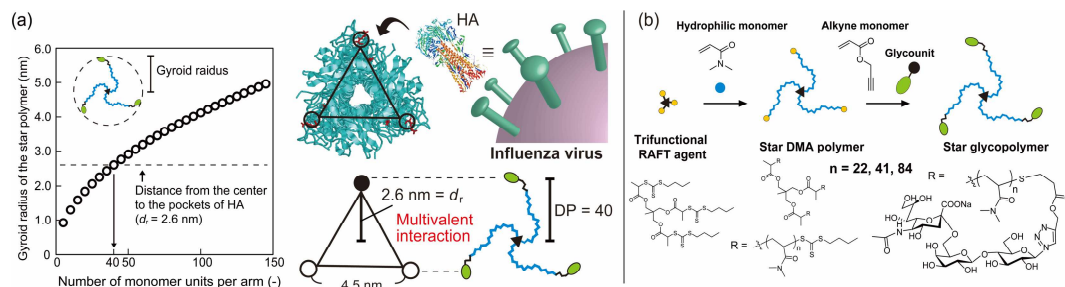


Figure 2. (a) Illustration of hemagglutinin and the designed star polymer. (b) Schematic illustration of the synthesis of star polymers by RAFT polymerization and functional modification onto the polymer terminals.

theoretical polymer models. The three binding pockets of HA are located at the vertices of the triangle formed on the HA surface (Figure 2). The distance from the center of the triangle to the pocket (d_r) is 2.6 nm. The relationship between the number of monomer units of the polymer arm and the gyroid radius is shown in Figure 2a. The theoretical prediction suggested that a star polymer with a DP of 40 would have a comparable gyroid radius to the arrangement of pockets on the HA surface.

The star polymer was designed with 6'-sialyllactose (6'-SALac) at the terminals of the polymer arms. The hydrophilic star polymer with trivalent arms was synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of DMA with a trifunctional RAFT agent (the polymer is abbreviated to **SD** below). The DP of the **SD** polymer was calculated to be 41 from the ^1H NMR measurement (**SD**₄₁). As control samples, **SD** polymers with different DP (**SD**₂₂ and **SD**₈₄) were synthesized. The terminal trithiocarbonate groups of the **SD** polymers were converted to alkyne groups in a one-pot procedure. 6'-SALac azide was conjugated to the alkyne terminals of the polymer arms (**SD**_n**G**). To evaluate the precision of the molecular design of the glycopolymers, their hydrodynamic radii (R_h) in phosphate buffer saline solution were measured using dynamic light scattering. The R_h of the star glycopolymers were 2.0, 2.8, and 3.9 nm for **SD**₂₂**G**, **SD**₄₁**G** and **SD**₈₄**G**, respectively (Figure 3a). The R_h of the synthesized glycopolymers increased with the DP of the polymer arms, and the R_h of **SD**₄₁**G** was close to the distance from the center of the triangle to the CRD of HA ($d_r = 2.6$ nm) as expected in the Gaussian model calculated before the synthesis. The interaction of the star polymer with the influenza virus was evaluated by the hemagglutination inhibition test (Figure 3b). As anticipated, the star polymer with optimal length of polymer arms (the degree of polymerization = 41) showed the strongest interaction with the virus among the synthesized polymers, demonstrating that precise design of synthetic polymers enables to control the biological function.

Reference: (1) J.-F. Lutz et al., *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16024.

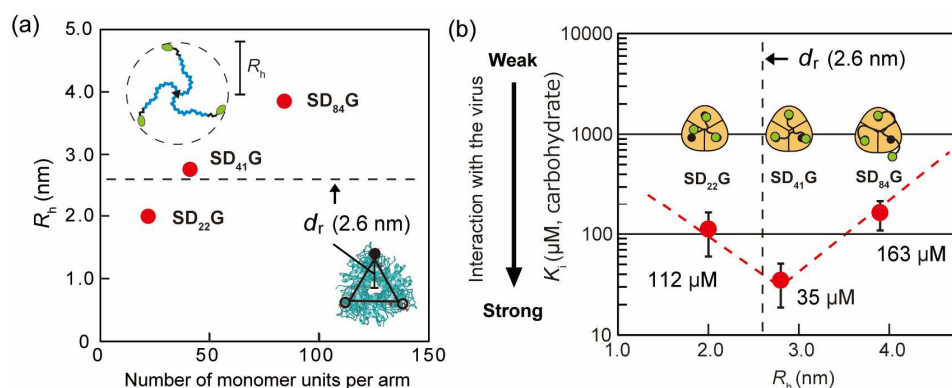


Figure 3. (a) Hydrodynamic radius (R_h) of star glycopolymers with different numbers of monomer units per polymer arm. (b) K_i against hydrodynamic radius (R_h).

Linear and Nonlinear Dynamics of Reversible Polymer Networks

(State Key Lab of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences) ○Quan Chen, Shilong Wu, Xiao Cao, Jian Tang and Shuang Liu

Keywords: Reversible Polymer networks; Linear viscoelasticity; Nonlinear rheology

Reversible polymer networks are networks formed by both chemically and physically reversible bonds, which can be broken and reformed within observable time scales, granting these polymers the ability to recover their original state. Over the past two decades, there has been significant progress in comprehensively understanding the dynamics of these networks.

In this presentation, we will overview the recent developments in interpreting the rheology of reversible polymer networks. Our discussion will encompass the behavior of these networks under both small and large deformations. Initially, we will explore the linear viscoelastic properties under small strain or slow flow conditions, which reflect the dynamics of the reversible networks when they are close to equilibrium. The influence of various factors on linear viscoelasticity, such as the concentration, strength, and distribution of binding sites, as well as the polarity and topological structure of the polymer chains, will be detailed. Special attention will be given to the sol-to-gel phase transition and the viscoelastic properties across different regimes of this transition.

Moving on to more extreme conditions, we will delve into the structural changes that reversible networks undergo, including the orientation, stretching, fragmentation, and reformation, when subjected to intense shear and elongational flows, and how these changes manifest in the material's nonlinear stress responses. We will highlight the mechanisms underlying the brittle-to-ductile transition.

1) S. Wu, Q. Chen *Macromolecules* **2022**, 55, 697. 2) H. Yang, S. Wu, H. Chen, Z. Zhang, Q. Chen, *Scientia Sinica Chimica*. **2023**, 53, 580.

Bio-based polymer design based on oligosaccharide

(¹*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Takuya Isono¹

Keywords: bio-based polymers, polysaccharides, block copolymers, elastomers

Polysaccharides and their derivatives have long been utilized as thermoplastics and fibers. However, despite the long history of utilizing polysaccharides in commodity polymers, their range of applications has been limited due to their intrinsically hard and rigid properties. Here, we report that the integration of a rubbery hydrophobic polymer and oligo/polysaccharide hard segments into a block copolymer (BCP) can create a novel bio-based elastomer, in which the microphase-separated carbohydrate hard domains act as a physical cross-link for the rubbery chains.

A series of “hard-*b*-soft-*b*-hard” BCPs consisting of maltooligosaccharides (maltose, maltotriose, maltotetraose, and maltohexaose; A block) and poly(δ -decanolactone) (PDL; B block), with ABA-, A₂BA₂-, A₃BA₃-, A(BA)₂-, and A₂(BA)₂-type architectures, were synthesized by combining living ring-opening polymerization and Cu-catalyzed azido-alkyne click reaction.¹ To understand the correlation between the BCP molecular structure and material properties, the BCPs were designed to have comparable molecular weights (around 12 kg mol⁻¹) and total numbers of glucose units (12 units). Morphological analysis revealed the formation of well-ordered body-centered-cubic sphere and hexagonally close-packed cylinder (HEX) morphologies depending on the branched architecture (interdomain distance 9.7–14.4 nm). While the PDL homopolymer is a viscous liquid due to its low *T*_g and amorphous nature, all BCPs exhibited elastomeric properties, confirming that the oligosaccharide blocks acted as the hard domains to cross-link the rubbery PDL chains. Tensile testing revealed that the mechanical properties of the BCPs were mainly determined by the microphase-separated structure and less affected by the length of each oligosaccharide chain. The HEX-forming A₂BA₂- and A₃BA₃-type BCPs exhibited Young's moduli of ~6 MPa, which is comparable to well-known styrene-based thermoplastic elastomers.

To avoid possible competition with food supply, we are recently trying to replace the amylose-derived maltooligosaccharide block by inedible cellulose-derived oligosaccharides. By applying the above-established molecular design, we have designed and synthesized the ABA-type triblock copolymers with acetyl cellooligosaccharide blocks.^{2,3} Interestingly, the acetyl cellooligosaccharide-based BCPs outperformed its maltooligosaccharide counterparts in the mechanical properties.

These results demonstrate that oligosaccharides are a sustainable alternative to the petroleum-derived synthetic hard segments (e.g., polystyrene).

1) Isono, T. et al., *Macromolecules* **2020**, 53, 5408. 2) Katsuhara, S. et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 9779. 3) Katsuhara, S. et al., *Carbohydr. Polym.* **2023**, 316, 120976.

シンポジウム | アジア国際シンポジウム：アジア国際シンポジウムー有機結晶ディビジョンー

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 📍 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-2pm] アジア国際シンポジウムー有機結晶ディビジョンー

座長、シンポジウム関係者：久木 一朗、小島 誠也、小門 憲太

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

13:00 ~ 13:30

[A1424-2pm-01]

Flux Synthesis and Separation Application of Porous Organic Materials

○Zhenjie Zhang¹ (1. Nankai University)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:30 ~ 13:50

[A1424-2pm-02]

有機分子結晶におけるフォトメカニカル効果と光化学反応速度論

○北川 大地¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

13:50 ~ 14:10

[A1424-2pm-03]

曲面およびバタフライ型分子が可能にする特異な集合構造と機能

○焼山 佑美^{1,2} (1. 阪大、2. 阪大ICS-OTRI)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 英語 ◆ Keynote Lecture

14:20 ~ 14:50

[A1424-2pm-04]

Ultra-fast supercritically-solvothermal polymerization for large-sized single-crystalline covalent organic frameworks

○Dacheng Wei¹ (1. Fudan University)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

14:50 ~ 15:10

[A1424-2pm-05]

柔軟性分子結晶のフォトニクス

○林 正太郎¹ (1. 高知工科大学)

◆ 英語 ◆ Invited Lecture

15:10 ~ 15:30

[A1424-2pm-06]

有機結晶によるメカノクロミック発光の合理的な制御に向けて

○伊藤 傑^{1,2} (1. 横浜国大、2. JSTさきがけ)

15:30 ~ 15:40

閉会挨拶

Flux Synthesis and Separation Application of Porous Organic Materials

Zhenjie Zhang¹ (1. Nankai University)

Keywords: covalent organic framework , Flux synthesis, Separation

The synthesis strategy of porous organic materials especially covalent organic frameworks (COFs) mainly employs the solvothermal method which usually results in unscalable powders and environmental pollution that seriously limits their practical applications. We created a new synthesis method based on a green and melt-fluxing synthesis strategy without needing any organic solvent. The generality of melt-fluxing synthesis approaches has been applied in the preparation of various types of COFs, including olefin-linked, imide-linked, Schiff-based COFs on both gram and kilogram scales, and self-shaped neutral COF foams.

Photomechanical effect and photochemical reaction kinetics in organic molecular crystals

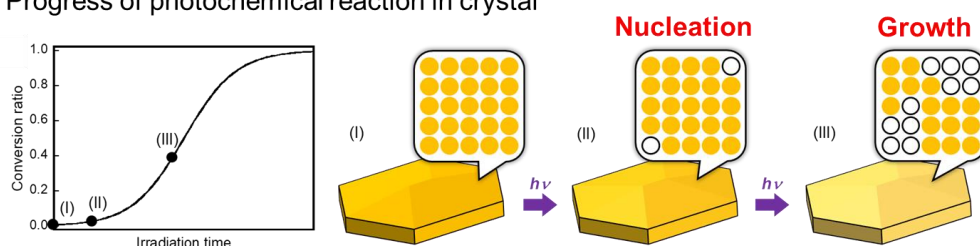
(¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Daichi Kitagawa¹

Keywords: Organic molecular crystals; Photomechanical response; Photochemical reaction kinetics

Photomechanical materials that directly convert light energy to mechanical energy have been attracting much attention for application to photoactuators.¹ Liquid crystalline polymers and molecular crystals incorporating photoresponsive molecules are known as typical photomechanical materials. Especially, molecular crystals have shown superior actuator performance such as fast response speeds, high energy densities, and photon-to-work conversion efficiencies.²⁻⁴ Therefore, photomechanical molecular crystals are promising candidates for future actuators used in the real world.

Photomechanical molecular crystals can exhibit a various light induced motions (bending, twisting, coiling, peeling, and hopping) that are driven by a wide range of photochemical reactions, including cis-trans isomerizations, ring opening closing isomerizations, linkage isomerizations, and [2+2] and [4+4] photodimerizations.⁵ In most cases, their photomechanical responses have been interpreted by a static method using the unit cell dimension changes revealed by X-ray crystallographic analyses for crystals before and after photochemical reactions. Therefore, it has been difficult to elucidate the dynamic nature of photomechanical responses. In this paper, we introduce our recent research on photomechanical molecular crystals, focusing on the kinetics of photochemical reactions within the crystal.⁶⁻⁸

Progress of photochemical reaction in crystal



1) T. J. White, *Photomechanical Materials, Composites, and Systems: Wireless Transduction of Light into Work*, John Wiley & Sons, 2017. 2) P. Naumov *et al.*, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12440. 3) M. Morimoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14172. 4) J. M. Halabi *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2021**, 118, e2020604118. 5) W. M. Awad *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 3098. 6) K. Morimoto, D. Kitagawa *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203291. 7) K. Morimoto, D. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202114089. 8) K. Morimoto, D. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212290.

Bowl and Butterfly-like Shape Effects on the Formations and the Properties of Molecular Crystals

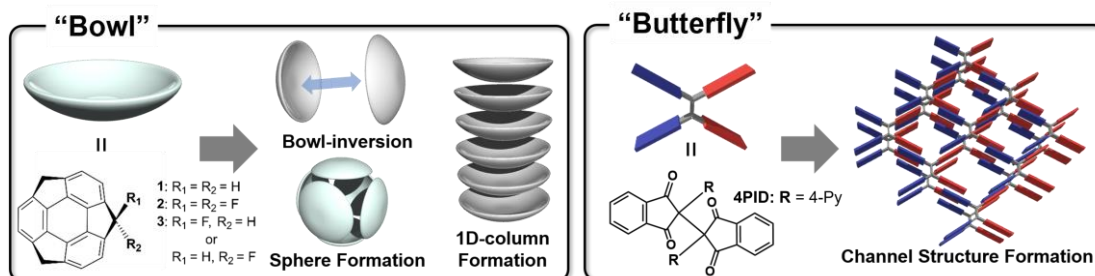
(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka University) ○ Yumi Yakiyama^{1,2}

Keywords: Sumanene; Indanedione; Crystal engineering; Dielectric property; 1D-channel structure

It is quite obvious that the molecular structure largely affects its aggregated structure as well as the resulting physical properties. Especially, some specific structural motifs generate characteristic packing patterns, which cannot be reached by the simple chemical functionalization. In this context, we focused on two types of non-planar molecular shapes, namely, bowl and butterfly-like structures, which possess clear structural features, showing 1D-column formation and 1D-channel construction, respectively, as the main building units of the functional molecular crystals (Figure). Here we show our recent works using bowl shaped sumanene derivative¹ and butterfly-shaped indanedione dimers² as well as their structural and physical properties.

“Bowl” shape molecule: Sumanene

Sumanene (**1**) is one of the representative buckybowls and is known to show unique properties such as bowl inversion behaviour derived from its unique bowl shape.¹ Especially **1** affords unidirectionally arraigned π -stacking columns in the solid state.² We focused on the possible in-plane motion of **1** in this 1D-stacking column structure and to confirm that we investigated the series of fluorinatedsumanenes via their dielectric properties. The representative one, difluorosumanene (**2**) possesses two fluorine atoms on the same benzylic carbon of pristine sumanene to have a large dipole moment along the in-plane direction. Thermal analyses, variable temperature X-ray diffraction and IR measurements indicated the presence of in-plane motion of **2** although no clear phase transition caused by the bowl flipping was involved.^{3a} This thermal property of **2** realized an anisotropic dielectric response with a Debye-type dielectric relaxation in the single crystalline state. This dielectric property was further arranged by making solid solutions with pristine **1** and **2**.^{3b}



Meanwhile, mono-substituted molecule, monofluorosumanene **3**, exhibited bowl inversion in the solution state, to be a diastereomeric mixture of the outer (*exo*)- and the inner (*endo*)-side F-substituted derivatives. The population ratio of the two conformers of monofluorinated derivatives in single crystals drastically changed depending on the crystallization solvents and the resulting *exo/endo* ratio emerged the significant change in the dielectric properties of the crystalline powder.⁴

“Butterfly” shape molecule: Indanedione dimers

4-pyridylindanedione dimer (**4PID**) is a distorted X-shape, in other words, “butterfly”-like molecule and affords high quality single crystals possessing 1D-channel structure with ca. 5 Å × 7 Å window size under the presence of less-polar solvent such as hexane as well as a tightly-packed structure by the recrystallization with polar solvent selectively. These two structures are interconvertible via guest molecule removal/insertion with keeping crystallinity.⁵ The former 1D-channel structure was utilized for the incorporation of various kinds of molecules, such as chain, branched alkanes, simple aromatic compounds, etc. One useful example is the recognition of *p*-xylene from the xylene mixture which can be arranged by the number of N atoms in the hetero ring. This 1D-channel also worked as the space for emergence of unique physical properties such as second harmonic generation (SHG).

1. H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
2. H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580.
3. (a) M. Li, X. Chen, Y. Yakiyama, J. Wu, T. Akutagawa, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 8950; (b) M. Li, J.-Y. Wu, K. Sambe, Y. Yakiyama, T. Akutagawa, T. Kajitani, T. Fukushima, K. Matsuda, H. Sakurai, *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6*, 1752.
4. Y. Yakiyama, M. Li, D. Zhou, T. Abe, C. Sato, K. Sambe, T. Akutagawa, T. Matsumura, N. Matubayasi, H. Sakurai, *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-dt8kb
5. (a) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 2690; (b) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9687.

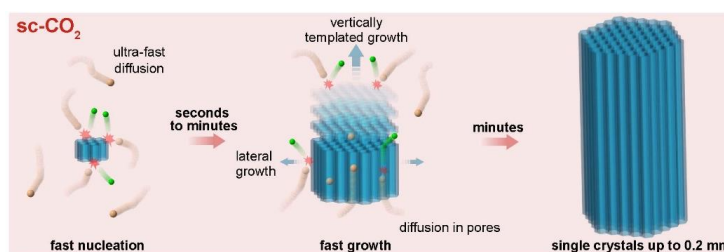
Ultra-fast supercritically-solvothermal polymerization for large-sized single-crystalline covalent organic frameworks

(¹State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China.) ○Dacheng Wei¹

Keywords: covalent organic framework; single crystal; supercritical fluid; solvothermal polymerization

Crystalline polymer materials, e.g., hyper-crosslinked polystyrene, conjugate microporous polymers and covalent organic frameworks are used for catalyst carrier, organic electronic device and molecular sieve. Their properties and applications are highly dependent on their crystallinity. An efficient polymerization strategy for the rapid preparation of highly or single-crystalline materials is beneficial to not only structure-property studies but also practical applications. However, polymerization usually leads to the formation of amorphous or poorly crystalline products with small grain sizes. It has been a challenging task to efficiently and precisely assemble organic molecules into a single crystal through polymerization.

