2024年3月18日(月)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：光電変換デバイスの化学と物理

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-1am] 光電変換デバイスの化学と物理

座長、シンポジウム関係者：宮坂 力、松尾 豊、池田 茂、村岡 梓、竹中 一生

日本語 基調講演
9:00 ~ 9:50
[A1431-1am-01]
ペロブスカイト太陽電池の高効率化シミュレーション
○峯元 高志[1] (1. 立命館大学)

日本語 基調講演
9:50 ~ 10:40
[A1431-1am-02]
化学で進化するペロブスカイト太陽電池
○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)

日本語 依頼講演
10:40 ~ 11:10
[A1431-1am-03]
高分子およびペロブスカイト太陽電池における界面エンジニアリング
○大北 英生[1] (1. 京都大学)

日本語 依頼講演
11:10 ~ 11:40
[A1431-1am-04]
太陽電池における励起子ダイナミクスの物理に関する理論的研究
○村岡 梓[1] (1. 日本女子大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-1am] インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

座長、シンポジウム関係者：井山 浩暢、高谷 光、佐藤 一彦、松本 和弘

日本語 基調講演
9:10 ~ 10:10
[A1432-1am-01]
マテリアルズインフォマティクスの基礎：機械学習による材料の予測・理解・発見
○吉田 亮[1] (1. 統計数理研究所)

10:10 ~ 10:20
[1A143201-03-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
10:20 ~ 10:50
[A1432-1am-02]
デジタル駆動化学合成の実践と応用
○矢田 陽[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

10:50 ~ 11:00
[1A143201-03-5add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
11:00 ~ 11:30
[A1432-1am-03]
データ駆動型逆合成経路解析・反応予測基盤モデルの開発
○小島 諒介[1] (1. 京都大学)

11:30 ~ 11:40
[1A143201-03-7add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-1am] バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

座長、シンポジウム関係者：菅﨑 敦司、田中 賢

日本語 依頼講演
9:05 ~ 9:40
[A1433-1am-01]
フォールディングとアンフォールディングの自在操作の実現

○奥村 正樹[1] (1. 東北大学)

日本語 依頼講演
9:40 ~ 10:15
[A1433-1am-02]
中外製薬における抗体技術

○倉持 太一[1] (1. 中外製薬株式会社)

10:15 ~ 10:25
[1A143301-03-4add]
インキュベーションタイム

日本語 基調講演
10:25 ~ 11:20
[A1433-1am-03]
バイオ医薬品のレギュラトリーサイエンス　～化学修飾の有用性と課題

○石井 明子[1]、青山 道彦[1]、柴田 寛子[1] (1. 国立医薬品食品衛生研究所)

11:20 ~ 11:40
[1A143301-03-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：光電変換デバイスの化学と物理

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-1pm] 光電変換デバイスの化学と物理

座長、シンポジウム関係者：宮坂 力、村岡 梓、松尾 豊、池田 茂、竹中 一生

日本語 依頼講演
13:00 ~ 13:30
[A1431-1pm-01]
有機光検出器（OPD）を志向した光電変換材料の開発

○下村 良太[1]、東山 大地[1]、田中 光[1]、萩谷 一剛[1] (1. 東洋紡株式会社)

日本語 依頼講演
13:30 ~ 14:00
[A1431-1pm-02]
高性能ペロブスカイト光電素子の開発

○松島 敏則[1] (1. 九州大学)

日本語 依頼講演
14:00 ~ 14:30
[A1431-1pm-03]
赤外光エネルギー変換の化学
～透明な太陽電池の実現を目指して～

○坂本 雅典[1] (1. 京都大学)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:00
[A1431-1pm-04]
光電変換デバイスと水分解エレクトロライザーを用いた高効率太陽光水素製造

○八木 政行[1] (1. 新潟大学)

15:00 ~ 15:30
[1A143105-08-5add]
パネルディスカッション

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-1pm] インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

座長、シンポジウム関係者：井山 浩暢、高谷 光、佐藤 一彦、松本 和弘

日本語 基調講演
13:00 ~ 14:00
[A1432-1pm-01]
実験に活かすための化学データの取扱い

○金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

14:00 ~ 14:10
[1A143204-06-2add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:10 ~ 14:40
[A1432-1pm-02]
「外挿的」探索を可能にする機械学習モデルの開発とCO2還元反応に有効な新規触媒探索への展開

○峯 真也[1] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

14:40 ~ 14:50
[1A143204-06-4add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:50 ~ 15:20
[A1432-1pm-03]
反応プロセス設計に向けたケモインフォマティクスと量子化学の応用

○山口 徹[1]、松尾 勇二郎[1]、堀 憲次[1,2,3]、船津 公人[4] (1. (株)TSテクノロジー、2. 産総研、3. 山口大、4. 奈良先端大)

15:20 ~ 15:30
[1A143204-06-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-1pm] バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

座長、シンポジウム関係者：世古 信三、長崎 健

日本語 依頼講演
13:00 ~ 13:35
[A1433-1pm-01]
次世代抗体VHH (variable domain of heavy chain of heavy-chain antibody)の社会実装

○根本 直人[1] (1. 株式会社　Epsilon Molecular Engineering)

日本語 基調講演
13:35 ~ 14:30
[A1433-1pm-02]
バイオ医薬品のデリバリーのための高分子ミセル型ナノマシンの創製

○西山 伸宏[1] (1. 東京工業大学)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:05
[A1433-1pm-03]
ミコセル®ー輝く細胞ーが拓く、接着性スフェロイドの新潮流

○牧野 朋未[1]、長尾 恵美子[1] (1. 株式会社日本触媒)

日本語 依頼講演
15:05 ~ 15:40
[A1433-1pm-04]
遺伝子細胞治療・mRNA医薬の開発と製造を支える国産DNA合成技術

○山田 尚之[1] (1. 株式会社シンプロジェン)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-1vn] インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

座長、シンポジウム関係者：井山 浩暢、高谷 光、佐藤 一彦、松本 和弘

日本語 依頼講演
15:55 ~ 16:25
[A1432-1vn-01]
医薬品プロセス開発におけるインフォマティクス活用：基礎から最前線まで

○海谷 雄士[1] (1. 第一三共株式会社)

16:25 ~ 16:30
[1A143207-08-2add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
16:30 ~ 17:00
[A1432-1vn-02]
有機合成化学における実験自動化を志向した情報科学とロボットの活用

○長田 裕也[1] (1. 北海道大学)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-1vn] バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

座長、シンポジウム関係者：千葉 明、田中 賢

日本語 基調講演
15:55 ~ 16:50
[A1433-1vn-01]
ポリエチレングリコール(PEG)に対する免疫反応：抗PEG抗体の誘導とその影響

○石田 竜弘[1] (1. 徳島大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：生命科学と化学の交差領域を探る

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-1am] 生命科学と化学の交差領域を探る

座長、シンポジウム関係者：北 将樹、有本 博一

日本語
9:05 ~ 9:40
[A1424-1am-01]
免疫調節機構解明のための細胞表層複合糖質･脂質の合成と機能解析

○藤本 ゆかり[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:40 ~ 10:15
[A1424-1am-02]
植物修飾分子による多面的機能の解明とテイラーメイド制御を目指して

○相原 悠介[1] (1. 名古屋大学)

日本語
10:15 ~ 10:55
[A1424-1am-03]
オルガネラ選択的な有機化学から細胞生物学へのアプローチ

○浜地 格[1,2] (1. 京都大学、2. ERATO/JST)

日本語
10:55 ~ 11:35
[A1424-1am-04]
環境DNA観測網「ANEMONE」：ネイチャーポジティブに向けた自然科学の役割

○近藤 倫生[1] (1. 東北大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：シーケンシャル物質化学：原子・分子の精密序列配置による機能発現

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-1pm] シーケンシャル物質化学：原子・分子の精密序列配置による機能発現

座長、シンポジウム関係者：植村 卓史

日本語
13:05 ~ 13:35
[A1424-1pm-01]
生物に近づく精密合成ソフトマテリアル：異方性・自律性・極性

○石田 康博[1] (1. 理化学研究所)

日本語
13:35 ~ 14:05
[A1424-1pm-02]
分子・高分子の精密制御にむけた１つのアプローチ

○竹内 正之[1] (1. 物質・材料研究機構)

日本語
14:05 ~ 14:35
[A1424-1pm-03]
原子層・結晶相配列制御による未踏ナノ物質の創製と機能発現

○寺西 利治[1] (1. 京都大学)

日本語
14:40 ~ 15:10
[A1424-1pm-04]
金属酸化物ナノ構造におけるシーケンシャル物質化学と堅牢な分子認識エレクトロニクスへの展開

○柳田 剛[1,2] (1. 東京大学、2. 九州大学)