To address this issue, we developed a supercritically-solvothermal method that uses supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) as the reaction medium for polymerization. sc-CO₂ accelerates crystal growth due to its high diffusivity and low viscosity compared with traditional organic solvents. Six covalent organic frameworks with different topologies, linkages and crystal structures are synthesized by this method. Sub-mm-sized single crystals are synthesized within 1~5 min, including 6 covalent organic frameworks with different topologies, linkages or crystal structures. The crystal growth rate reaches 40 $\mu\text{m min}^{-1}$, at least 6,000 times faster than state-of-the-art results of other ultra-fast polymerization technologies. The as-synthesized products feature polarized photoluminescence and second harmonic generation, indicating their high-quality single-crystal nature. This method holds advantages such as rapid growth rate, high productivity, easy accessibility, industrial compatibility and environmental friendliness.



1) Peng, L. et al. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5077; 2) Peng, L. et al. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 2886-2895.

Flexible Molecular Crystal Photonics

(¹*School of Engineering Science, Kochi University of Technology*) ○Shotaro Hayashi ¹

Keywords: Flexible Molecular Crystals; Elasticity; π -Conjugated Systems; Resonators; Waveguides

Organic molecular crystals are attractive because of the wide variety of unique properties based on the diversity of their molecular structures.¹ The design of π -conjugated molecules is one of the attractive topics for light-emitting and semiconducting performances. Controlling band-gap through expansion and combination of molecular systems is by no means a difficult task in recent years. On the other hand, improving functionality and performance based on design to improve quantum efficiency, molecular arrangement in crystals, and crystal shape control is a difficult challenge. In the design of molecular crystals, a method of treating a combination of interacting functional groups as a synthon is called a supramolecular synthon.² We have focused on this synthon and have been developing crystal-specific physical properties and creating functions. This idea is extremely useful in photonics applications that require the aforementioned quantum efficiency improvement design, molecular arrangement in crystals, and crystal shape control.

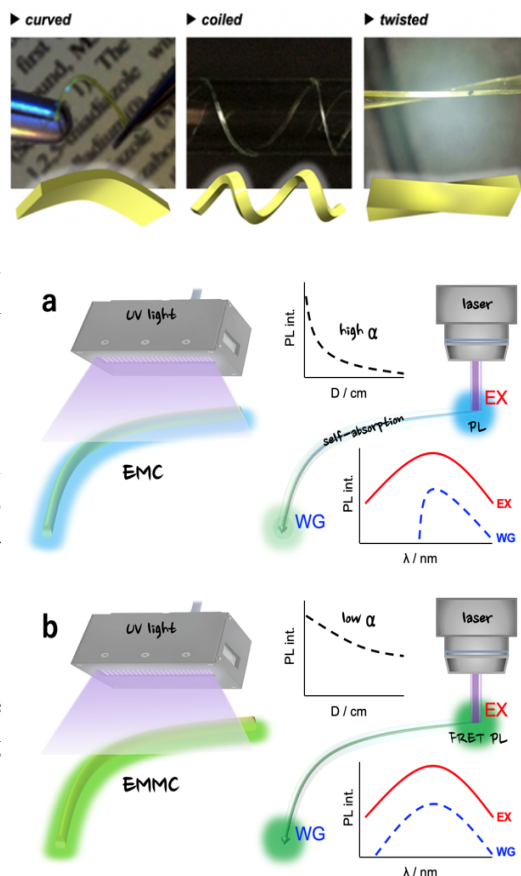
Several phenomena such as chromics, optical waveguides, optical resonators, and lasers can be envisioned as photonics applications of organic molecular crystals. It is preferable that these materials have excellent luminescent properties. Second, the molecular arrangement and orientation in the crystal becomes important. Thirdly, the crystal shape has a large effect on the optical oscillation efficiency. Since laser oscillation can be caused by a resonator with a well-arranged crystal shape, the quantum efficiency, molecular arrangement, and shape that enable stimulated emission are important factors.³

Optical waveguide properties of various luminescent microcrystals have been reported. Since isotropic diffusion of light is observed from a two-dimensional crystal compared to a one-dimensional crystal, we can understand its importance in crystal shape. The anisotropic optical waveguide crystal by Yong Shen Zhao et al.⁴ is noteworthy in that it controls the diffusion of a two-dimensional crystal anisotropically. Since light traveling perpendicular to the transition dipole moment of molecules is strongly reabsorbed, the two-dimensional light diffusion direction is limited to one dimension by the molecular arrangement. We have achieved a two-dimensional crystal with extremely high anisotropic diffusivity by appropriately arranging functional groups on luminescent molecules and designing an alternating supramolecular polymer structure based on angle-specific attraction.⁵ These results also demonstrate that crystal structure design has an important position in photonics applications.

Organic molecular crystals are brittle and have poor mechanical deformability. Therefore, it is difficult to realize flexible devices that directly utilize molecular crystals. On the other hand, we realized elastic flexibility of molecular crystals for the first time by focusing on the

repulsion between molecules in a π -conjugated system.⁶ This crystal design approach combines mechanical deformability with low bandgap (and its control) performance, making it directly applicable to flexible photonics.⁷ We have realized the following new potential in this crystal. Elastic molecular crystals are based on changes in the π - π stacking structure upon deformation, and upon crystal deformation, changes in the molecular packing structure induce luminescence changes.⁸ In addition, since optical waveguide can be carried out even when the crystal is deformed, it has been possible to develop it into a flexible waveguide. On the other hand, we have developed an efficient optical waveguide by doping the crystal with acceptor-like light-emitting molecules⁹.

Furthermore, we showed that it is possible to function as an optical resonator by optimizing the crystal shape, and that the resonator operates reversibly based on deformation.¹⁰



- 1) a) W. Hourani, K. Rahimi, I. Botiz, F. P. V. Koch, G. Reiter, P. Liennerth, T. Heiser, J.-L. Bubendorff, L. Simon, *Nanoscale* **2014**, 6, 4774–4780. b) R. Li, L. Jiang, Q. Meng, J. Gao, H. Li, Q. Tang, M. He, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4492–4495. c) A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, F. Bencheikh, S. Terakawa, W. J. Potscavage Jr., C. Qin, T. Fujihara, K. Goushi, J.-C. Ribierre, C. Adachi, *Appl. Phys. Express* **2019**, 12, 061010. d) A. V. Zasedatelev, A. V. Baranikov, D. Urbonas, F. Scafirimuto, U. Scherf, T. Stöferle, R. F. Mahrt, P. G. Lagoudakis, *Nat. Photonics* **2019**, 13, 378–383. e) Y. Yu, Z.-Z. Li, J.-J. Wu, G.-Q. Wei, Y.-C. Tao, M.-L. Pan, X.-D. Wang, L.-S. Liao, *ACS Photonics* **2019**, 6, 1798–1803. f) A. J. C. Kuehne, M. C. Gather, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 12823–12864. 2) S. Minakata, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1172. 3) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8342–8356. 4) Y. Liu, H. Hu, L. Xu, B. Qiu, J. Liang, F. Ding, K. Wang, M. Chu, W. Zhang, M. Ma, B. Chen, X. Yang, Y. S. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 4456–4463. 5) M. Nakabayashi, T. Matsuo, S. Hayashi, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202302351. 6) S. Hayashi, T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2701–2704. 7) S. Hayashi, S. Yamamoto, D. Takeuchi, Y. Ie, K. Takagi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 17002–17008. 8) a) S. Hayashi, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16195–16201. b) Y. Suzuki, et. al. *Langmuir* **2023**, 39, 11646–11652. 9) T. Matsuo, K. Ikeda, S. Hayashi, *Aggregate* **2023**, 4, e378. 10) a) S. Zhao, H. Yamagishi, O. Oki, Y. Ihara, N. Ichiji, A. Kubo, S. Hayashi, Y. Yamamoto, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 10, 2101808. b) T. Matsuo, J. Kuwabara, T. Kanbara, S. Hayashi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 6577–6582.

Toward Rational Control of Mechanochromic Luminescence by Organic Crystals

(¹YOKOHAMA National University, ²PRESTO, JST) ○Suguru Ito^{1,2}

Keywords: Organic Crystals; Solid-state Emission; Mechanochromism; Intermolecular Interaction; Energy Transfer

In recent years, there has been increasing interest in mechanochromic luminescence (MCL) of organic crystals, where the emission color of fluorescence or phosphorescence changes in response to mechanical stimuli.^{1,2} The MCL exhibited by organic crystals often originates from alterations in molecular arrangement and conformation induced by amorphization or phase transition to another polymorphic crystal upon mechanical stimulation. However, the design of organic crystals that manifest the desired MCL properties remains a challenging task. This presentation will discuss the current research progress toward the rational control of MCL.

1. Control of MCL properties through the two-component segregated crystals

The mechanoresponsive shift of the maximum emission wavelength could be extended by preparing two-component segregated crystals of pyrene derivatives with other fluorophores. Significant shifts in emission wavelength were achieved by mechanical stimulation-induced amorphization of the segregated crystals, resulting in energy transfer from the excimer of pyrene to the other fluorophore.^{3,4} This method could be applied to the bipyrene derivative **1**, which exhibited MCL between the monomer and excimer emission of the pyrene moieties (Figure 1).⁵ When **1** was mixed with 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI), a wide-range MCL exhibiting the MCL shift of 340 nm was realized. In addition, when mixed with 9,10-anthraquinone (AQ), a two-step MCL from blue to blue-green and orange was achieved in response to the intensity of mechanical stimulation.

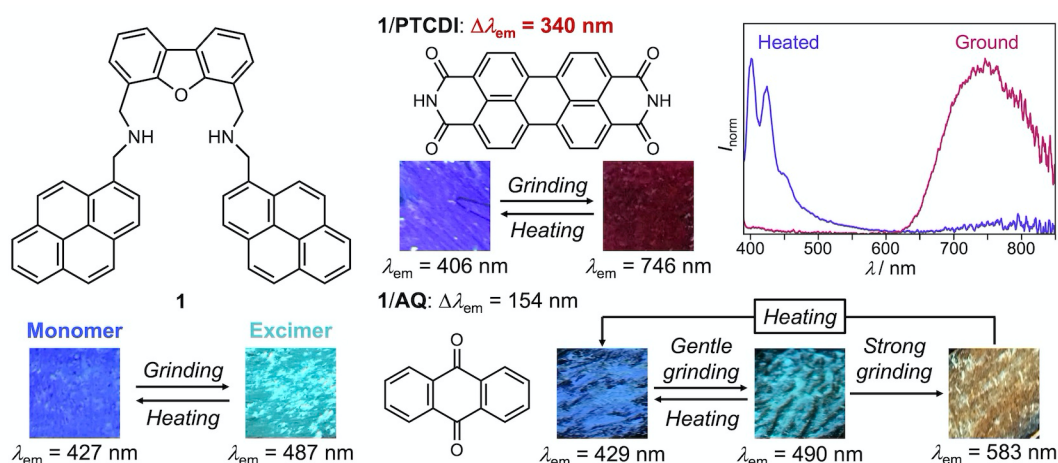


Figure 1. Wide-range MCL of 1/PTCDI and two-step MCL of 1/AQ.

2. Extension of the mechanoresponsive luminescence shift via formation of doped crystal

Crystalline benzothiadiazole derivatives substituted with electron-rich heteroaromatic rings exhibit versatile MCL properties.⁶⁻⁹ While substituted thienylbenzothiadiazole derivatives showed significant hypsochromic shifts of luminescence upon grinding, the mechanoresponsive luminescence shift of the unsubstituted derivative **2** was only 10 nm.¹⁰ However, by doping with a trace amount of dithienylbenzothiadiazole **3**, the mechanoresponsive shift could be extended to 69 nm (Figure 2).¹¹ Specifically, the emission color of crystalline **2** was changed from green ($\lambda_{\text{em}} = 502$ nm) to yellow ($\lambda_{\text{em}} = 559$ nm) by doping with 250 ppm of **3**. Mechanistic studies revealed that the yellow emission from the doped crystal **2·3** was due to Förster resonance energy transfer (FRET) from **2** to **3**. When a mechanical stimulus was applied to crystalline **2·3**, the emission color shifted in the hypsochromic direction to light blue ($\lambda_{\text{em}} = 490$ nm). The fluorescence spectrum of ground **2·3** was in good agreement with that of ground **2**, indicating the significant decrease in FRET efficiency in ground **2·3**. This doping strategy represents a new design principle to rationally control the mechanoresponsive properties of luminescent organic crystals.

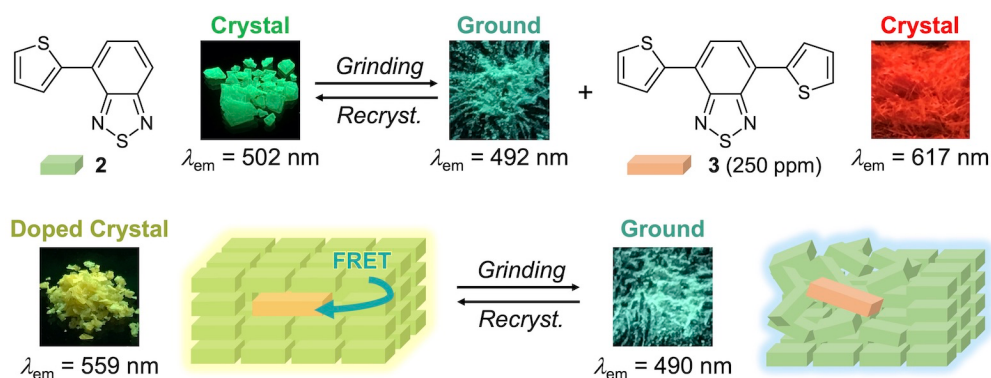


Figure 2. Extension of mechanoresponsive luminescence shift of **2** by doping with **3**.

References

- 1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 649 (review).
- 2) S. Ito, *CrystEngComm* **2022**, 24, 1112 (review).
- 3) S. Ito, G. Katada, T. Taguchi, I. Kawamura, T. Ubukata, M. Asami, *CrystEngComm* **2019**, 21, 53.
- 4) M. Ikeya, G. Katada, S. Ito, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12296.
- 5) S. Ito, R. Sekine, M. Munakata, M. Yamashita, T. Tachikawa, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 13982.
- 6) S. Ito, T. Yamada, T. Taguchi, Y. Yamaguchi, M. Asami, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 1963.
- 7) S. Ito, T. Taguchi, T. Yamada, T. Ubukata, Y. Yamaguchi, M. Asami, *RSC Adv.* **2017**, 7, 16953.
- 8) S. Nagai, M. Yamashita, T. Tachikawa, T. Ubukata, M. Asami, S. Ito, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 4988.
- 9) S. Takahashi, S. Nagai, M. Asami, S. Ito, *Mater. Adv.* **2020**, 1, 708.
- 10) R. Yoshida, T. Tachikawa, S. Ito, *Cryst. Growth Des.* **2022**, 22, 547.
- 11) R. Yoshida, T. Tachikawa, S. Ito, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 6781.

シンポジウム | 特別企画：分子空間を操る: 触媒化学・超分子化学の進化を目指して

📅 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 📍 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-2am] 分子空間を操る: 触媒化学・超分子化学の進化を目指して

座長、シンポジウム関係者：五月女 宜裕、長田 裕也、白川 誠司

本企画は、新領域研究グループ「精密物質変換のための分子空間化学」からの提案である。自然界では、複雑系において、分子のコンフォーメーション・分子間の空間配列等の三次元空間情報を精密に制御し、連続分子変換・シグナル伝達・エネルギー変換を実現している。本研究グループは主に触媒化学・超分子化学を主戦場としてきた研究者で構成されており、このような理想的な物質変換を実現するために鍵となる『分子空間』の制御を共通トピックとして議論してきた。本企画では、発足10年目を迎えようとする本研究グループの最先端の研究成果、研究経緯、さらには分子空間化学の将来展望について議論する。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

🎤 日本語

9:05 ~ 9:20

[A1433-2am-01]

分子空間制御に基づく太陽光利用CO₂分離・回収・資源化○今堀 龍志¹ (1. 東京理科大学)

🎤 日本語

9:20 ~ 9:35

[A1433-2am-02]

キノリンオリゴマーの分子空間化学

○熊谷 直哉¹ (1. 慶應義塾大学)

🎤 日本語

9:35 ~ 9:50

[A1433-2am-03]

キラル二官能性カルコゲナイド触媒の特徴を探る

○白川 誠司¹ (1. 長崎大学)

🎤 日本語

9:50 ~ 10:05

[A1433-2am-04]

遷移金属錯体触媒を用いる動的不斉反応

○五月女 宜裕¹ (1. 理化学研究所)

🎤 日本語

10:05 ~ 10:20

[A1433-2am-05]

カルコゲン結合を活用した触媒分子空間の制御

○古田 巧¹ (1. 京都薬科大学)

🎤 日本語

10:20 ~ 10:35

[A1433-2am-06]

柱型環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」を連結した分子空間の創成

○生越 友樹^{1,2} (1. 京大院工、2. 金沢大WPI-NanoLSI)

🎤 日本語

10:35 ~ 10:50

[A1433-2am-07]

分子空間を操ることで生みだした超分子材料機能

○高島 義徳¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:05

[A1433-2am-08]

自動合成ロボットと情報科学及び理論化学の融合に基づいた新反応・新材料探索

○長田 裕也¹ (1. 北海道大学)

◆ 日本語

11:05 ~ 11:20

[A1433-2am-09]

柔軟なトリペプチドによる多様な巨大空間の構築とその制御

○三宅 亮介¹ (1. お茶の水女子大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:35

[A1433-2am-10]

フッ素原子の転位と脱離を伴うフッ素化ヘリセンの多段階骨格変換

○村瀬 隆史¹ (1. 山形大学)

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

分子空間制御に基づく太陽光利用 CO₂ 分離・回収・資源化

(東京理大工¹) ○今堀 龍志¹

CO₂ capture and utilization with sunlight based on control of molecular space (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Tatsushi Imahori¹

To accomplish carbon neutral by 2050, carbon-recycle that captures CO₂ and utilizes it as a resource must be put to practical use. In particular, CO₂ capture and transformation to chemicals doubly reduce atmospheric CO₂ through CO₂ capture and replacement of use of fossil carbon resource. However, development of the carbon-recycle technologies to chemicals is limited. While various CO₂ capture technologies have been developed and are under development, the technologies include heating and/or high-pressure process with high energy, which is likely to emit CO₂ in the energy production process. CO₂ transformations to chemicals with less CO₂-emission process are also limited. Our group is developing carbon-recycle technologies using sustainable sunlight. CO₂ capture and release technology with sunlight has been developed based on control of molecular space with photo-responsive structural changes. CO₂ transformations forming a C-C bond with sunlight has also been developed with visible-light-redox catalysis, which constructs nuclei of chemicals by the C-C bond formation and enables synthesis of various chemicals. Sustainable carbon-recycle technologies with sunlight could expand the application and accomplish practical use.