日本語
15:10 ~ 15:40
[A1424-1pm-05]
非平衡過程を活用した生体機能分子の配列

○浜地 格[1,2] (1. 京都大学、2. ERATO/JST)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―分析化学ディビジョン―

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-1am] アジア国際シンポジウム―分析化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：Citterio Daniel、火原 彰秀、高貝 慶隆、中西 淳、塚原 剛彦、南 豪

英語 Invited Lecture
9:00 ~ 9:20
[A1422-1am-01]
分子鋳型ポリマーを修飾した有機トランジスタ型化学センサによる実サンプル分析

○佐々木 由比[1] (1. 東大生研)

英語 Invited Lecture
9:20 ~ 9:40
[A1422-1am-02]
脂質膜曲率センシングペプチドを基盤とした分子プローブ開発とバイオナノ小胞解析への応用

○佐藤 雄介[1] (1. 東北大学)

英語 Keynote Lecture
9:40 ~ 10:10
[A1422-1am-03]
In-vitro diagnostic analysis based on semiconductor-enhanced Raman spectroscopy

○Tingting Zheng[1]、Enduo Feng[1]、Yan Zhou[1]、Jia Liu[1]、Yang Tian[1] (1. East China Normal University)

日本語 Invited Lecture
10:20 ~ 10:40
[A1422-1am-04]
超高感度キャピラリー電気泳動技術を駆使した微量バイオ分析法の開発

○川井 隆之[1] (1. 九州大学)

日本語 Invited Lecture
10:40 ~ 11:00
[A1422-1am-05]
超音波-重力複合場中におけるマイクロ粒子解離に基づくセンシング

○宮川 晃尚[1] (1. 筑波大学)

英語 Keynote Lecture
11:00 ~ 11:30
[A1422-1am-06]
Nanosensor Chemical Cytometry: New Label-Free Single Cell Analytics

○Sooyeon Cho[1] (1. Sungkyunkwan University)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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—物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催—

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-1pm] アジア国際シンポジウム—物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催—

座長、シンポジウム関係者：芥川 智行、根岸 雄一、西川 浩之、佃 達哉、渡邊 一也

英語 Keynote Lecture
13:05 ~ 13:40
[A1422-1pm-01]
Introducing homochirality for the chemical design of molecular ferroelectrics
○Wei-Qiang Liao[1] (1. Nanchang University)

英語 Invited Lecture
13:40 ~ 14:00
[A1422-1pm-02]
分子の内部自由度に基づく無水超プロトン伝導性分子結晶の開拓
○出倉 駿[1,2] (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

日本語 Invited Lecture
14:00 ~ 14:20
[A1422-1pm-03]
固溶型ペロブスカイト分子結晶の構造と固体物性
○綱島 亮[1] (1. 山口大学大学院　創成科学研究科)

英語 Invited Lecture
14:25 ~ 15:00
[A1422-1pm-04]
Construction and evolution mechanism of hierarchical silver clusters
○Di Sun[1] (1. Shandong University)

英語 Invited Lecture
15:00 ~ 15:20
[A1422-1pm-05]
多元素ナノ材料の合成と触媒としての可能性
○草田 康平[1] (1. 京都大学)

英語 Invited Lecture
15:20 ~ 15:40
[A1422-1pm-06]
二次元静電場における分子集合系の構造制御と機能開拓
○石田 洋平[1] (1. 九大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催―

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-1vn] アジア国際シンポジウム―物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催―

座長、シンポジウム関係者：芥川 智行、小林 正人、松林 伸幸、森 寛敏、立川 仁典

英語 Asia Special Lecture
15:55 ~ 16:30
[A1422-1vn-01]

MRSF-TDDFT: A New Workhorse for Quantum Chemical Study

○Cheol Ho Choi[1]、Seunghoon Lee[2]、Woojin Park[1]、Konstantin Komarov[1] (1. Kyungpook National University、2. Seoul National University)

英語 Invited Lecture
16:30 ~ 16:50
[A1422-1vn-02]

Low cost methods for strongly correlated chemistry based on spin-symmetry breaking and restoration

○土持 崇嗣[1,2] (1. 神大、2. JSTさきがけ)

英語 Invited Lecture
16:50 ~ 17:10
[A1422-1vn-03]