Keywords : CCU; Sunlight; Azobenzene; Photo-redox catalysis; C-C bond formation

2050 年カーボンニュートラルを実現するために、CO₂ を分離・回収し、資源として利用するカーボンリサイクル技術の開発が求められている。特に CO₂ を分離・回収し、化学品に作り替える技術は、大気中 CO₂ の直接的な削減と化石炭素資源の使用回避による CO₂ 削減効果が二重に期待できるため重要であるが、現状は開発が遅れている。カーボンリサイクル技術は CO₂ 削減技術であることから、CO₂ を排出しないプロセスであることが求められるが、開発が進められている CO₂ 分離・回収技術は加熱や圧力制御等の高エネルギープロセスを含み、CO₂ を間接的に排出してしまうため、低 CO₂ 排出の理想的な CO₂ 分離・回収技術の開発には至っていない。分離・回収した CO₂ を化学品に作り替える技術は、CO₂ から CO やメタノール等の基幹物質を合成する技術開発が盛んに進められているが、高温高压条件の高エネルギープロセスか、効率性の低い変換技術になっている。また、より下流側の医薬品や塗料等の原料となる機能性化学品の合成に関しては、ポリカーボネート等の含酸素化学品の合成に限られており、多様な機能性化学品を低 CO₂ 排出で合成する手法の開発が必要である。

我々のグループは、低 CO₂ 排出のカーボンリサイクル技術として、再生可能エネルギーである太陽光を利用した技術開発を計画し、光構造変換を利用した分子空間制御を基盤に CO₂ の吸収と放出を切り替える光応答性固液相転移 CO₂ 吸収剤によって、太陽光による CO₂ 分離・回収を実現した。また、太陽光中の可視光を利用した光酸化還元触媒反応によって、金属触媒を用いず、加熱・高压条件を用いない省資源・省エネルギー型の C-C 結合形成 CO₂ 変換反応を開発した。

太陽光を利用した CO₂ 分離・回収技術

光や熱によって構造変換するアゾベンゼンを利用し、光によって CO₂ の吸収・放出を操る光応答性固液相転移 CO₂ 吸収剤を設計開発した (図 1) ¹⁾。CO₂ 吸収と CO₂ 放出を別の状態の吸収剤で行うため、それぞれがエネルギーを使用せず自発的に CO₂ 吸収と放出を行い、CO₂ の吸収と放出切り替えに光構造変換を利用する。太陽光の利用により、低 CO₂ 排出の CO₂ 分離・回収が可能となる。

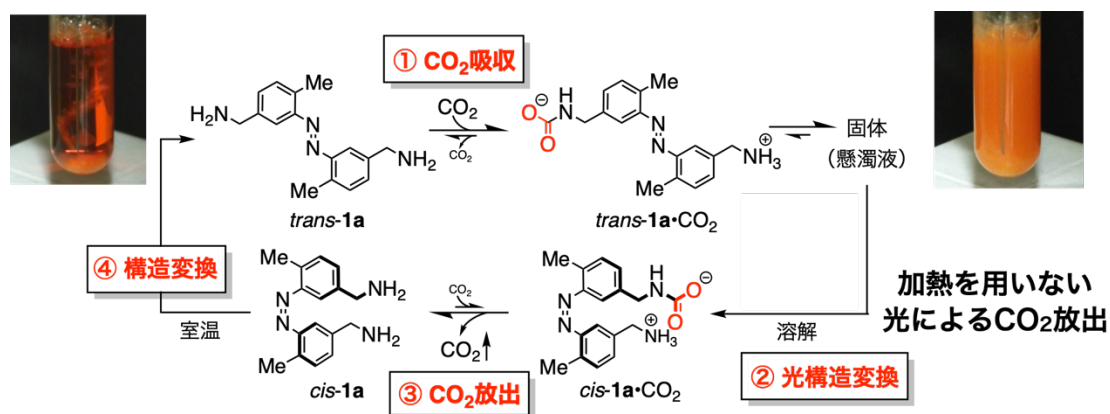


図 1. 光応答性固液相転移 CO₂ 吸収剤による CO₂ 吸収・放出

太陽光を利用した C-C 結合形成 CO₂ 変換反応

分離・回収した CO₂ を低 CO₂ 排出のプロセスによって化学資源化するために、可視光酸化還元触媒を用いた末端アルキンと CO₂ による C-C 結合形成反応を開発した (図 2)。本反応は、金属触媒を用いず、常温・常圧下で可視光 (青色) 照射によって進行し、省資源・省エネ・低 CO₂ 排出の理想的な CO₂ 変換法として捉えられる。現段階で、最高収率 >99%、15 以上の反応基質が適用可能となっている。また、結合解離エネルギーが高く、光酸化還元触媒反応に適用が困難な末端アルキンの C-H 結合の反応である。C-H 結合と CO₂ の光酸化還元触媒 C-C 結合形成反応も例が少ない。

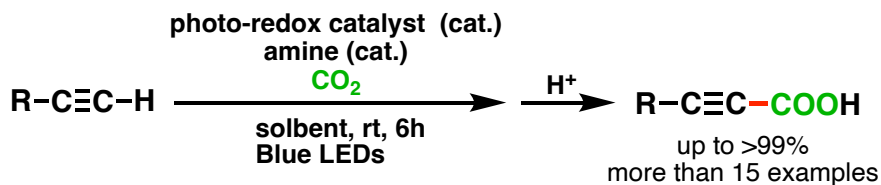


図 2. 可視光酸化還元触媒による末端アルキンと CO₂ の C-C 結合形成反応

1) 今堀龍志他、特願 2019-36824、2021-502674、PTC/JP2020/0085522、国際公開番号 WO2020-175711、EP20763430.4、GB20763430.4、FR20763430.4、DE20763430.4

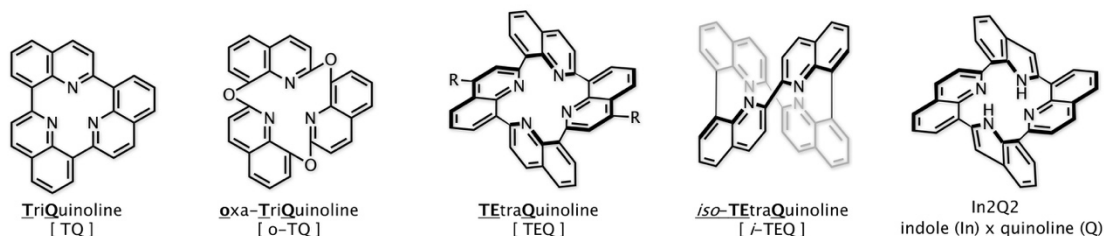
キノリンオリゴマーの分子空間化学

(慶大院薬¹・微化研²)・○熊谷 直哉^{1,2}Molecular Spaces Exerted by Quinoline Oligomers (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Naoya Kumagai^{1,2}

Our group is motivated to design and synthesize quinoline-based cyclic oligomers to develop a new family of functional small molecules. The simplest cyclic trimer, TriQuinoline (TQ), tightly captures proton at the center of the molecule and the resulting cationic aromatic material renders supramolecular complexation via π - π /CH- π interactions in polar media. Embedding oxygen atoms between quinoline units allows TQ to acquire a non-flat architecture, and the thus-formed oxa-TriQuinoline (o-TQ) serves as a bowl-shaped tridentate ligand to Cu(I), exhibiting catalysis, supramolecular complexation, and aggregation-induced emission.¹ Simple incrementation of a quinoline unit gave rise to a saddle-shaped rigid tetramer, TEtraQuinoline (TEQ), which is regarded as a chiral C_2 -symmetric porphyrin-like material.² A distinct quinoline tetramer with alternative ring connectivity, *iso*-TEQ, and an indole and quinoline hybrid molecule, In2Q2, are also presented.

Keywords : quinoline; multidentate; macrocycles; fluorescence; supramolecular chemistry

我々のグループでは、キノリンを単位骨格とした環状オリゴマーのデザイン・合成と、その機能開拓研究を進めている。最も単純な構造を有する擬平面環状 3 量体 TriQuinoline (TQ) は、その中心間隙に強固にプロトンを保持してカチオニックになることで水溶性を示し、極性溶媒中で π - π /CH- π 相互作用による超分子錯体を形成する。キノリン環連結部位に酸素原子を導入した oxa-TriQuinoline (o-TQ) は非平面構造を有し、正 4 面型配位の 3 座窒素型配位子として機能する¹。その Cu(I) 錯体はボウル形状を有し、触媒機能・超分子形成能のみならず、凝集誘起発光能も発現する。キノリン単位の漸増によっても非平面化は可能で、環状 4 量体 TEtraQunoline (TEQ) は剛直サドル形状を呈し、対角置換基導入により C_2 対称キラルポルフィリン様分子として機能する²。類似誘導体として、連結様式を改変した *iso*-TEQ、ハイブリッド分子 In2Q2 の合成も達成しており、その機能開拓の一端も紹介する。



1) Kobayashi, T.; Kumagai, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202307896.

2) Xu, W.; Nagata, Y.; Kumagai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 2609.

キラル二官能性カルコゲナイド触媒の特徴を探る

(長崎大総合生産) ○白川 誠司

Characteristic Features of Chiral Bifunctional Chalcogenide Catalysts (*Institute of Integrated Science and Technology, Nagasaki University*) ○Seiji Shirakawa

Chiral bifunctional sulfide and selenide catalysts have been developed for highly stereoselective halocyclizations. These catalytic systems have successfully been applied to hitherto difficult catalytic asymmetric transformations, such as kinetic resolutions of α -quaternary carboxylic acids and asymmetric CO_2 utilization reactions.

Keywords: Organocatalysts; Asymmetric Synthesis; Green Chemistry; Carbon Dioxide Fixation; Planetary Health

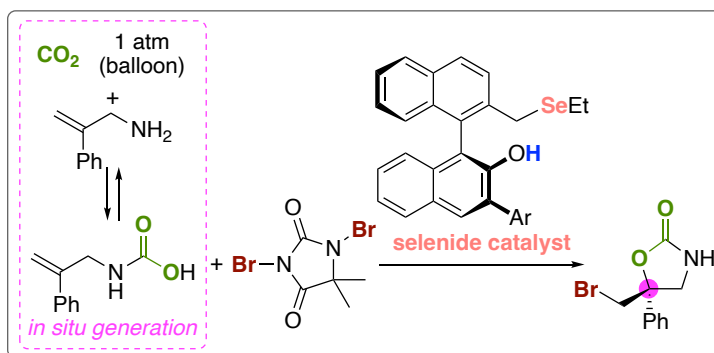
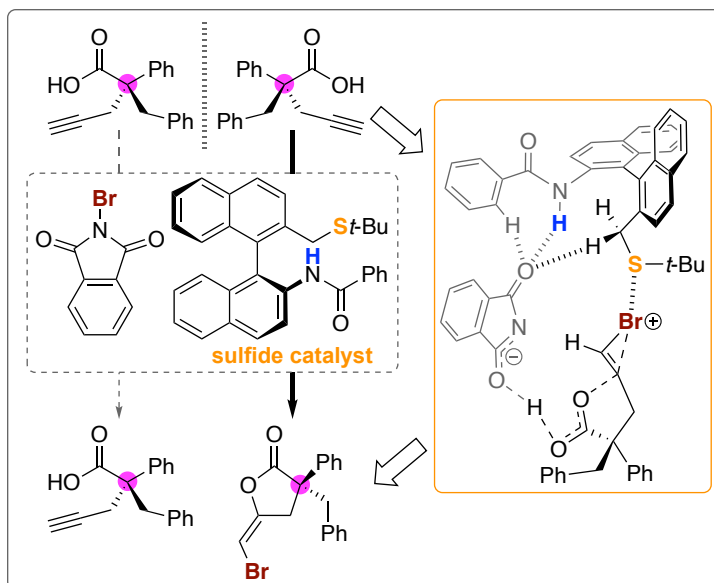
独自に設計したキラル二官能性スルフィドおよびセレンド触媒が、不斉ハロラクトン化反応に有効であることを明らかにしてきた¹⁾。本触媒のさらなる可能性を探索すべく、既存のキラル触媒系では達成困難であった不斉合成への適用に挑戦した。その結果、独自の触媒反応系を利用することで、不斉四級炭素を有するカルボン酸の速度論的光学分割²⁻⁴⁾や不斉二酸化炭素固定化反応^{5,6)}など、いくつかの高難度触媒的不斉合成を実現した。

1) R. Nishiyori, T. Mori, K. Okuno, S. Shirakawa, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 3263.

2) K. Okuno, M. Hiraki, B. Chan, S. Shirakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 52.

3) K. Okuno, B. Chan, S. Shirakawa, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 1496.

4) K. Okuno, Y. Furuya, S. Shirakawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, 27, e202300985. 5) R. Nishiyori, T. Mori, S. Shirakawa, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 4002. 6) T. Mori, R. Nishiyori, S. Sumida, Y. Furuya, S. Shirakawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, 26, e202300551.



遷移金属錯体触媒を用いる動的な不斉反応

(理研 CPR¹・理研 CSRS²) ○五月女 宜裕^{1,2}

Dynamic Asymmetric Catalysis Using Transition Metal Complex (¹*RIKEN Cluster for Pioneering Research*, ²*RIKEN Center for Sustainable Resource Science*) ○ Yoshihiro Sohtome^{1,2}

Asymmetric catalysis is one of the most powerful methodologies for engineering chiral molecules. However, the identification of the key parameters controlling the stereo-determining step in transition metal catalysis is still challenging. Since we reported the structural characterization of the distorted Ni(II)–diamine–acetate complex (CCDC 1482741),¹⁾ we were motivated to develop asymmetric Ni(II) catalysis to simultaneously gain insight into the mechanisms. Here, we present the development of the Ni(II)–diamine–acetate complex and its application to the dynamic asymmetric catalysis, from viewpoints of experimental and computational chemistry.^{1–5)}

Keywords: *Dynamic Catalysis; Asymmetric Catalysis; Cycloaddition; α -Keto Ester; Enolate*

微量の不斉分子触媒を用いて有用なキラル分子を供給する触媒的不斉反応は、キラル分子を効率的に供給するために、最も理想的な方法の一つである。立体選択性の発現機構についても体系的に理解することが古くから試みられてきた。近年では計算化学の助けを借りて遷移状態を効率的に算出することが可能となったものの、反応経路の設定や初期座標により結論が左右されることにも多々遭遇する。

これらの現状の打破を模索する中、我々は特異な歪みと金属中心キラリティーを有するニッケル錯体触媒 (CCDC 1482741) と出会った¹⁾。本発表では、この錯体触媒の発見経緯、動的立体制御への展開について、実験化学・計算化学の視点で議論する^{1–5)}。

- 1) Sohtome, Y.; Nakamura, G.; Muranaka, A.; Hashizume, D.; Lectard, S.; Tsuchimoto, T.; Uchiyama, M.; Sodeoka, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14875.
- 2) Bartlett, S. L.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; White, P. S.; Sawamura, M.; Johnson, J. S.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8661–8666.
- 3) Ezawa, T.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; Adachi, M.; Akakabe, M.; Koshino, H.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9094–9104.
- 4) Sohtome, Y.; Sodeoka, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2022**, *143*, 616–623.
- 5) Sohtome, Y.; Komagawa, S.; Nakamura, A.; Hashizume, D.; Lectard, S.; Akakabe, M.; Hamashima, Y.; Uchiyama, M.; Sodeoka, M. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 7764–7773.

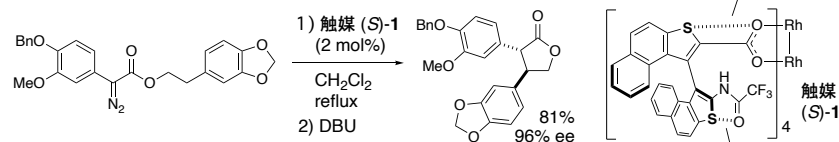
カルコゲン結合を活用した触媒分子空間の制御

(京都薬大¹⁾) ○古田 巧¹Controlled Molecular Space of Catalyst Supported by Chalcogen-bonding Interaction
(¹Laboratory of Pharmaceutical Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University) ○Takumi Furuta¹

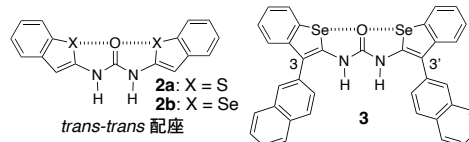
The attractive non-covalent interaction between chalcogen atoms (S, Se, Te) and heteroatoms such as oxygen and nitrogen is known as chalcogen-bonding interaction. We have introduced this attractive interaction for controlling the stereostructure of catalysts. One example is dirhodium(II) carboxylate catalyst (*S*)-**1**, in which the chiral structure is supported through chalcogen-bonding interactions between sulfur and oxygen atoms in each ligand. Conformational control of urea derivatives by virtue of the dual chalcogen-bonding interactions formed at both sides of the carbonyl group was also described in this presentation.

Keywords : Chalcogen-bonding interaction; Conformational control; Rh(II) catalyst; Urea

優れた触媒活性や高度な選択性を示す触媒の機能は、それを司る官能基の絶妙な三次元配置によるところが大きい。最近我々は、この触媒官能基の空間的な配置をいかにコントロールするかに興味を持ち、カルコゲン結合を利用する触媒構造の制御に取り組んでいる。カルコゲン結合とは、カルコゲン（16 族）元素とヘテロ原子との間に働く非共有結合性の相互作用で、その結合エネルギーは水素結合に匹敵することに加え、溶媒に依存せず分子間力を発揮する特徴がある。この相互作用を用い、不斉ロジウム二核カルボキシラート錯体の構造制御を行った。ロジウム二核錯体は、C-H 結合の官能基化を可能にする有用な触媒であるが、配位子となるカルボキシ基の単結合まわりの配座をいかにコントロールし、立体構造を制御するかが不斉触媒開発の鍵となる。これまでに、硫黄-酸素間の 1,4-型および 1,5-型のカルコゲン結合で、カルボキシ基およびアミド基をそれぞれナフトチオフェン環と同一平面に固定した錯体 (*S*)-**1** を創製し、 α -ジアゾエステルの分子内不斉 C-H 挿入反応で高い不斉誘起を示すことを明らかにした。¹⁾



さらに、錯体 (*S*)-**1** のアミド基が形成する 1,5-型のカルコゲン結合を、カルボニル基の両側に設定し、有機分子触媒や遷移金属触媒の配位子として有用なウレアの構造制御に展開した。その結果、置換基 (Y) に硫黄やセレンを持つ **2a**, **2b** では、二本のカルコゲン結合により、X...O...X が直線状に配置した *trans-trans* 配座に制御されることを明らかにした。²⁾ この方法を用いれば、3,3' 位の置換基が平行に配置したピンセット形分子 **3** の合成も可能である。本講演では、ロジウム二核錯体やウレアの構造制御に加え、ウレアよりも配座の自由度が高いチオウレアの構造制御についても紹介する。



1) Murai, T.; Hamada, S.; Kobayashi, Y.; Furuta, T. *et al.*, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 568.

2) Inoue, T.; Hamada, S.; Kobayashi, Y.; Furuta, T. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202302139.

柱型環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」を連結した分子空間の創成

(京大院工¹・金沢大 WPI-NanoLSI²) ○生越 友樹^{1,2}

Creation of Molecular Space by Linking Pillar-shaped Macrocyclic Host Molecules "Pillar[n]arenes" (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-NanoLSI, Kanazawa University) ○Tomoki Ogoshi^{1,2}

Pillar[n]arenes serve as valuable building blocks for creating one-dimensional molecular spaces by connecting them vertically due to their pillar-shaped structure. In this study, we mixed pillar[5]arene with secondary amino groups on both faces and pillar[5]arene with benzoic acid on one side. The system eventually converged to a homochiral trimer through the repair of mismatched ion pairs, enabling real-time monitoring of the chiral transfer process. The synthesis of chiral covalently bonded tubes was also achieved by employing dynamic covalent bond formation of imines using pillar[5]arene with aldehyde on one side and diamines. Pillar[5]arene-based cavitands were prepared using a colannelene skeleton with five amino groups as the end cap through dynamic covalent chemistry.

Keywords : Pillar[n]arenes; Non-covalent Bonds; Dynamic Covalent Bonds; Planar Chirality

我々は、新規環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」(Figure 1)を基にした研究を進めている。ピラー[n]アレーンは柱状の構造体であることから、ピラー[n]アレーン上下での連結により、一次元チューブを得ることが可能である。そのため、例えば両縁に相互作用可能な官能基を導入した場合、上下方向に積み重なったチューブの形成を行うことができる。一方で、両縁で容易に伸長できるようにチューブ長の制御は困難であった。そこで本研究では、二級アミノ基を上下面に有するピラー

[5]アレーン (base) に片面に安息香酸を有するピラー[5]アレーン (acid) を混合すると、カルボキシレートアニオンとアンモニウムカチオン間でイオン間相互作用が働き、チューブ状トリマーを形成することが明らかとなった (Figure 1)。¹⁾ またチュー

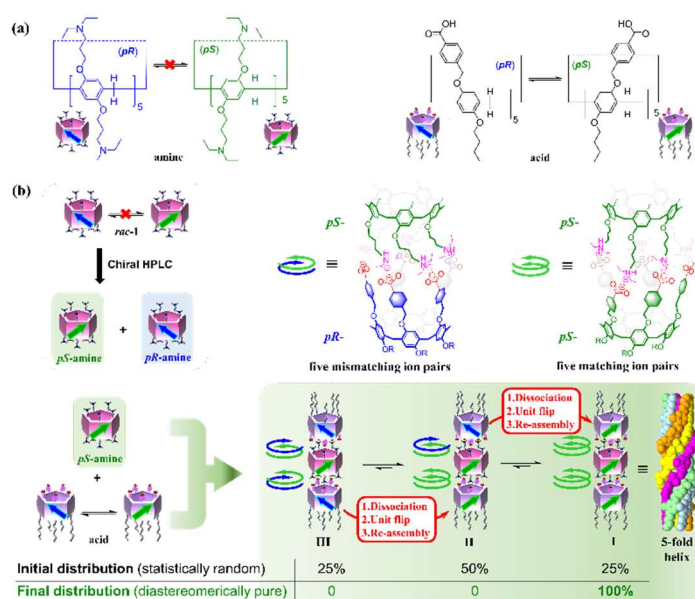


Figure 1 (a) Chemical structures and planar chirality of pillar[5]arenes. (b) The illustration of the process of statistically random to diastereomerically pure discrete trimeric nanotube through chirality transfer by matching ten ion pairs between pS-amine and acid.

ブ状トリマーには、それぞれのピラー[5]アレーンが *pS* 体、*pR* 体のキラリティーを有している。二級アミノ基を上下面に有するピラー[5]アレーン (amine) は側鎖の嵩高さから、室温ではユニットが回転することができないため、*pS* 体と *pR* 体の分離が可能であった。一方で片面に安息香酸を有するピラー[5]アレーン (acid) は、アルキル鎖側からユニット回転が可能であった。そこで得られたキラルな二級アミノ基を上下面に有するピラー[5]アレーン (例えば *pS*-amine) を用いてチューブ状トリマーを形成すると、混合時は統計的にランダムなトリマー3 種が I:II:III=25%:50%:25%で形成するが、ミスマッチのイオンペアが修復されていくことで、最終的にはホモキラルなトリマーIへと収束した (Figure 1b)。これより、そのキラル転写の過程をリアルタイムでモニターすることができた。²⁾

最安定な構造を形成するアルデヒドとアミンからなるイミン形成の動的共有結合を用いることで、キラルな共有結合性チューブの合成も可能となった。5 個のアルデヒド基を片面に有するピラー[5]アレーン2分子を1,4-ジアミノベンゼンでの連結を行うと、10 つの反応点がミスマッチなく連結した最安定なダイマー構造を 65%

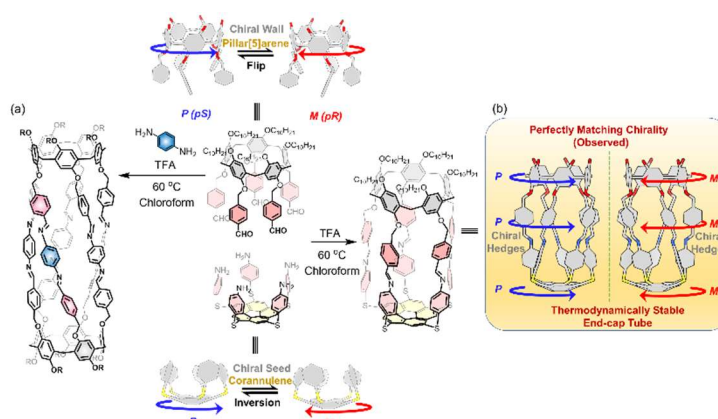


Figure 2 Preparation of (a) tubular dimer and (b) end-capped tube through dynamic covalent bindings. Thermodynamically stable end-capped tube with matching chirality was selectively formed.

の収率で得ることができた (Figure 2a)。得られたチューブをキラルカラムで分割することで、*pS* 体と *pR* 体がヘテロの組み合わせで連結したメソ体 (*pS*-*pR*) と、ホモの組み合わせで連結した (*pS*-*pS*)、(*pR*-*pR*) チューブを得ることができた。³⁾

5 個のアミノ基を有するコラニユレン骨格を用いると片面をキャップした共有結合性チューブの合成も可能であった (Figure 2b)。コラニユレンにも *P* 体と *M* 体のキラリティーがあり、ピラーアレーンにも *P* (*pS*) 体と *M* (*pR*) 体のキラリティーが存在する。また新たに形成される連結部位にも *P* 体と *M* 体のキラリティーが生じる。得られた片面キャップ分子チューブは、すべてのキラリティーがそろったホモキラルな *P*-*P*-*P* と *M*-*M*-*M* のみが 1:1 で形成することが分かった。⁴⁾

- 1) Fa, S.; Sakata, Y.; Akine, S.; Ogoshi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9309.
- 2) Fa, S.; Shi, T.-H.; Akama, S.; Adachi, K.; Wada, K.; Tanaka, S.; Oyama, N.; Kato, K.; Ohtani, S.; Nagata, Y.; Akine, H.; Ogoshi, T. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7378.
- 3) Shi, T.-H.; Fa, S.; Nagata, Y.; Wada, K.; Ohtani, S.; Kato, K.; Ogoshi, T. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 101173.
- 4) Shi, T.; Nagata, Y.; Akine, S.; Ohtani, S.; Kato, K.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23677.

分子空間を操ることで生み出した超分子材料機能

(阪大院理¹・阪大FRC²・阪大ICS-OTRI³) ○高島 義徳^{1,2,3}

Supramolecular functional materials created by manipulating molecular space (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²FRC, Osaka University, ³ICS-OTRI, Osaka University)
○Yoshinori Takashima^{1,2,3}

The report will introduce chemical and mechanical sensors through the polymeric network designs using cyclodextrin (CD) and electricity of carbon filler (ketjenblack: KB). The composites of reversible cross-linked elastomers and KB enable to fabricate the gas sensor, which detect by the change in resistance due to host-guest complexation of the CD units. Composite materials with KB and movable cross-linked elastomers to achieve high toughness, high conductivity, and strain-sensing functions. One approach is mixing the movable cross-linked elastomer, linear polymers, and KB to obtain the stress-strain sensor showing linear stable responses for over 100 loading and unloading cycles. The other approach is a composite made with KB and a movable cross-network elastomer, where movable cross-links connect the CD-modified polystyrene (PSCD) and PEA. The obtained composite acts as a highly sensitive stress-strain sensor.
Keywords : Chemical Sensors, Mechanical Sensors, Polymeric Network Designs, Carbon Filler

【序論】マクロ環状分子のシクロデキストリン(CD)の包接錯体を基盤としたナノスケールの架橋設計を用いてマクロスケールの高分子材料の機能化・強靱化を行ってきた¹。高分子側鎖間で包接錯体を形成した可逆性架橋材料²において、外部刺激により架橋形成・解離が可能である。また、外力により解離した包接錯体の再形成により自己修復性を示す。もう一つの架橋設計として、CD環を主鎖が貫通した可動性架橋が挙げられる。可動性架橋材料³は、外部刺激による架橋位置のスイッチングが可能である。

Fig. 1 に示すような架橋ネットワーク設計に基づき、導電性カーボンフィラーのKetjenblack(KB)を複合した可逆性・可動性架橋材料を作製した。『KB複合材料の導電性の変化』と『可逆的な錯体形成』を連動させたガスセンシング、『可動性架橋の動き』を連動させた応力ひずみセンシングの最近の研究状況について報告する。

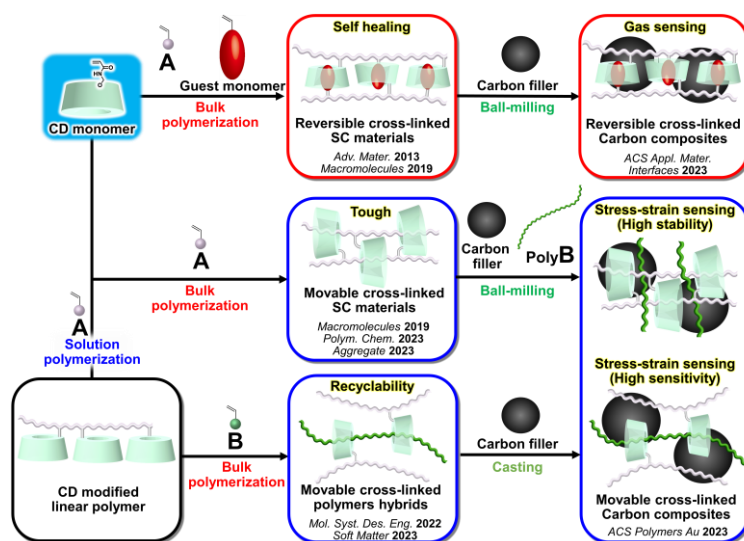


Fig. 1. Preparation of (a) gas sensing by reversible cross-linked carbon composites and (b) stress-strain sensing by movable cross-linked carbon composites with high stability and sensitivity.

【KB複合可逆性架橋材料とガス分子の包接錯体形成を用いたガスセンシング²⁾】

Poly(ethyl acrylate)(PEA)主鎖可逆性架橋材料と KB を遊星型ボールミル混合により複合した後、電極のある基板の上に塗布したデバイスを作製した (Fig. 2)。1 ppm に調整した種々のガスを流した後、作製したデバイスの電気抵抗変化によりガスセンシング特性を評価した。種々のアミン類ガスを流した場合、抵抗が減少し直鎖状アルキル鎖のヘキサンを流すと抵抗は少し増加した。分子動力学シミュレーションによるガス分子と CD 部位の錯体形成挙動とセンシング時の電気抵抗変化において強い相関がみられた。以上より CD 部位の包接錯体形成と電子特性によるガスセンシングを実現した。

【KB複合可動性架橋材料の電気抵抗変化を用いたひずみ-応力センシング³⁾】

KB 複合可動性架橋材料を2種類作製し、強靱性・導電性・ひずみ応答性を付与した (Fig. 3)。PEA 主鎖可動性架橋高分子材料と直鎖状高分子、KB をボールミル混合した材料において、延伸ひずみに対して線形的に電気抵抗が増加するひずみ応答性を示した。100 回の繰り返しの延伸にも安定な応答性を示した。もう一つの設計として、CD 修飾 Polystyrene の CD 環を PEA が貫通した材料と KB をキャスト法で複合した。延伸時に被包接高分子が CD 環から脱離することで相分離を招き、高いひずみ応答性を示した。指に装着された複合材料の電気抵抗変化に応じてサーボモーターが同じ動作をするリモート作動システムも実現した (Fig. 4)。

【参考文献】

1) Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks. Y. Takashima, *et. al. NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 10. 2) Leaf-inspired host-guest complexation-dictating supramolecular gas sensors. Y. Takashima, *et. al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 39777-39785. 3) Highly Stretchable Stress-Strain Sensor from Elastomer Nanocomposites with Movable Cross-links and Ketjenblack. Y. Takashima, *et. al. ACS Polymers Au* **2023**, *3*, 394-405.

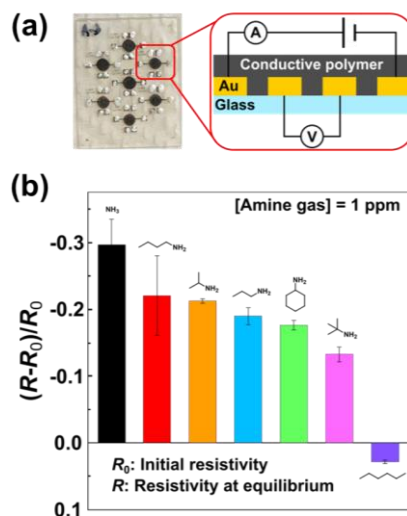


Fig. 2. (a) Photograph and schematic side view image of the gas-sensing devices. (b) Evaluation of gas sensing properties of the device with various gases.

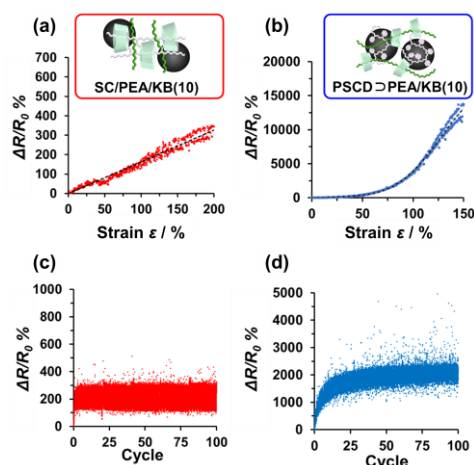


Fig. 3. Chemical components and $\Delta R/R_0$ of (a) SC/PEA/KB(10) and (b) PSCD $\supset$ PEA/KB(10) upon tensile deformation. $\Delta R/R_0$ of (c) SC/PEA/KB(10) and (d) PSCD $\supset$ PEA/KB(10) during 100 stretch-release cycles at 100% strain.



Fig. 4. Circuit and Photographs of stress-strain sensor and remote actuating system.

自動合成ロボットと情報科学及び理論化学の融合に基づいた新反応・新材料探索

(北大 ICR_eDD) 長田 裕也

Exploration of New Reactions and New Materials Based on the Fusion of Automated Synthetic Robots, Information Science, and Theoretical Chemistry (WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Yuuya Nagata

In the search for new reactions and materials, organic synthesis experiments that rely on the experience and manual labor of researchers continue to be the primary method. On the other hand, more efficient alternatives to such methods continue to be sought. While a wide variety of methods have been developed and proposed, the use of automated synthetic robots for synthesis and the search for new substances has recently been attracting attention (Figure 1). The use of automated synthetic robots in research is expected to achieve extremely high reproducibility and experimental accuracy and to improve the efficiency of simple and labor-intensive synthetic chemistry experiments.

This presentation will discuss the method to develop new reactions and new materials more efficiently by narrowing down the targets to be experimentally verified using informatics and theoretical chemistry and combining them with automated synthetic robots through research examples.

Keywords: Automated Synthesis Robot; Theoretical Chemistry; Information Science

新反応及び新材料の探索において、現在でも研究者の経験と手作業に依拠した有機合成実験が主たる手法であり続けている。一方でそのような研究手法に代わる、より効率的な手段が求められ続けている。これまでに多岐にわたる方法が開発・提案されてきた中で、最近では自動合成ロボットを使用した合成法の検討及び新物質探索が注目を集めつつある。自動合成ロボットを有機合成研究に活用することで、極めて高い再現性と実験精度を達成することができ、さらに単純で労働集約的な合成化学実験の効率化が大いに期待されている。

本講演では情報科学・理論化学を活用することで、実験検証すべき対象を絞り込み、さらに自動合成ロボットを組み合わせることで効率的に新反応・新材料を開発する手法について、個々の研究事例を通じて紹介する。



Figure 1. An automated synthetic robot to be introduced in this presentation.

柔軟なトリペプチドによる多様な巨大空間の構築とその制御

(お茶大基幹研) 三宅亮介

Construction and Control of Giant Space Using a Flexible Tripeptide (Ochanomizu University) ○ Ryosuke Miyake

Formation of artificial giant space from a flexible unit is still challenging in supramolecular chemistry due to entropic disadvantages. We have succeeded to form giant cyclic complexes with a diameter ~ 2 nm using an artificial flexible tripeptide possessing metal binding sites, in which metal coordination bonds connect the flexible peptides and control their conformations. Structural flexibility of the tripeptide allows the formation of three kinds of giant complexes depending on the coordination conditions. Herein, we report details of their formation process and discuss how to control complex giant structures using flexible units.

Keywords : Giant Space; Flexible Peptide; Cyclic Metal Complex; Formation Process

柔軟な骨格から巨大空間を形成することは、エントロピー的に不利なため非常に難しい。一方で、柔軟な骨格は生体システムで見られるように、形成条件の違いで様々な構造を作り分けることができる可能性がある。我々はこれまでに、柔軟な骨格による複合システムの創出に取り組んできた¹⁾。その中で、最近、柔軟なトリペプチド配位子を用いて、直径が約 2 nm の巨大空間を持つ環状金属錯体の構築に成功した²⁾。この環状金属錯体は、柔軟な骨格に起因して、わずかな形成条件の違いによりカテナン構造を含む 3 種類の巨大構造を形成することも報告した (図 1)。今回、これらの形成過程の詳細な観測から、柔軟な骨格からの巨大環状錯体の形成において、速度論の制御が重要であり、速度論と熱力学の協奏により、わずかにサイズの異なる環状錯体の作り分けが実現していることを明らかにした。また、発表では、速度論が支配的な形成過程において、本来不利なカテナン構造が形成した理由と合わせて、柔軟な骨格から巨大構造を形成するために必要な要因・学理についても議論する予定である。

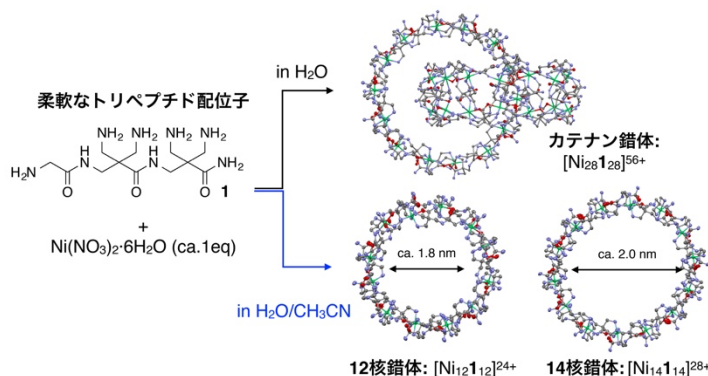


図 1. 柔軟なトリペプチド配位子から形成する 3 種類の巨大環状金属錯体

- 1) R. Miyake, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2022**, 102, 711, R. Miyake, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 7987.
- 2) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 8675.