フラグメント化の手法を用いた機能性液体材料の熱力学的特性予測

○黒木 菜保子[1,2] (1. 中央大学、2. JST ACT-X)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：フッ素が織りなす分子変換・材料開発の新展開

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-1pm] フッ素が織りなす分子変換・材料開発の新展開

座長、シンポジウム関係者：市川 淳士、森澤 義富、網井 秀樹

日本語
13:05 ~ 13:30
[A1423-1pm-01]
パーフルオロアルキル化合物の物性を分子構造から理解する

○長谷川 健[1] (1. 京都大学)

日本語
13:30 ~ 13:50
[A1423-1pm-02]
新規トリフルオロメチル化ホウ酸リチウム塩錯体の化学的特性とリチウムイオン電池用電解質への応用

○高橋 幹弘[1]、部坂 勇人[1]、河端 渉[1]、片山 祐[3]、堤 宏守[2] (1. セントラル硝子株式会社　機能化学研究所、2. 山口大学　創成科学研究科、3. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語
13:50 ~ 14:15
[A1423-1pm-03]
フルオロハイドロジェネートイオン液体

○萩原 理加[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学)

日本語
14:25 ~ 14:50
[A1423-1pm-04]
α-フルオロカルボカチオンを中間体とする有機合成反応

○市川 淳士[1] (1. 相模中央化学研究所)

日本語
14:50 ~ 15:10
[A1423-1pm-05]
高性能触媒によって成し遂げられたフルオロアルケンのメタセシス反応

○髙平 祐介[1] (1. AGC株式会社)

日本語
15:10 ~ 15:35
[A1423-1pm-06]
フルオロアルケンをビルディングブロックとする含フッ素高分子の合成

○福元 博基[1] (1. 茨城大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：光化学の新展開：動的エキシトンからのアプローチ

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 G02(階段教室 小)

[G02-1pm] 光化学の新展開：動的エキシトンからのアプローチ

座長、シンポジウム関係者：家 裕隆、梶 弘典、今堀 博、小堀 康博

日本語
13:00 ~ 13:20
[G02-1pm-01]
有機分子の高速室温りん光：その機構と分子設計

○谷 洋介[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI)

日本語
13:20 ~ 13:44
[G02-1pm-02]
熱活性化遅延蛍光分子の進展：有機ELからフォトンアップコンバージョン

○中野谷 一[1] (1. 九州大学)

日本語
13:44 ~ 14:08
[G02-1pm-03]
動的エキシトン制御を志向した低分子有機半導体開発

○山田 容子[1] (1. 京都大学)

日本語
14:08 ~ 14:32
[G02-1pm-04]
有機薄膜太陽電池における効率的な電荷生成実現に向けた材料設計

○尾坂 格[1] (1. 広島大学)

日本語
14:32 ~ 14:56
[G02-1pm-05]
電荷キャリアと励起状態の動的挙動：時間分解測定によるアプローチ

○佐伯 昭紀[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:56 ~ 15:16
[G02-1pm-06]
動的エキシトン観察手段としての実時間シミュレーション：有機太陽電池における電荷分離過程を例に

○浦谷 浩輝[1,2] (1. 京大院工、2. JSTさきがけ)

日本語
15:16 ~ 15:40
[G02-1pm-07]
光が駆動する触媒システムの構築と有機合成への応用

○金井 求[1] (1. 東京大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 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]、冨田 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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

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 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、大簱 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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 琢麿、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口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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―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―

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―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―

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 Liu[1] (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 Dong[1] (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 Lu[1], Nathan Davison[1] (1. Newcastle University)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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、嶌越 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 CO_2 Reduction Using Mononuclear Metal Complexes as Self-photosensitized Catalysts

○Jieun Jung[1] (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)

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 Bureekaew[1]、Ladawan Pukdeejorhor[1]、Kanyaporn Adpakpang[1]、Yollada Inchongkol[1]、Taya Saothayanun[1] (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―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―

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―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―

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ブロモ環化反応

○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 Li[1] (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 Xu[1] (1. Southern University of Science and Technology, China)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 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 Wu[1] (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 Liu[1] (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 Chen[1] (1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences)

英語 Invited Lecture
15:20 ~ 15:35
[A1423-2pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

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—有機結晶ディビジョン—

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—有機結晶ディビジョン—

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 Zhang[1] (1. Nankai Unversity)

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

○燒山 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 Wei[1] (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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

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CO_2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

© 2024 公益社団法人日本化学会

○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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

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)

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]