フッ素原子の転位と脱離を伴うフッ素化ヘリセンの多段階骨格変換

(山形大理) ○村瀬 隆史

Multi-step skeletal transformation of fluorinated helicenes involving fluorine rearrangement and elimination (*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Takashi Murase

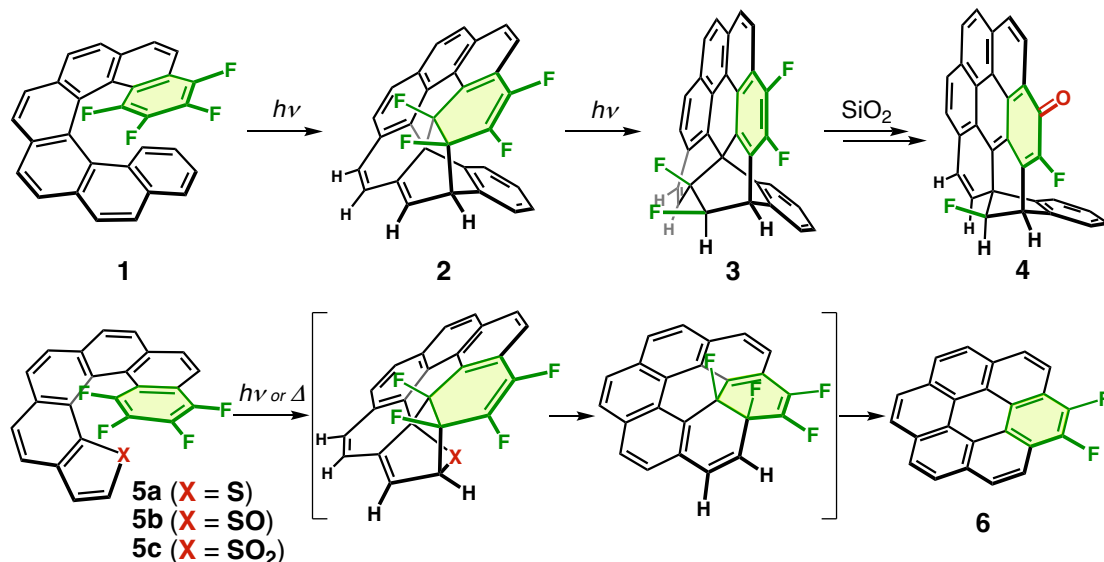
F_4 -[7]Helicene underwent a photoinduced Diels–Alder reaction followed by a photoinduced double fluorine atom transfer. The resulting product was unstable on silica gel, leading to the elimination of two fluorine atoms and yielding a difluorinated carbonyl compound. Similarly, F_4 -thia[6]helicene underwent a photoinduced Diels–Alder reaction, but the spontaneous elimination of one sulfur atom and two fluorine atoms produced F_2 -coronene. Moreover, S-oxidation of the thiophene ring facilitated the same transformation under heating conditions.

Keywords : Helicene; Fluorine; Coronene; Thiophene; Domino Reaction

芳香環がらせん状に縮環したヘリセンは、縮環数の増加に伴い、両末端の芳香環が近接し積層する。我々は、末端の芳香環をフッ素化することで、ヘリセンの層間隔を狭くするだけでなく、フッ素が関与する多段階の骨格変換を開発した。

F_4 -[7]ヘリセン **1** は、紫外光照射下で光誘起 Diels–Alder 反応 (**1**→**2**) と光誘起二重フッ素原子移動 (**2**→**3**) を連続的に起こした^{1,2)}。生成物 **3** はシリカゲル上で不安定であり、フッ素原子 2 個が脱離して、 F_2 -カルボニル体 **4** に変換された³⁾。

F_4 -チア[6]ヘリセン **5a** も同様に光誘起 Diels–Alder 反応を起こしたが、反応後に硫黄原子とフッ素原子 2 個が自発的に脱離し、 F_2 -コロネン **6** が生成した。この結果は、らせん状分子を押しつぶして平面円盤状分子に変換したことを意味する。さらにチオフェン環の硫黄原子を酸化した **5b** と **5c** では、加熱条件で **6** に変換された。



1) T. Murase, C. Matsuda, K. Adachi, T. Sawada, M. Fujita, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 97.

2) C. Matsuda, Y. Suzuki, H. Katagiri, T. Murase, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 538–547.

3) C. Matsuda, R. Igarashi, H. Katagiri, T. Murase, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200132.

シンポジウム | 特別企画：ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向

📅 2024年3月19日(火) 9:00 ~ 11:40 🏢 G02(階段教室 小)

[G02-2am] ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向

座長、シンポジウム関係者：高須 勲、若宮 淳志、瀬川 浩司、村上 拓郎、南後 守

有機金属ハライドペロブスカイト半導体を光電変換材料に用いたペロブスカイト太陽電池が塗布型の次世代太陽電池として注目を集めている。ペロブスカイト半導体薄膜の成膜法の開発の他、表面のパッシベーション技術開発や、電荷回収層材料の開発が進み、光電変換効率も26%を超え、国内企業でも実用化の動きが活発化している。本シンポジウムでは、材料化学の視点から、ペロブスカイト太陽電池の開発研究の最前線を紹介し、実用化に向けた動向についても概観する。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

🎤 日本語

9:05 ~ 9:25

[G02-2am-01]

ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた研究開発

○若宮 淳志^{1,2} (1. 京都大学、2. (株) エネコートテクノロジーズ)

🎤 日本語

9:25 ~ 9:45

[G02-2am-02]

ペロブスカイト太陽電池グリーンイノベーション基金事業

○村上 拓郎¹ (1. (国研) 産業技術総合研究所)

🎤 日本語

9:45 ~ 10:05

[G02-2am-03]

錫系ペロブスカイト太陽電池とそれを用いたペロブスカイトタンデム太陽電池の研究開発動向

○早瀬 修二¹ (1. 電気通信大学)

🎤 日本語

10:05 ~ 10:25

[G02-2am-04]

ペロブスカイトの軽量フレキシブル太陽電池モジュールの開発

○宮坂 力^{1,2} (1. 桐蔭横浜大学、2. ペクセル・テクノロジーズ株式会社)

10:25 ~ 10:35

休憩

🎤 日本語

10:35 ~ 10:50

[G02-2am-05]

フィルム型ペロブスカイト太陽電池の製品化に向けた開発状況と社会実装に向けた課題

○森田 健晴¹ (1. 積水化学工業株式会社)

🎤 日本語

10:50 ~ 11:05

[G02-2am-06]

高効率・高耐久ペロブスカイト太陽電池モジュールの実用化技術開発

○中島 淳二¹、堀 智¹、遠山 智之¹、岡本 朋也¹、加藤 誠喜¹、土本 勝也²、渡邊 恒暁² (1. 株式会社アイシン、2. イムラ・ジャパン株式会社)

◆ 日本語

11:05 ~ 11:20

[G02-2am-07]

ガラス建材一体型ペロブスカイト太陽電池の開発

○松井 太佑¹ (1. パナソニックホールディングス株式会社)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:35

[G02-2am-08]

ペロブスカイト太陽電池実用化への挑戦

○堀内 保¹ (1. 株式会社エネコートテクノロジーズ)

11:35 ~ 11:40

開会挨拶

実用化に向けたペロブスカイト太陽電池の高性能化技術開発

(京大化研¹・エネコートテクノロジーズ²) ○若宮 淳志^{1,2}

R&D on Perovskite Photovoltaics toward Practical Application (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, ²*EneCoat Technologies, Co. Ltd.*) ○Atsushi Wakamiya^{1,2}

Perovskite solar cells have attracted much attention as next-generation solar cells that can be fabricated by coating materials and have a lightweight and flexible shape. Our research focuses on the materials chemistry to improve the performance of solar cells. Based on our research achievements, we established a startup, EneCoat Technologies, in 2018, and are working to commercialize perovskite photovoltaics. In this presentation, the latest research results regarding the structural modification method of the perovskite layer surface¹⁻³⁾ as well as charge collecting monomolecular layer materials⁴⁾ toward the practical application.⁵⁾

Keywords : *Perovskite; Photovoltaics; Surface Modification; Organic Semiconductors; Applications*

ペロブスカイト太陽電池は、材料の塗布で作製できる軽量でフレキシブルな形状をもつ次世代太陽電池として注目を集めている。我々は、材料化学の観点から、本太陽電池の高性能化研究を展開してきた。2018年には、スタートアップを設立し、その実用化にも取り組んでいる。本講演では、独自に開発したペロブスカイト層の表面の構造修飾法¹⁻³⁾や単分子電荷回収層材料⁴⁾を用いたペロブスカイト太陽電池の高性能化研究について、我々の最新の研究成果⁵⁾と、その実用化に向けた取り組みを紹介する。

本研究の一部は、本研究は、NEDO、JST 未来社会創造プログラムおよび科研費の助成を受けて行われたものです。また、多くの共同研究者に感謝します。

- 1) S. Hu, K. Otsuka, R. Murdey, T. Nakamura, M. A. Truong, T. Yamada, T. Handa, K. Matsuda, K. Nakano, A. Sato, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2096.
- 2) S. Hu, J. Pascual, W. Liu, T. Funasaki, M. A. Truong, S. Hira, R. Hashimoto, T. Morishita, K. Nakano, K. Tajima, R. Murdey, T. Nakamura, A. Wakamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 56290.
- 3) S. Hu, P. Zhao, K. Nakano, R. D. J. Oliver, J. Pascual, J. A. Smith, T. Yamada, M. A. Truong, R. Murdey, N. Shioya, T. Hasegawa, M. Ehara, M. B. Johnston, K. Tajima, Y. Kanemitsu, H. J. Snaith, A. Wakamiya, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2208320.
- 4) M. A. Truong, T. Funasaki, L. Ueberricke, W. Nojo, R. Murdey, T. Yamada, S. Hu, A. Akatsuka, N. Sekiguchi, S. Hira, L. Xie, T. Nakamura, N. Shioya, D. Kan, Y. Tsuji, S. Iikubo, H. Yoshida, Y. Shimakawa, T. Hasegawa, Y. Kanemitsu, T. Suzuki, A. Wakamiya, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528.
- 5) T. Nakamura, Y. Kondo, N. Ohashi, C. Sakamoto, A. Hasegawa, S. Hu, M. A. Truong, R. Murdey, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, (doi.org/10.1093/bulcsj/uoad025).

ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けたグリーンイノベーション基金事業

(産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター) ○村上 拓郎
Green Innovation Project for the Commercialization of Perovskite Solar Cells (Global Zero-Emission Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST) ○Takuro N. Murakami

The innovation with the new technologies is necessary for the carbon neutrality in 2050. Perovskite solar cells (PSCs) are one of the candidates of the ultra-light photovoltaics from their flexible characteristics of the perovskite layers for potentials of the film-type of solar cells. Coating and printing for the fabrication processes of PSCs are expected to lead the low-cost photovoltaics. In addition, higher than 18% power conversion efficiency of PSCs has been reached in the practical sized modules about 800 cm², and they are expected to become next-generation solar cells that enable solar power generation at the low-load-bearing capacity roofs such as the factories, gymnasiums in the school, carport, and the wall of the buildings. However, the practical application of the perovskite solar cells requires the long-term durability and development of the layers coating processes that enable mass production.

For the commercialization of perovskite solar cells, national research project was established in FY2021 as the Green Innovation fund project, and we are working on the development of high durability technology, cell fabrication technology for the mass-production of perovskite solar cells, methodologies for analyzing perovskite solar cells, and performance and reliability evaluation technology. This presentation will introduce the activities in the project.

Keywords : Carbon neutral; Perovskite solar cells; Green innovation; Ultra-light; Film-type;

2050 年のカーボンニュートラル実現には、科学技術によるイノベーションが必要である。ペロブスカイト太陽電池 (PSC) は、ペロブスカイト層が結晶粒から成り、歪を吸収する為、フレキシブル化が可能で、超軽量フィルム型太陽電池の実現が期待されている。さらに PSC の作製プロセスにおいて塗布や印刷技術を活用することで、低コスト化も期待されている。現在、PSC の光電変換効率は、800cm² 程度の実用サイズモジュールで 18% 以上と実用可能な効率に達しており、耐荷重の低い屋根、例えば工場、体育館、カーポート屋根やビル壁面での太陽光発電を可能にする次世代太陽電池として期待されている。しかし、ペロブスカイト太陽電池の実用化には、長期耐久性と量産を可能にする成膜プロセスの開発が必要である。

2021 年度にスタートしたグリーンイノベーション事業においてペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた、産学官による技術開発が行われている。産総研ではペロブスカイト太陽電池の共通基盤技術開発として量産化に資する塗布技術、高耐久化技術、セル作製技術、解析手法、性能・信頼性評価技術の開発に取り組んでいる。本発表では、プロジェクトにおける活動を紹介する。

錫系ペロブスカイト太陽電池とそれを用いたペロブスカイトタンデム太陽電池の研究開発動向

(電気通信大学・i-PERC) 早瀬修二

Frontier of research and development of Tin-based perovskite solar cells and their application to perovskite tandem solar cells

(i-PERC, The University of Electrocommunications) Shuzi Hayase

Since the bandgap of Tin-based perovskite (Lead-free tin perovskite (Sn-PVK) and Tin-Lead alloyed perovskite (SnPb-PVK)) are between 1.2 eV and 1.4 eV, they have potentials theoretically to be high efficiency-single junction solar cells from the viewpoint of SQ limit. The efficiency of the SnPb-PVK-PV was enhanced to 23-24% which is close to that of Pb-PVK-PV (25-25%). The efficiency of the Sn-PVK-PV is still 14-15% because of the short carrier lifetime which is brought about by the lattice defects such as ion vacancy, antisite, interstitial, and Sn^{4+} . Some of the approaches to overcome these problems are reviewed. The stability of these perovskite solar cells is also discussed. Since the SnPb-PVK-PV has narrower bandgap of around 1.25 eV, these cells are considered as the bottom cells of the all-perovskite tandem cells giving flexible tandem solar cells. The efficiency over 29% (as of the end of 2023) is reported. To enhance the efficiency, the top-cell efficiency, bottom-cell efficiency and interconnection layer has to be well-designed. The recent progress on these all-perovskite tandems is reviewed.

Keywords : Tin perovskite, Tin-Lead perovskite, Sn-PVK, SnPb-perovskite, tandem solar cell

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池 (Pb-PVK-PV) の効率は PIN (逆構造)、NIP (順構造) とともに約 26% に達している (2023 年末時点)。一方、錫は鉛と同じ 14 族に属し、欠陥がない錫ペロブスカイト太陽電池の効率は理論的には鉛ペロブスカイト太陽電池と類似した性能が期待できる。錫系ペロブスカイト太陽電池

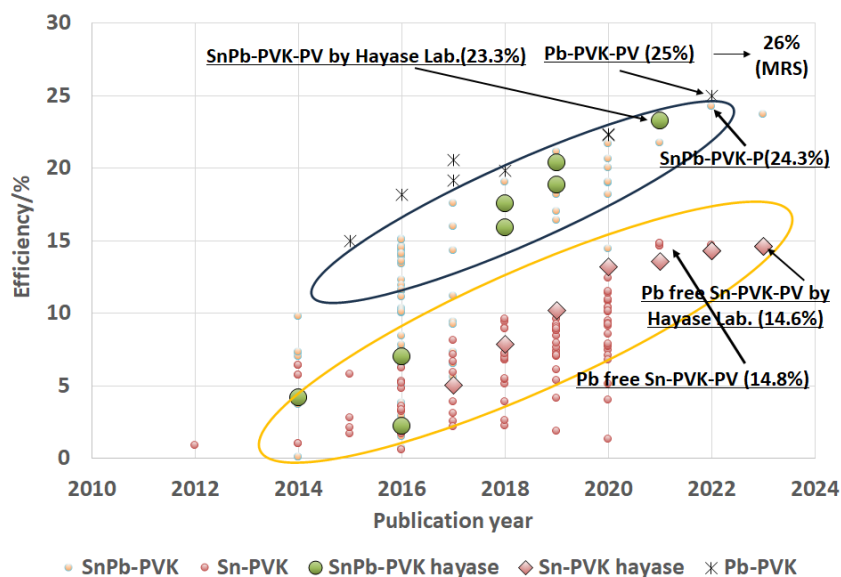


図1 鉛ペロブスカイト、錫ペロブスカイト、錫鉛ペロブスカイト太陽電池 (PIN 逆構造に限定) 効率の推移

池（鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池、錫鉛ペロブスカイト）の効率の推移を逆構造 Pb-PVK-PV を含めて  1 にまとめて示す。SnPb-PVK-PV の効率は 23-24% に向上しており、逆構造の Pb-PVK-PV の効率に近づいている。一方、Pb-free Sn-PV-PVK の効率も年度ごとに向上し 14-15% に達している。どちらも Sn^{4+} 不純物の低減、

HTL/PVK, PVK/ETL ヘテロ界面の欠陥を種々のパッシベーションにより低減し効率の向上を図ってきた。我々の例を含めそのアプローチのいくつかを述べる¹⁾。また逆構造の錫系ペロブスカイト太陽電池が順構造よりも高い効率を示す理由についても議論する²⁾。SnPb-PVK-PV の耐久性がいくつかの論文で議論されており、85℃の耐久性試験に耐える太陽電池構成が報告されている。

一方、SQ limit を超える高効率太陽電池を目指してペロブスカイトタンデム太陽電池（ 2）の研究が盛んである。トップセルは 1.6-1.8eV のバンドギャップを有する Pb-PVK-PV で可視光領域を光電変換する。ボトムセルはバンドギャップが 1.1-1.3eV の太陽電池で Si 太陽電池、CIGS 太陽電池、SnPb-PVK-PV 等が検討されている。トップセル、ボトムセルの効率向上と電流整合、interconnecting layer など各層の設計が重要である。Pb-PVK-PV/Si-PV タンデム太陽電池の効率が最も高く 33.9%、Pb-PVK-PV/SnPb-PVK-PV（全ペロブスカイトタンデム太陽電池）の効率は 29% に達している³⁾。我々は 26-27% の効率を報告している⁴⁾。Interconnecting layer の設計指針、耐久性の観点から問題視されているトップ層の光照射層分離等を含め、ペロブスカイトタンデム太陽電池の問題点とその解決策をレビューする。

- 1) "Bottom Hole Extraction Layer and Top In-situ Protection Layer Yields over 14% Efficiency in Sn-based Perovskite Solar Cells" Wang Lian, Shuzi Hayase, et al., *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7, 3703-3708.
- 2) "Sn perovskite solar cells with tin oxide nanoparticle layer as hole transport layer", Takeshi Kitamura, Shuzi Hayase, et al., *ACS Energy Lett.*, **2023**, 8, 3565-3568.
- 3) Martin Green, et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2023**, 31, 651-663, Efficiency Table 62.
- 4) "All Perovskite Tandem Solar Cells Approach 26.5% Efficiency by Employing Wide Bandgap Lead Perovskite Solar Cells with New Mono-molecular HTL Layer" Bi, Huan; Segawa Hiroshi, Hayase, Shuzi, et al, *ACS Energy Lett.*, **2023**, 8, 3852-3859.

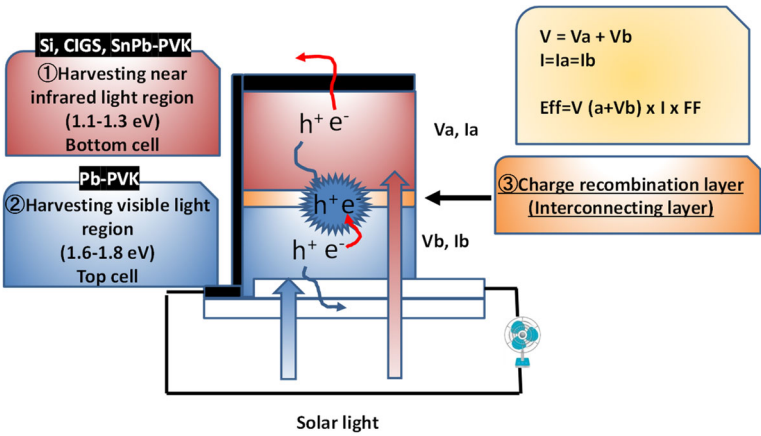


図2 ペロブスカイトタンデム太陽電池の構造

表1 ペロブスカイトタンデム太陽電池の効率

Tandem	Efficiency	Area	Institute
	%	cm ²	
Pb PVK(top)/Si(Bottom)	** 33.7	1.004	KAUST
Pb-PVK/CIGS	24.2	1.045	HZB
Pb-PVK/SnPb-PVK	* 28.2	1.038	Nanjing Univ.
Si(single) PV	26.8	274.4	Longi
Pb PVK PV	26.0	0.075	IoS/CAS

*29.1%, 0.049 cm² **33.9% 1 cm² (Longi)

ペロブスカイトの軽量フレキシブル太陽電池モジュールの開発

(桐蔭横浜大) 宮坂 力

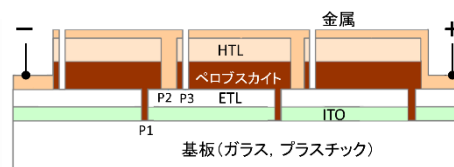
Development of lightweight flexible modules of perovskite solar cells

(Toin University of Yokohama) ○Tsutomu Miyasaka

Achieving the highest efficiency of crystalline silicon (26.1%), major factor of perovskite solar cells that differentiates them from crystalline silicon is light weight and flexibility of large-area modules. This lecture will focus on module fabrication using plastic substrates and discuss the crystallization technology for large area coating in order for Japanese manufacturing companies to win the competition in production technology.

Keywords : perovskite solar cell, photovoltaics, lightweight flexible, module

ラボ実験ではペロブスカイト太陽電池の高効率化が進んでいるが、産業実用化には大面積かつ高電圧出力のモジュールの開発が必須である。現在、大面積のモジュール開発は試作ラインを整備した企業で進んでおり、中国の GCL 社 (昆山協鑫光電材料有限公司) では、サイズ 1×2 m のモジュールが変換効率 18%を達成しているとの情報であり、mサイズのモジュールの効率は中国企業が先行して 20%に近づきつつある。しかし、これらは重いガラス基板もジュールである。一方、発電層がミクロンオーダーの厚みのペロブスカイト半導体はフィルム基板に塗布することにより、軽量フレキシブルなモジュールに作りこむことができるのが大きな優位点である。このようなプラスチックフィルム型のモジュールの開発は、積水化学を代表としてわが国が進んでおり、化学の低温での成膜とペロブスカイト晶析技術を駆使した高い技術を必要とするため、日本が生産技術をリードする可能性が期待できる。大面積フィルムモジュールは難易度が高いために効率は 10~15%程度であるが、ペロブスカイト太陽電池の特長である低光量下でも維持する高い変換効率(>30%)は、半屋外環境（窓、壁、屋内、ベランダなど）での用途を大きく広げるため、この応用に向けて軽量フレキシブルモジュールの社会実装が極めて重要と考える。製作において、プラスチック基板は水分吸収が高いためにガスバリア機能を具備する必要がある。実験室で作製するモジュールでは対策としてペロブスカイト結晶原料に高分子(PMMA等)を添加して結晶成膜を行うことで、耐久性が大きく改善され、発電層内部に疎水性の化合物を passivation 材料としてドーピングすること、さらにこれに加えてシリカ膜等を被覆したガスバリアフィルムを用いることが保存耐久性を高める。筆者らはフィルムモジュール作製に低温で成膜の可能なインクジェット印刷法を成膜に採用しており、モジュール全体の封止には熱融着材料を用いることで耐久性を高めている。右図は基板上の直列接合構造であり、レーザースクライバーを使って作製する。講演ではモジュール開発の動向も紹介する。



フィルム型ペロブスカイト太陽電池の製品化に向けた開発状況と社会実装に向けた課題

(積水化学工業株式会社) ○森田健晴、早川明伸

Development for commercialization of film-type perovskite solar cells and Challenges for social implementation (Sekisui Chemical Co.,ltd) ○Takeharu Morita, Akinobu Hayakawa²

The perovskite solar cells have attracted attention in recent years. We have been developing for commercialization of film-type perovskite solar cells, and have been challenging for social implementation. Sekisui has made excellent progress and leads the industry in three representative requirements. The first is conversion efficiency as a module. The module is designed to be used for an extended period and has achieved a conversion efficiency of 15%. The second is durability. Under current solar cell standards, durability equivalent to 10 years has been confirmed. The third is the mass production process. We can already produce 300 mm width using the R to R process and plan to produce 1 m widths in the fall of 2025. To put this into practical use, we have begun demonstration and construction experiments in various fields with cooperating partners. Initial activities include factory roofs, dome stadiums, building walls, and public infrastructure such as airports, ports, railroads, and highways.

Keywords : Perovskite Solar cells, Roll-to-roll Processing,

1. はじめに

当社は創業以来、社会課題解決に取り組んできた。現在注力している重要な社会課題としてエネルギー問題があり、その解決への挑戦の一つであるフィルム型ペロブスカイト太陽電池のロール・トゥ・ロール製造技術の開発状況とともに社会実装に向けた課題について報告する。

2. ロール・トゥ・ロールプロセス

当社のフィルム型ペロブスカイト太陽電池はセルを全工程ロール状に製造する『ロール・トゥ・ロールプロセス』で製造される。ロール状の基材に対して真空成膜での電極形成、切削加工、塗工を全てロールで行うため、高い生産性が期待できる。

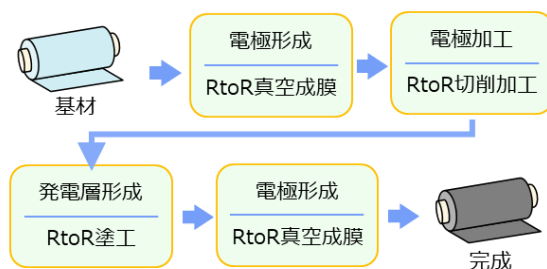


Fig. 1. Roll-to-Roll Processing (RtoR) .

3. 製造技術開発の進捗状況

ペロブスカイト太陽電池は一般的に変換効率が高く、耐久性に大きな課題を有している。当社は当初から耐久性の改善を開発の軸として進め、太陽電池の材料面と構造

面の両方からその課題を解決できた。そのため、グローブボックスやドライルームといった制約のない環境でのロール・トゥ・ロール製造技術にいち早く着手し、開発を進めている。これまでの検討で 30cm 幅でのロール・トゥ・ロールの基本的な要素技術は確立でき、数百メートルの連続試作が可能となっている。現状、本プロセスにて製造した 30cm 角での変換効率は最高 15%を超えており、現在その品質安定化を図り、バラつき低減に取り組んでいる。

さらに、NEDO グリーンイノベーション基金の活用により、1m 幅の製造装置の導入を行っており、2025 年までに 1m 幅での製造技術を確認したいと考えている。

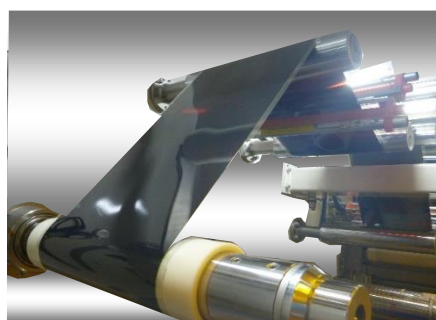


Fig.2 Roll-to-Roll Coating Machine (30cm width)

4. 事業展開に向けた実証実験の取組み

上記 30 cm 幅のパイロットラインで製造したサンプルは既に社内での 2 年以上の屋外暴露試験を実施しており、大阪本社ビルへの設置とともに、さらに多数の客先との施工・設置に関わる実証実験を開始している。



Fig.3 Outdoor Test@Research Labo.



@Office Building

今後の大きな課題は太陽電池の性能向上や耐久性の確保と太陽電池の生産性向上とともに設置費用をいかにして安くしていくかが最大の課題であり、各用途に向けた顧客との設置・施工に関わる技術開発の構築が非常に重要と考えている。

高効率・高耐久ペロブスカイト太陽電池モジュールの実用化技術開発

(株式会社アイシン¹・イムラ・ジャパン株式会社²) ○中島 淳二¹・堀 智¹・遠山 智之¹・岡本 朋也¹・加藤 誠喜¹・土本 勝也²・渡邊 恒暁²

Development of practical technology for highly efficient/durable perovskite solar cell modules (¹ AISIN CORPORATION, ² IMRA JAPAN CO., LTD.) ○ Junji Nakajima,¹ Satoru Hori,¹ Tomoyuki Toyama,¹ Tomonari Okamoto,¹ Masaki Kato,¹ Katsuya Tsuchimoto,² Tsuneaki Watanabe²

Aisin Group is promoting various initiatives towards realizing a carbon-neutral society. Perovskite solar cells have the potential to provide clean energy on-site, so they are an extremely important technology for Aisin, which has many manufacturing plants. We are proceeding with development using the Green Innovation Fund project with a view to start demonstration experiments at our own factory in 2025. In this lecture, we plan to introduce Aisin's recent efforts in solar cell research and development.

Keywords : Perovskite solar cell; Carbon Neutral; Large scale module; High efficiency; High durability

アイシングループは、カーボンニュートラル社会の実現に向けて様々な取り組みを推進しています。ペロブスカイト太陽電池はオンサイトでクリーンエネルギーを供給できる可能性があるため、多くの製造工場を持つアイシンにとって非常に重要な技術です。2025年の自社工場実証開始に向け、グリーンイノベーション基金を活用し開発を進めています。本講演では、弊社における最新の太陽電池開発に関する取り組み内容を紹介する予定です。



ガラス建材一体型ペロブスカイト太陽電池の開発

(パナソニックホールディングス株式会社) ○松井太佑

Development of Building Integrated Perovskite Photovoltaic Glass (Panasonic Holdings Corporation) ○Taisuke Matsui

We Achieved world's highest level energy conversion efficiency of 18.1% in a practical size of 804cm² by our unique material composition and process innovations. Using the unique inkjet printing technology that we have cultivated over the years, we are able to directly print perovskite solar cells on building glass materials which has unevenness and undulation. This enables us to improve reliability, rigidity and flexibility in size and design. This product is able to generate electricity with harmonizing our lives integrated with windows, walls, or wherever glass is used.

Keywords : Perovskite Solar Cell; BIPV

当社独自の材料組成やプロセスの工夫により、大面積でも高効率を保つことに成功しており、実用サイズの 804cm²にて世界最高レベルの発電効率 (18.1%) を有するペロブスカイト太陽電池を実現しています。また、当社でこれまで培った独自のインクジェット技術を用いて、凹凸やうねりを有する建材ガラス上にペロブスカイト太陽電池を直接、均一に塗布・形成することができ、太陽電池としての信頼性向上と建材としての剛性を確保することを目指しています。これにより、水・酸素に弱いペロブスカイト太陽電池の弱点を克服しつつ、透過率の制御やグラデーション加工等のデザインの自由度やサイズの自由度を高め、建材一体型太陽電池として求められる性能の達成が可能となります。この技術を活用することで、従来設置が困難とされていた 窓・壁 等 ガラスが利用されるあらゆる個所に意匠性を害することなく、まち・暮らしに調和しながら発電することを目指しています。



(a)グラデーション加工した 30cm モジュールの写真

(b)ガラス建材一体化ペロブスカイト太陽電池の構造 (CG)

(c)Fujisawa SST におけるバルコニー一体型太陽電池の実証試験

ペロブスカイト太陽電池実用化への挑戦

(エネコートテクノロジーズ¹⁾) ○堀内 保¹

Challenges for the Commercial Development of Perovskite Solar Cells

(¹EneCoat Technologies Co., Ltd.) ○Tamotsu Horiuchi,¹

Perovskite solar cells are a promising source of renewable energy. Their versatility and potential for low-cost production make them attractive targets for commercial development. EneCoat Technologies is a start-up from Kyoto University and the only company in Japan that specializes in the manufacture of perovskite solar cells. Our company is developing film-type solar cells for portable, remote power sources. The devices have inverted PIN structures and use monolayer hole-transport layers.¹ As shown in Fig. 1 (left), the lower transparency of the film substrate compared to glass substrates leads to lower short-circuit current density (J_{sc}). Despite this, as shown in Fig. 1 (right), we have successfully realized a 7.5 cm square film-type module with a power conversion efficiency (PCE) of 19.4%.

Keywords: perovskite solar cells; thin film solar cells; solar modules; fabrication technology

カーボンニュートラル実現のため、省エネ、再生可能エネルギーの使用、非電力分野の電化などが対策として挙げられ、その中でもペロブスカイト太陽電池が注目されている。エネコートは京都大学発の、国内で唯一ペロブスカイト太陽電池を専業とするスタートアップである。エネコートは、単分子膜を形成する正孔輸送材料¹⁾を用いた逆型構造のフィルム型太陽電池を開発しており、設置場所を選ばない「どこでも電源⑧」を目指している。図1（左）にセル、図1（右）に7.5 cm 角フィルムモジュールの発電性能を示す。フィルム基材の透過性は、ガラスに比較して低いことから短絡電流密度 (J_{sc}) が低くなってしまいが、弊社では光マネジメントなどの工夫を施すことで、7.5cm 角のフィルムモジュールにて光電変換効率 19.4 %を達成した。

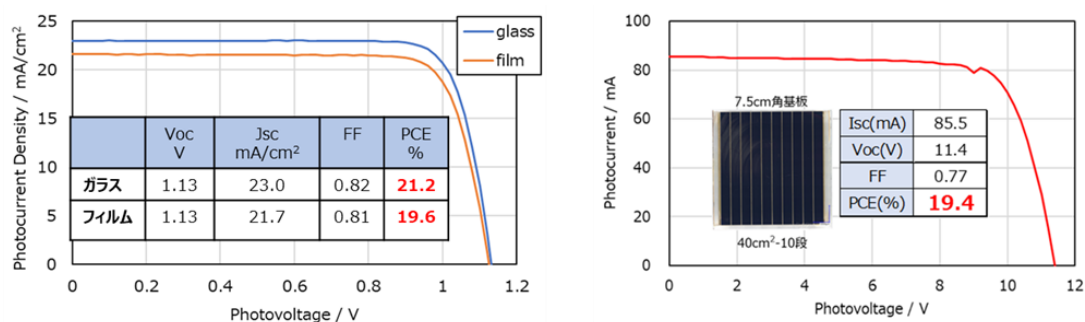


Figure 1 (left) compares typical forward J - V curves for glass-based and film-based 0.1 cm² solar cells, while Figure 1 (right) shows the forward J - V curves for a 7.5 cm² film-based module.

1) A. Wakamiya et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 7528.

シンポジウム | 特別企画：Lectureship Award MBLA 20周年記念特別講演会

📅 2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:40 🏠 G01(階段教室 大)

[G01-2pm] Lectureship Award MBLA 20周年記念特別講演会

Lectureship Award MBLA 設立20 年を機に講演会を開催する。本講演会では、直近のMBLA 受賞者の最先端研究に加えて各人の研究マインドやビジョンを、また特別講演として山本尚先生からイノベーションを生む研究についてお話いただく計画である。MBLA 受賞者は、独創的で卓越した研究成果を次々に挙げているだけでなく、欧米の一流研究機関を巡る講演ツアーを経験し、国際性においても大変優れた資質を兼ね備え、まさに次世代研究者の目標となる存在である。山本尚先生の高い視座からのメッセージとともに、日本化学会に集う若手研究者がこれらの講演の聴講によって、この上ない刺激を受けることは間違いないであろう。本会は国際競争力のある高度人材養成の方向性を再確認する絶好の機会であり、日本の有機化学分野の発展並びに人材育成に大きな貢献をもたらすことを確信している。

◆ 英語

13:00 ~ 13:15

[G01-2pm-01]

A Catalyst for Epigenome Sensing and Regulation

○山次 健三¹ (1. 千葉大学)

◆ 英語

13:15 ~ 13:30

[G01-2pm-02]

炭素-スルホニル結合の還元的活性化を経由するラジカル分子変換

○南保 正和¹ (1. 名大)

◆ 英語

13:30 ~ 13:45

[G01-2pm-03]

双性イオンと一電子移動の組み合わせによる反応性創出

○大松 亨介¹ (1. 名古屋大学)

◆ 英語

13:45 ~ 14:00

[G01-2pm-04]

極性転換の拡張：芳香環、窒素、リン、そしてその先へ

○平野 康次¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科)

◆ 英語

14:00 ~ 14:15

[G01-2pm-05]

新奇な非ベンゼン系炭化水素の探求：特異な電子構造と安定性をあわせもつ光・電子機能性材料を目指して

○深澤 愛子¹ (1. 京都大学)

14:15 ~ 14:25

休憩

◆ 英語

14:25 ~ 14:40

[G01-2pm-06]

MBLAが与えてくれた新しい方向性

○熊谷 直哉¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 英語

14:40 ~ 14:55

[G01-2pm-07]

柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にした超分子集合体・システム

○生越 友樹^{1,2} (1. 京大院工、2. 金沢大WPI-NanoLSI)

◆ 英語

14:55 ~ 15:10

[G01-2pm-08]

量子化学計算に基づく反応性予測

○前田 理¹ (1. 北海道大学)

◆ 英語

15:10 ~ 15:25

[G01-2pm-09]

新しい分子触媒作用と反応性の開拓

○鷹谷 絢¹ (1. 東京工業大学)

◆ 日本語

15:25 ~ 15:40

[G01-2pm-10]

破壊的イノベーション

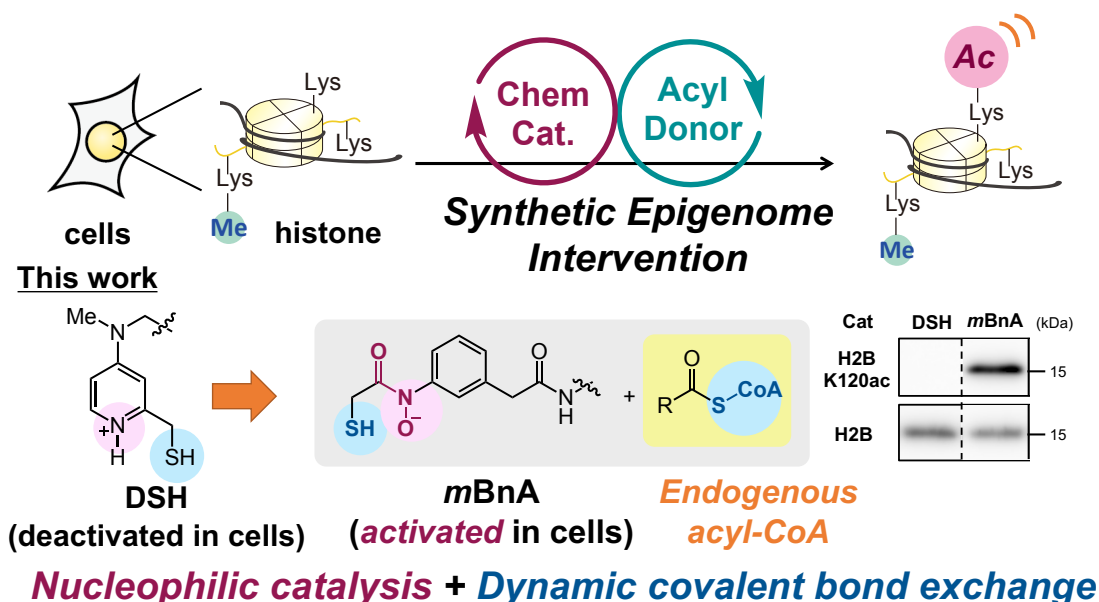
○山本 尚¹ (1. 中部大学)

A Catalyst for Epigenome Sensing and Regulation

(¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University) ○Kenzo Yamatsugu¹

Keywords: Catalyst; Epigenome; Histone; Acylation; acetyl-CoA

Life emerges from biomolecules and a network of chemical reactions among them. Post-translational modifications of histone proteins are the representative. They regulate gene transcription and thus form the basis of epigenome. We have been developing chemical catalysts that acylate histone proteins in living cells to synthetically regulate the epigenome.¹ If successful, it will be a new way to regulate life and will also serve as a useful cell biology tool. In this talk, I will discuss a catalyst enabling in-cell histone lysine acylation with endogenous acyl-CoA as the sole acyl donor.² Its application to sense in-cell acyl-CoA concentration under various environmental stimuli will also be disclosed.