© 2024 公益社団法人日本化学会

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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

○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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

2024年3月20日(水)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3am] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者：是津 信行

日本語 基調講演
9:10 ~ 10:00
[A1431-3am-01]
未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発

○北川 宏[1] (1. 京都大学)

10:00 ~ 10:10
[3A143101-03-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
10:10 ~ 10:50
[A1431-3am-02]
ハイスループット型赤外分光法による多元素ナノ合金の表面解析と触媒探索への応用

○羽田 政明[1]、西田 吉秀[1] (1. 名古屋工業大学)

日本語 依頼講演
10:50 ~ 11:30
[A1431-3am-03]
機械学習モデルとその直接的逆解析による多元素ナノ合金の触媒活性と合成条件の予測

○金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

11:30 ~ 11:40
[3A143101-03-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：PCP/MOFのさらなる発展：高機能化および新たな応用開拓

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3am] PCP/MOFのさらなる発展：高機能化および新たな応用開拓

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、井上 明久、今泉 早苗、北川 進、堀毛 悟史

日本語 基調講演
9:05 ~ 9:55
[A1432-3am-01]
ナノ空間を利用した精密高分子創製

○植村 卓史[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演
9:55 ~ 10:25
[A1432-3am-02]
プルシアンブルー類縁体を用いる可視光水分解系の構築

○阿部 竜[1] (1. 京都大学)

英語 依頼講演
10:35 ~ 11:05
[A1432-3am-03]
物質空間テクトニクス：PCP/MOFの高次構造制御と機能開拓

○山内 悠輔[1] (1. 名古屋大学／クイーズランド大学)

日本語 依頼講演
11:05 ~ 11:35
[A1432-3am-04]
非多孔性配位高分子のガラス化とガス分離への応用

○野呂 真一郎[1] (1. 北海道大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:30 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3am] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

日本語 依頼講演
9:10 ~ 9:40
[A1433-3am-01]
熱エネルギーのリサイクルとアップグレード

○小林 敬幸[1] (1. 名古屋大学)

日本語 依頼講演
9:40 ~ 10:10
[A1433-3am-02]
低温再生型粘土系吸着剤を用いた熱利用システム

○鈴木 正哉[1]、宮原 英隆[1]、万福 和子[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

日本語 基調講演
10:10 ~ 11:10
[A1433-3am-03]
熱工学の進展とCNへの挑戦

○花村 克悟[1] (1. 東京工業大学)

11:10 ~ 11:30
[3A143301-03-5add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3pm] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者：是津 信行、田村 興造

日本語 依頼講演
13:00 ~ 13:40
[A1431-3pm-01]
データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用

○古山 通久[1] (1. 信州大学)

日本語 依頼講演
13:40 ~ 14:20
[A1431-3pm-02]
SPring-8を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析

○河村 直己[1]、高木 康多[1]、河口 彰吾[1]、山田 大貴[1]、Ibrahima GUEYE[1]、芦谷 拓嵩[1]、尾原 幸治[2]、廣井 慧[2]、坂田 修身[1] (1. 公益財団法人　高輝度光科学研究センター、2. 島根大学)

日本語 依頼講演
14:20 ~ 15:00
[A1431-3pm-03]
多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化

○村上 恭和[1]、山本 知一[1]、川見 洋一郎[1]、松村 晶[2] (1. 九大、2. 久留米高専)

日本語 依頼講演
15:00 ~ 15:40
[A1431-3pm-04]
ハイスループットスクリーニングを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索

○三上 仁志[1]、土屋 洋人[1]、神山 梓[1]、迫田 昌史[1] (1. 本田技術研究所)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:35 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3pm] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

日本語 依頼講演
13:10 ~ 13:50
[A1432-3pm-01]
HGFタンパク質を用いた再生創薬

○安達 喜一[1] (1. クリングルファーマ株式会社)

日本語 依頼講演
13:50 ~ 14:30
[A1432-3pm-02]
バイオベンチャーの挑戦―新規抗がん剤ダリナパルシンの開発とアジア展開

○荒井 好裕[1] (1. ソレイジア・ファーマ株式会社)

14:30 ~ 14:55
[3A143205-07-4add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:55 ~ 15:35
[A1432-3pm-03]
飛び出す研究者が成功する時代 -GO OUT戦略

○坪田 一男[1] (1. 株式会社　坪田ラボ)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:10 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3pm] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