1) a) Y. Amamoto, Y. Aoi, N. Nagashima, H. Suto, D. Yoshidome, Y. Arimura, A. Osakabe, D. Kato, H. Kurumizaka, S. A. Kawashima, K. Yamatsugu, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7568. b) Y. Fujiwara, Y. Yamanashi, A. Fujimura, Y. Sato, T. Kujirai, H. Kurumizaka, H. Kimura, K. Yamatsugu, S. A. Kawashima, M. Kanai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2021**, *118*, e2019554118. c) C. Adamson, H. Kajino, S. A. Kawashima, K. Yamatsugu, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14976. d) K. Yamatsugu, S. A. Kawashima, M. Kanai, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2018**, *46*, 10. 2) M. Habazaki, S. Mizumoto, H. Kajino, T. Kujirai, H. Kurumizaka, S. A. Kawashima, K. Yamatsugu, M. Kanai *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 5790.

Radical-based Transformations through Reductive Carbon–Sulfonyl Bond Activation

(¹*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*)

○ Masakazu Nambo¹

Keywords: Sulfone; Radical; C–SO₂ bond activation; Photoredox catalysis; Alkylation

Organosulfones are versatile intermediates in organic synthesis because of the ease with which they permit facile structural modification through α -functionalization or conjugate addition.¹ Due to the inherent stability of sulfonyl groups, strong reducing agents such as Na amalgam and Mg are generally required for their removal. Recently, organosulfones have attracted considerable attention in cross-coupling reactions as a new class of electrophiles.² Our group and others have developed several transition-metal catalyzed cross-coupling reactions of functionalized aromatic and benzylic sulfones via carbon–sulfonyl (C–SO₂) bond activation.^{2c} Substituents on the sulfonyl group were found to provide a powerful new avenue for controlling reactivity. Building on these reports, next we envisioned that a controlled single electron reduction of sulfones would have the potential to establish a new method for the generation of carbon radicals in organic synthesis and expand the utility of sulfones. In this presentation, we will present a radical-based transformations through reductive C–SO₂ bond activation of sulfones.

1. Giese reaction via reductive desulfonylation of alkylsulfones

We have developed a simple method for the conversion of tertiary alkylsulfones to tertiary alkyl radicals, and their alkylation to generate quaternary carbon centers.³ The Giese reaction proceeds efficiently using readily available Zn powder with 1,10-phenanthroline (phen) as a new single electron reducing agent. The tetrazolyl group on the sulfonyl group was found to be an effective substituent for radical generation. A variety of quaternary products could be synthesized from tertiary alkylsulfones and electron-deficient olefins. And substrates in which the olefin moieties were introduced by α -alkylation of secondary sulfones can be employed in an intramolecular Giese reaction, giving interesting spiro compounds. The radical generation process involving a single electron transfer and subsequent fragmentation of sulfone radical was investigated by control experiments and theoretical calculations.

2. Desulfonylative transformations by visible-light photoredox catalysis

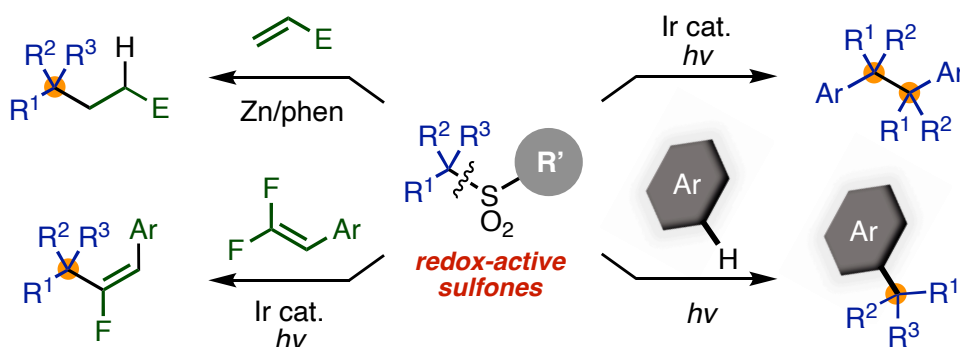
Building on our previous work with regards to the application of sulfones in catalysis, we found that visible-light photoredox catalysts can be employed to promote the reductive desulfonylation of tertiary alkylsulfones and their reaction with *gem*-difluoroalkenes.⁴ Notably, this method produces thermodynamically unfavorable *E*-fluoroalkenes as the major products in one-pot, compounds that are difficult to synthesize by traditional routes. Investigation of the origin of stereoselectivity indicates that the Ir catalyst also promotes photocatalytic *Z/E*

isomerization of initially generated *Z*-isomers to give the observed *E*-isomers.

When benzylic sulfones were used instead of alkyl sulfones, the desulfonylative homocoupling proceeded smoothly.⁵ This method enables the facile synthesis of a variety of multiply-arylated ethanes, including those functionalized with deuterium or fluorine at the benzylic position prior to cross-coupling, which provides interesting motifs in medicinal chemistry.

3. Visible-light-induced direct C–H alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are fragments of graphene that have attracted considerable attention as a new class of carbon-based materials. The functionalization of edge positions in PAHs is important to enable the modulation of physical and chemical properties essential for various applications. However, straightforward methods that combine functional group tolerance and regioselectivity remain sought after. We have developed a photochemical approach for the direct alkylation of carbon–hydrogen bonds in PAHs that takes place in a regiospecific manner, an outcome that has never been achieved in the related thermal reactions.⁶ A reaction mechanism involving a single electron transfer process from photo-excited PAHs to sulfones, and a rationale for the origin of regioselectivity are proposed on the basis of spectroscopic analyses and theoretical calculations.



- 1) a) B. M. Trost, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 107. b) B. M. Trost, C. A. Kalnmals, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11193.
- 2) a) M. Nambo, Y. Maekawa, C. M. Crudden, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3013. b) J. Corpas, S. H. Kim-Lee, P. Mauleon, R. G. Arrayas, J. C. Carretero, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 6774. c) M. Nambo, C. M. Crudden, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 3978.
- 3) M. Nambo, Y. Tahara, J. C.-H. Yim, D. Yokogawa, C. M. Crudden, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4866.
- 4) a) M. Nambo, K. Ghosh, J. C.-H. Yim, Y. Tahara, N. Inai, T. Yanai, C. M. Crudden, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 9526. b) Y. Tahara, K. Ghosh, M. Nambo, *Can. J. Chem.* **2023**, *101*, 491.
- 5) R. Ohkura, M. Ohtsuka, J. C.-H. Yim, M. Nambo, C. M. Crudden, *Synlett* **2023**, *34*, 81.
- 6) Manuscript in preparation.

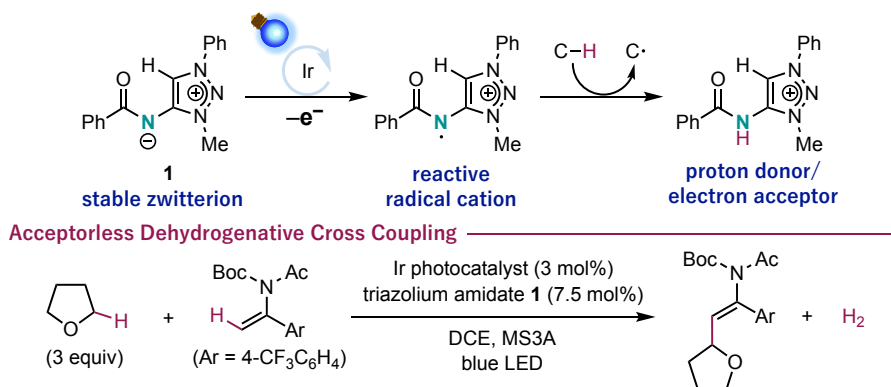
Photocatalytic Reactivity of Zwitterions

(¹*Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM) and Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kohsuke Ohmatsu¹

Keywords: Radical, Photoredox Catalysis, Zwitterion, C–H Functionalization

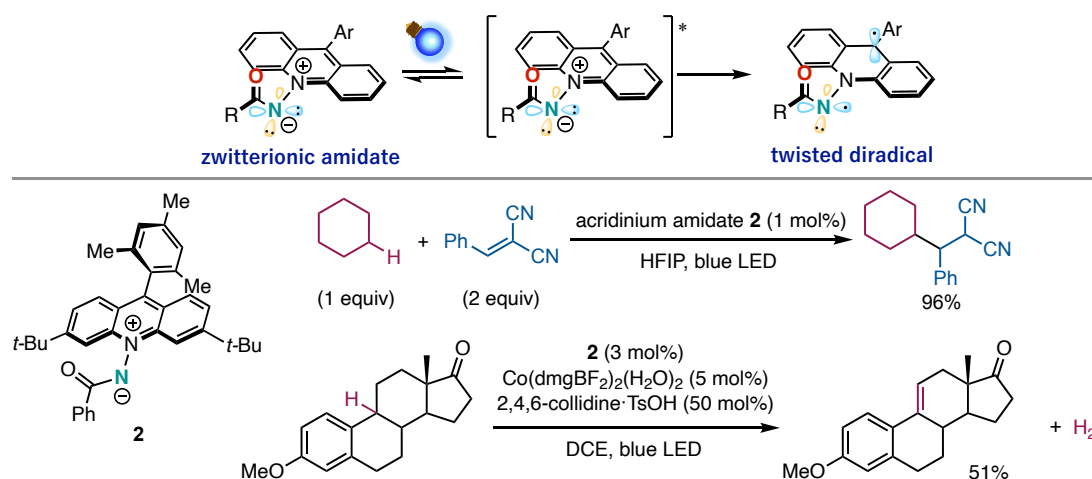
Zwitterions, which have both positive and negative charges in a single molecular framework, often exhibit unique properties such as large polarization, high crystallizability, and strong ionic interaction. These properties enable the application of zwitterions in a various field of chemical sciences. Another important aspect is their stability. Compared to typical cations and anions, zwitterions are generally easy to generate and often isolable owing to the stabilization by the inductive and resonance effects. From the viewpoint of synthetic chemistry, such stable species are usually unsuitable for the use as catalysts and reagents because they do not show notable reactivity. However, since highly polarized zwitterions efficiently undergo single electron transfer (SET) processes to generate the reactive radical ion species, zwitterions can be regarded as the easy-to-handle precursors of highly active intermediates. In light of this consideration and our research program on the design of ionic organic molecular catalysts,¹ we have been interested in the characteristic features of zwitterions, particularly in their potential reactivity exerted via photocatalytic activation.

One of our recent studies is the catalyst and reaction development by harnessing the reactivity of electron-deficient radical cations generated from the stable zwitterions through photocatalytic SET. For instance, we have devised a bench-stable, zwitterionic 1,2,3-triazolium amidate **1** and achieved catalytic hydrogen-atom transfer (HAT) reactions based on the generation of the amidyl radical via intermolecular SET with a photocatalyst. Furthermore, the discovery that the conjugate acid of the triazolium amidate, 1,2,3-triazolium amide, behaves as a one-electron acceptor and oxidatively regenerates photocatalysts with dehydrogenation has led to the development of acceptorless dehydrogenative cross-coupling (ADC) reactions.²



While triazolium amidate is effective for photoinduced HAT with a range of aliphatic C–H bonds, its intrinsic reactivity has yet to be fully elicited because the actual concentration of amidyl radicals generated in the intermolecular SET is extremely low. To overcome this problem, we have pursued an approach toward more efficient HAT directly triggered by the photoexcitation of zwitterions.

Photoinduced direct hydrogen atom transfer, termed d-HAT, has been regarded as an ideal strategy owing to its high catalyst economy and broad applicability.³ The existing catalysts capable of undergoing d-HAT uniformly rely on molecular entities containing oxo groups (Z=O), such as aromatic ketones, xanthene dyes, and inorganic metal oxo complexes, thus being constrained to oxygen-centered radicals. This restriction poses inherent difficulty in enhancing the reactivity of the d-HAT catalysts owing to the limited possibility of structural modification around the oxo-groups. On the other hand, unlike oxo-containing molecules, their nitrogen analogs lack an ability to exert d-HAT catalysis, and no reliable strategy has been available to endow them with pertinent photocatalytic reactivity to promote HAT reactions. Under these circumstances, we have developed zwitterionic acridinium amidates as photoreactive amidyl radical precursors, which exert prominent reactivity as d-HAT catalysts. The key to our catalyst design was the perpendicular orientation of the acridinium 2p orbitals and lone pair in the 2p orbital of the amidate nitrogen. This enabled the generation of a twisted diradical consisting of reactive amidyl radicals and stable acridinyl radicals as HAT-active species via photoexcitation and intramolecular charge transfer.⁴



- 1) K. Ohmatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1169.
- 2) (a) K. Ohmatsu, R. Suzuki, Y. Furukawa, M. Sato, T. Ooi, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2627. (b) K. Minami, K. Ohmatsu, T. Ooi, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1971. (c) K. Ohmatsu, T. Ooi, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 209.
- 3) L. Capaldo, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1875.
- 4) L.-M. Entgelmeier, S. Mori, S. Sendo, R. Yamaguchi, R. Suzuki, T. Yanai, O. García Mancheño, K. Ohmatsu, T. Ooi, *ChemRxiv* **2023**, doi: 10.26434/chemrxiv-2023-pj884

Extended Umpolung: Aromatic, Nitrogen, Phosphorus, and Beyond

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Koji Hirano

Keywords: organic synthetic chemistry; bond formation; umpolung; heteroatoms; direct C-H coupling

The development of new bond forming strategies is the most fundamental but the most important research subject in synthetic organic chemistry. In general, chemists understand the polarity of two organic fragments and successfully connect one to the other. Namely, one is a negatively polarized nucleophile, and the other is a positively polarized electrophile. Such nucleophilic or electrophilic character is fundamentally dependent on the inherent polarity of functional groups or elements themselves. However, if the inherent polarity is inverted, highly challenging bond-forming reactions can be achieved. This polarity inversion concept is known as *umpolung* and was originally proposed by Corey and Seebach, where the inherently electrophilic aldehyde was inverted to the nucleophilic acyl fragment via dithioacetalization/deprotonative electrophilic substitution/deprotonation sequence.¹

Our research group focused on the conceptual extension of *umpolung* and successfully developed several new bond forming reactions based on the concept of *extended umpolung*: i) copper-promoted oxidative aromatic C–H coupling via aromatic *umpolung*,² ii) highly selective copper-catalyzed electrophilic amination reactions via nitrogen *umpolung*,³ and iii) electrophilic phosphination reactions via Tf₂O-mediated phosphorus *umpolung*.⁴

Here, recent advances, particularly, highly chemo- and stereoselective alkoxylation reactions based on oxygen *umpolung* will be presented.

1) a) D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 231. b) D. Seebach, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239.

2) Accounts and reviews: a) K. Hirano, M. Miura, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10704. b) K. Hirano, M. Miura, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 878. c) K. Hirano, M. Miura, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 868.

3) Accounts and perspectives: K. Hirano, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 648. b) K. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 198.

4) Selected examples: a) Y. Unoh, K. Hirano, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6106. b) K. Nishimura, Y. Unoh, K. Hirano, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13089. c) K. Nishimura, K. Hirano, M. Miura, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3185. d) K. Nishimura, S. Xu, Y. Nishii, K. Hirano, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1503.

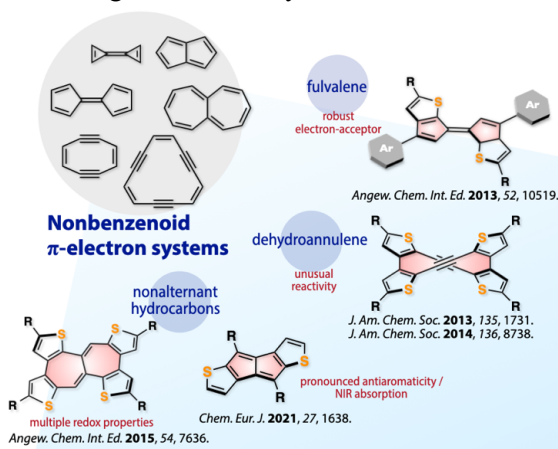
Exploring Novel Nonbenzenoid Hydrocarbons toward Unusual Yet Stable Optoelectronic Materials

(¹WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Aiko Fukazawa¹

Keywords: π -Conjugation; Nonbenzenoid hydrocarbons; Aromaticity; Antiaromaticity; Redox properties

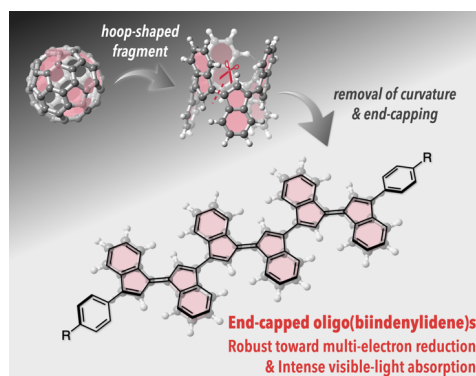
Advancements made to date in organic optoelectronic materials are primarily attributed to aromatic hydrocarbons and their heteroaromatic analogs. These classes of compounds are highly valued for their high thermal and chemical stability as well as the desirable properties, and have stimulated the development of various synthetic methodologies, resulting in a wide variety of molecular materials. However, to achieve properties and functionalities beyond the capabilities of existing organic materials, innovative molecular designs and exploration into uncharted chemical spaces are crucial. In this context, nonbenzenoid hydrocarbons and related cross-conjugated π -electron systems are an attractive class of compounds due to their characteristic properties such as long-wavelength absorption, multistep redox properties, and distinctive behaviors in excited states, most of which are difficult to attain with benzenoid π -electron systems of comparable molecular weight. Despite their potential, nonbenzenoid π -electron systems remained unexplored as optoelectronic materials due to the difficulty in their synthesis, high reactivity, and a lack of guiding principles for molecular aimed at material applications. Our motivation is to explore the potential of nonbenzenoid π -electron systems as game-changing building blocks for next-generation functional materials, tackling the longstanding issues from three perspectives: to ensure stability without bulky substituents, to develop efficient synthetic methods, and to provide molecular design guidelines to harness their characteristic properties. This presentation will provide an overview of our strategies and some of the recent research along two major topics as follows:

1. Strategy for the stabilization of labile nonbenzenoid π -conjugated systems without using bulky substituents. To address the first challenge in a stability issue, we have been focusing on the molecular design based on the annulation of weakly aromatic rings such as thiophene and phenanthrene on the nonbenzenoid hydrocarbons in a ring-fused manner. Based on this strategy, we have so far succeeded in synthesizing stable yet unusual π -conjugated systems including dehydroannulenes,¹ a nonaromatic² and antiaromatic nonalternant hydrocarbons,^{3,4} and fulvalene.⁵ Notably, the annulation of thiophene rings rendered these nonbenzenoid



π -electron systems high thermal stability even without bulky substituents, while maintaining the inherent characteristics of the parent π -systems. This molecular design thereby allowed us to access thermochromic behavior in near-infrared region based on exciton interactions even in solution,^{3a} as well as the dense packing in the solid state.^{3b} It should be also noted that most of these ring-fused nonbenzenoid π -electron systems cannot be synthesized by known methods, and we explored several new reactions and synthetic strategies for their synthesis.^{1,2,4,5}

2. Novel molecular design concepts. A significant challenge lies in translating the diverse structures and properties of nonbenzenoid π -electron systems into the molecular designs for groundbreaking materials. In this context, we have recently designed and synthesized the oligo(biindenylidene)s, π -conjugated hydrocarbons that are composed of flattened one-dimensional fragments of fullerene C₆₀. Notably, the oligo(biindenylidene)s exhibit high electron affinity and the robustness against multi-electron reduction comparable to fullerenes only based on hydrocarbon scaffolds.⁶ This molecular design is complementary to the conventional design of electron-accepting π -electron systems, by introducing many electron-withdrawing groups into an inherently electron-donating π -electron system. Given their potential for further structural diversification, our molecular design concepts described above would be new fundamentals in the chemistry of electron acceptors. In this presentation, I will also describe some of our recent studies based on this strategy.⁷⁻⁹



References

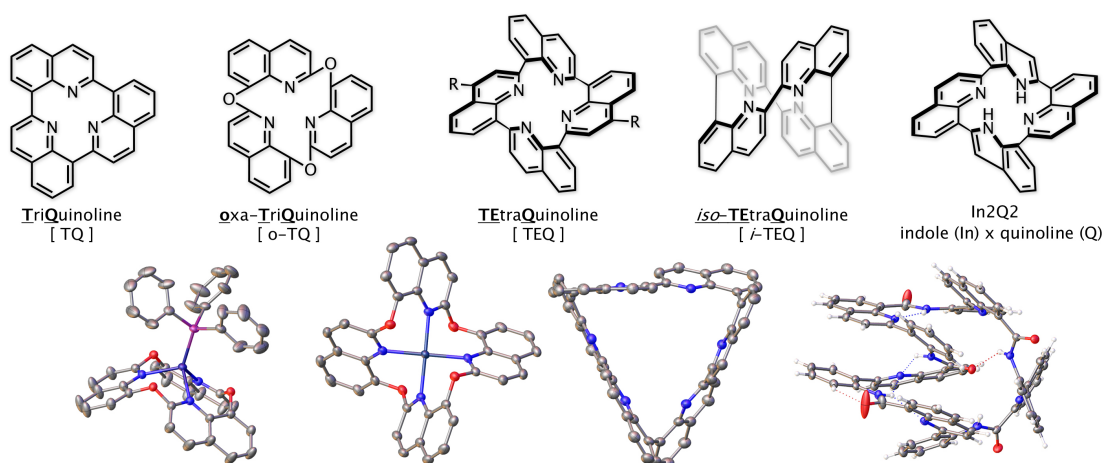
- 1) (a) A. Fukazawa, H. Oshima, S. Yamaguchi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1731. (b) H. Oshima, A. Fukazawa, S. Yamaguchi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8738.
- 2) A. Fukazawa, H. Oshima, S. Yamaguchi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7636.
- 3) (a) J. Usuba, A. Fukazawa *et al.* *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1638. (b) J. Usuba, A. Fukazawa, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16127.
- 4) H. Oshima, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3270.
- 5) A. Fukazawa, T. Karasawa, S. Irle, S. Yamaguchi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10519.
- 6) M. Hayakawa, N. Sunayama, S. I. Takagi, Y. Matsuo, S. Yamaguchi, S. Seki, A. Fukazawa *et al.*, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2741.
- 7) S. I. Takagi, M. Hayakawa, A. Fukazawa, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300181.
- 8) K. Yasui, Y. Hartmann, A. Fukazawa, *to be submitted*.
- 9) (a) A. Fukazawa, M. Adachi, S. Yamaguchi *et al.* *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7117. (b) T. Mikie, M. Hayakawa, A. Fukazawa, I. Osaka, *et al.* *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8183. (c) T. Shiokawa, A. Fukazawa, *to be submitted*.

New Research Playground After MBLA

(¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Naoya Kumagai^{1,2}

Keywords: quinoline; multidentate; macrocycles; fluorescence; supramolecular chemistry

MBLA is a perfect opportunity to change the direction of main research field for young chemists. After ca. 20 years of exploration in asymmetric catalysis, our group is now motivated to design and synthesize quinoline-based cyclic oligomers to develop a new family of functional small molecules. The simplest cyclic trimer, TriQuinoline (TQ), tightly captures proton at the center of the molecule and the resulting cationic aromatic material renders supramolecular complexation via π - π /CH- π interactions in polar media. Embedding oxygen atoms between quinoline units allows TQ to acquire a non-flat architecture, and the thus-formed oxa-TriQuinoline (o-TQ) serves as a bowl-shaped tridentate ligand to Cu(I), exhibiting catalysis, supramolecular complexation, and aggregation-induced emission.¹ Simple incrementation of a quinoline unit gave rise to a saddle-shaped rigid tetramer, TEtraQuinoline (TEQ), which is regarded as a chiral C_2 -symmetric porphyrin-like material.² A distinct quinoline tetramer with alternative ring connectivity, *iso*-TEQ, and an indole and quinoline hybrid molecule, In2Q2, are also presented. Other unpublished fun molecules are also discussed with their unique X-ray structures and functions.



1) Kobayashi, T.; Kumagai, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202307896.

2) Xu, W.; Nagata, Y.; Kumagai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 2609.

Supramolecular Assemblies and Systems Based on Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds “Pillar[*n*]arenes”

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-NanoLSI, Kanazawa University)
 ○Tomoki Ogoshi^{1,2}

Keywords: Pillar[*n*]arenes; Host–guest property; Functionalization; Supramolecules

Pillar[*n*]arenes have become one of the important key players in supramolecular chemistry. In this study, organic reactions based on molecular recognition in crystalline pillar[*n*]arenes are introduced. First, complexation of linear polymer chains using crystalline state pillar[*n*]arenes is discussed. Using the complexation in crystalline state, ring-opening polymerization of cyclic monomers is also discussed. Second, formation of planar-chiral inter-locked molecules resulting from supramolecular structures in solid state is discussed.

Complexation of linear polymers using crystalline pillar[5]arenes: Pillar[5]arenes have a π -electron-rich space enclosed by π -planes. Consequently, multiple C–H/ π interactions work with guest molecules with C–H groups. Almost all organic compounds and polymers contain C–H groups, thus pillar[5]arenes can encapsulate nearly all organic compounds and polymers with suitable size for their cavity. However, C–H/ π interactions are inherently weak in normal solvent system. For instance, polyethylene oxide (PEO) has a thickness of approximately 3.7 Å, which fits within the pore size of pillar[5]arene (approximately 4.7 Å). However, pillar[5]arene **1** cannot form complex with PEO in solvent system. In the solvent system, solvation inhibited the complexation due to the weak nature of C–H/ π interactions. On the other hand, when polyethylene oxide (PEO) was melted and directly immersed in crystalline pillar[5]arene **1**, crystalline pillar[5]arene **1** took up PEO. In this system, weak multiple C–H/ π interactions work for the complexation due to no solvation. Interestingly,

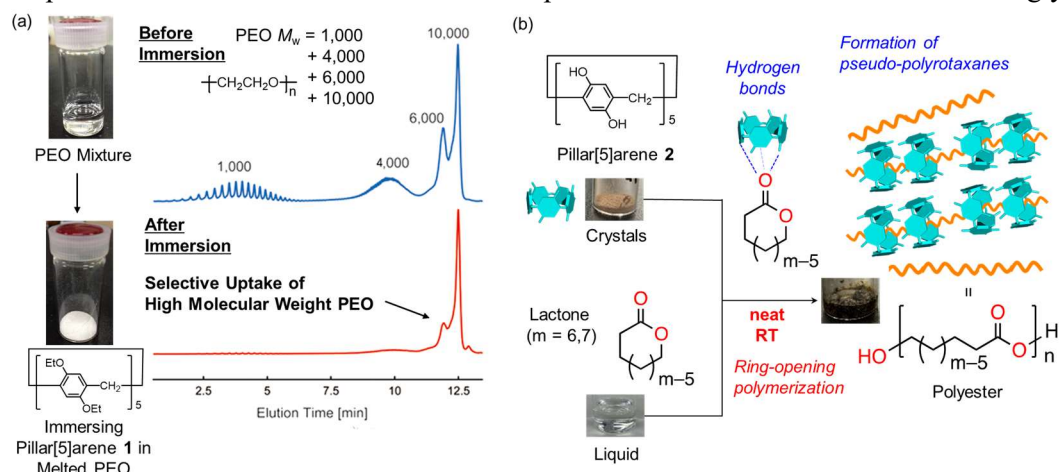


Figure 1 (a) High mass fractionation by crystalline pillar[5]arene **1**. Liquid chromatography traces of an equal-weight mixture of PEOs (upper) and host–guest complex crystals after the immersion in the mixture (lower). (b) Ring-opening polymerization of lactones with crystalline pillar[5]arene **2** and formation of pseudo-polyrotaxanes.

when PEO containing various molecular weights was immersed, crystalline pillar[5]arene **1** selectively took up high-molecular-weight PEO.¹⁾ The complexation with linear polymer can be used for initiation of polymerization. When lactone monomers were directly immersed in crystalline pillar[5]arene with phenolic groups **2**, ring-opening polymerization occurred (Figure 1b), while the polymerization did not occur with solvent. The results were obtained because the phenolic hydroxy groups have catalytic activity via hydrogen bonds and the pillar[5]arene cavities prefer linear guests. After the reaction, pillar[5]arenes **2** and polyesters formed pseudo-polyrotaxanes.²⁾

Planar-chiral inter-locked molecules from supramolecular structures in solid states:

Pillar[*n*]arenes exhibit planar chirality i.e., *pS* and *pR* forms, due to the position of the alkoxy groups. Pillar[5]arene with (*S*)-2-methylbutoxy groups in the side chains **3** (Figure 2) exhibits diastereomeric relationships referred to as (*S*, *pR*)-**3** and (*S*, *pS*)-**3**, and two diastereomers can interconvert in solution via the rotation of benzene units (stereodynamic). As a result, an energy difference is generated between *pR* and *pS* forms and the *pR*/*pS* ratio can be changed by inversion between the (*S*, *pR*) and (*S*, *pS*) forms. However, in our previous work, pillar[5]arene **3** with high *pR*/*pS* ratios could not be generated even in various solvents. This is because the energy difference between (*S*, *pR*)-**3** and (*S*, *pS*)-**3** is too small in solution to show diastereoselectivity. However, when crystallization of **3** was conducted in the presence of long axis C16 with amino groups at both ends, a [3]pseudorotaxane was obtained, where two (*S*, *pS*)-**3** rings penetrated one axle. [3]Pseudorotaxanes consisting of either two (*S*, *pS*)-**3**, two (*S*, *pR*)-**3**, or (*S*, *pS*)-**3** and (*S*, *pR*)-**3** wheels are the three possible supramolecular diastereomers. By the co-crystallization, the [3]pseudorotaxane consisting of two (*S*, *pS*)-**3** wheels diastereoselectively formed in the solid state because higher effective molarity worked in the solid state with aid by packing effects to form the [3]pseudorotaxane, and the [3]pseudorotaxane consisting of two (*S*, *pS*)-**3** wheels was most stable among the three [3]pseudorotaxane diastereomers. Subsequent end-capping reactions of the polycrystalline [3]pseudorotaxane with high *de* in solvent-free conditions successfully yielded rotaxanes while maintaining the high *de* generated by the co-crystallization.³⁾

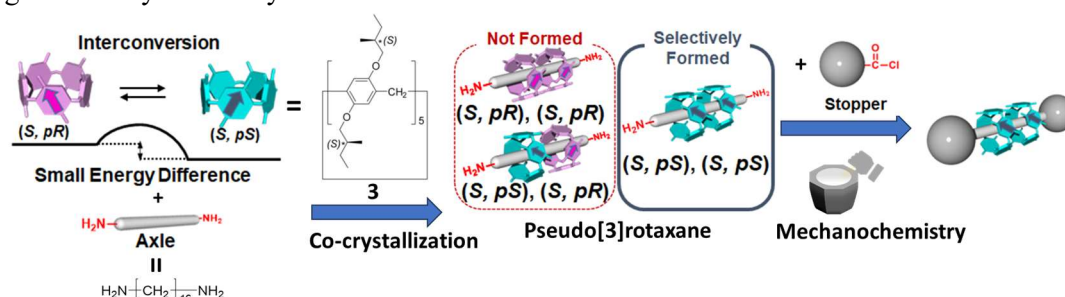


Figure 2 Selective formation of the [3]pseudorotaxane with two (*S*, *pS*)-**3** wheels by the co-crystallization and chiral [3]rotaxane formation by the mechanochemical reaction in the solid state.

1) *Nature Commun.* **2019**, *10*, 479. 2) *Angew Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212874. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15324.

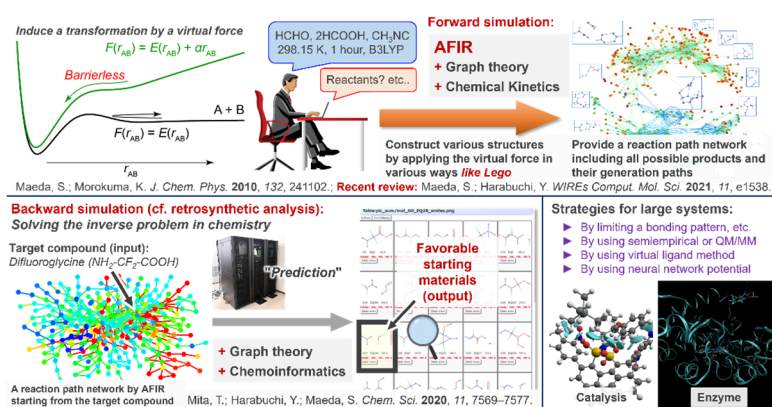
Reactivity Prediction Based on Quantum Chemical Calculations

(¹Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD) and Department of Chemistry, Hokkaido University) ○Satoshi Maeda¹

Keywords: Quantum Chemistry; Reaction Path; Reaction Design and Discovery

The motion of atoms during a chemical reaction, hereafter referred to as the reaction path, can in principle be elucidated by repeated quantum chemical calculations in all energetically feasible atomic configurations. However, the number of possible atomic arrangements involved in a reaction path can be enormous. Previous studies have therefore relied on assumptions, i.e., human input, about the atomic configurations along the reaction path under consideration. To address this problem, we have developed an automated reaction path search method called artificial force induced reaction (AFIR) [1]. AFIR automatically explores possible reaction paths by systematically inducing geometric transformations in a molecule using a virtual force, providing a network of reaction paths.

When AFIR is combined with a chemical kinetics method called rate constant matrix contraction (RCMC) [2], on-the-fly kinetic simulation can be performed [3]. Both forward and backward modes are available in on-the-fly kinetic simulations [3]. The forward mode starts the search from a given reactant and proceeds towards possible products. On the other hand, the backward mode starts the search from a given product towards possible reactants that give the product with high yields. Finally, the forward mode predicts all possible products along with their reaction yields and the backward mode predicts all possible reactants along with the yields of the input product in reactions from these reactants. In my talk, I will discuss the forward and backward on-the-fly kinetic simulations [3] shown in Figure 2 and their applications to real reaction discovery [4].



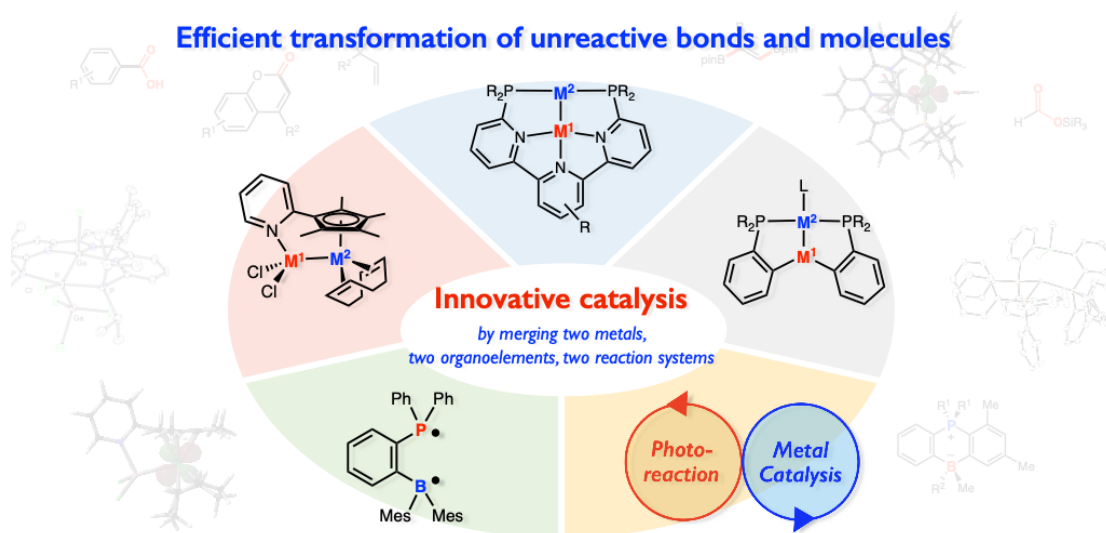
- 1) S. Maeda, Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538. 2) Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 553. 3) S. Maeda, Y. Harabuchi, H. Hayashi, T. Mita, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2023**, *74*, 287. 4) H. Hayashi, S. Maeda, T. Mita, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11601.

Exploration of New Molecular Catalysis and Reactivity

(Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology) ○Jun Takaya

Keywords: Bimetallic Complexes; Ambiphilic Compounds; Photoexcitation; Cooperation;

Creation of innovative catalysts and reactive species that enable efficient transformation of unreactive bonds and molecules has been a formidable challenge in synthetic chemistry and catalysis science. We have been working on design, synthesis, and utilization of heterobimetallic transition metal catalysts having metal-metal bonds supported by precisely designed organic scaffolds, which enable efficient transformation of carbon dioxide and other organic molecules.¹ One of successful examples was demonstrated in hydrosilylation of carbon dioxide, where an Al–Pd bimetallic complex exhibited the highest catalytic activity ever reported.² We also achieved an unprecedented C–C σ -bond cleavage reaction of ambiphilic phosphine-borane compounds under photoirradiation conditions enabled by transiently generated excited Frustrated Lewis Pairs.^{3,4} Furthermore, we have demonstrated that the new cooperative catalysis merging photochemistry and transition metal catalysis enables unprecedented C–C σ -bond cleavage and functionalization of arylketones.⁵ In this presentation, recent progresses on these chemistry focusing on transformation of carbon dioxide and unreactive C–C σ -bonds will be discussed.



- 1) J. Takaya, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 1964. 2) J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6074. 3) T. Ito, N. Iwasawa, J. Takaya, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 11913. 4) K. Kuroki, T. Ito, J. Takaya, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, e202312980. 5) Y. Fujimaki, N. Iwasawa, J. Takaya, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 1960.

破壊的イノベーション

(中部大学¹) ○山本 尚¹

Disruptive innovations (¹ Peptide Research Center, Chubu University) ○Hisashi Yamamoto¹

To solve 30-years problem of Japan, several difficult problems should be solved. The most important key is to start destructive innovation as soon as possible. Unfortunately, government and companies in our country have sustainable innovation but not destructive innovation. Real innovation, that is destructive innovation can revive Japan. I would like to discuss how to introduce destruction innovation during my presentation.

Keywords : Destructive Innovation; Sustainable Innovation.

1980年代から続いた我が国の景気の悪い時代は、米国のグローバリゼーションなどの政策がその始まりを作ったと言われている。この状況を改善するには、我が国で破壊的イノベーションをできるだけ多く始める他ない。しかし、我が国の政府や産業界はリスクの多い破壊的イノベーションには極めて消極的である。基本的には持続的イノベーションで十分だと考えているが、これは大きな間違いである。持続的イノベーションだけでは、米国の統計では企業は数十年で倒産すると言われているからだ。一方、破壊的イノベーションが好景気を呼び込むのに、非常に効果的であることも実証されている。

MABL の受賞者のプロジェクトを見て、すぐにわかることは、一つ一つがしっかりとした本当の破壊的イノベーションを目指していることである。このスタンスを化学会の研究者が取り入れることができれば、我が国の将来は明るいものになるだろう。さらに強調したいことは、研究の目標を立てることが極めて重要であるが、目標は研究用語を使わずに縦書き 1 行で表現してほしい。目標は数週間で考えたものではなく、数ヶ月から数年かけて考えて欲しい。これに成功すれば、研究の成功は約束される。

1) イノベーションのジレンマ、技術革新が巨大企業を滅ぼすとき、クレイトン・クリステンセン、玉田俊平太監修・伊豆原弓訳