日本語 基調講演
13:00 ~ 14:00
[A1433-3pm-01]
カーボンニュートラル時代の熱利用技術

○鹿園 直毅[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演
14:00 ~ 14:30
[A1433-3pm-02]
サーモサイフォン式熱交換器を用いたkW級熱電発電システムの開発

○玉木 脩二[1] (1. ヤンマーホールディングス株式会社)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:00
[A1433-3pm-03]
半導体内の熱励起電荷による酸化還元反応：半導体増感型熱利用発電

○松下 祥子[1,2] (1. 東京工業大学、2. （株）elleThermo)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3vn] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者：是津 信行、田村 興造

日本語 依頼講演
15:55 ~ 16:35
[A1431-3vn-01]
グラフニューラルネットワークと量子機械学習を用いた多元素ナノ合金触媒の特性予測

○水上 渉[1] (1. 大阪大学)

日本語 依頼講演
16:35 ~ 17:15
[A1431-3vn-02]
マテリアルズ・インフォマティクスを活用したケミカルリサイクル技術の開発

○柏原 泰吾[1] (1. 住友化学株式会社)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3vn] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

日本語 依頼講演
15:55 ~ 16:35
[A1432-3vn-01]
デジタル技術による持続可能な医療

○上野 太郎[1] (1. サスメド株式会社)

日本語 依頼講演
16:35 ~ 17:15
[A1432-3vn-02]
難治性がんに対する新たな免疫細胞療法の研究と開発

○玉田 耕治[1] (1. 国立大学法人山口大学　大学院医学系研究科)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-3pm] 人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、三澤 弘明

日本語
13:05 ~ 13:40
[A1424-3pm-01]
ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

○西林 仁昭[1] (1. 東大院工)

日本語
13:40 ~ 14:15
[A1424-3pm-02]
酵素模倣型金属-硫黄触媒を用いる窒素還元固定

○大木 靖弘[1] (1. 京都大学)

日本語
14:25 ~ 15:00
[A1424-3pm-03]
無機固体触媒および光触媒による高効率アンモニア合成

○北野 政明[1] (1. 東京工業大学)

日本語
15:00 ~ 15:35
[A1424-3pm-04]
窒素分子変換のための光強結合反応場の創成

○押切 友也[1] (1. 東北大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3am] アジア国際シンポジウム―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：佐伯 昭紀、山方 啓、鳥本 司、白木 智丈

英語 Invited Lecture
9:05 ~ 9:25
[A1422-3am-01]
ナノチューブ材料の化学修飾に基づく新規発光性ナノ材料の開発
○白木 智丈[1,2] (1. 九大院工、2. 九大I2CNER)

日本語 Invited Lecture
9:25 ~ 9:45
[A1422-3am-02]
多元系量子ドットの高収率合成とマルチカラー発光
○上松 太郎[1] (1. 大阪大学)

英語 Invited Lecture
9:45 ~ 10:05
[A1422-3am-03]
高効率・広帯域な光エネルギー変換を可能とする有機無機ハイブリッドマテリアルの創製
○石井 あゆみ[1] (1. 早稲田大学)

英語 Keynote Lecture
10:20 ~ 10:50
[A1422-3am-04]
Revolutionizing Optoelectronics: Non-Fused Ring Electron Acceptors for Sustainability and Low-cost
○Aung Ko Ko Kyaw[1] (1. Southern University of Science and Technology)

英語 Invited Lecture
10:50 ~ 11:10
[A1422-3am-05]
超耐久性を有する完全印刷プロセスによる多層多孔質電極型ペロブスカイト太陽電池
○伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学)

英語 Keynote Lecture
11:10 ~ 11:40
[A1422-3am-06]
Insights and Advances in Copper(I) Thiocyanate: a Highly Versatile Coordination Polymer Semiconductor
○Pichaya Pattanasattayavong[1] (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3pm] アジア国際シンポジウム―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：横野 照尚、吉田 真明、山方 啓、宍戸 厚、鳥本 司

英語 Invited Lecture
13:00 ~ 13:20
[A1422-3pm-01]
固体窒素源を用いた可視光水分解用酸窒化物光触媒の開発
○久富 隆史[1,2] (1. 信州大学、2. JSTさきがけ)

英語 Keynote Lecture
13:20 ~ 13:50
[A1422-3pm-02]
MOF-based photocatalytic membrane reactor used for wastewater treatment
○Chechia Hu[1] (1. National Taiwan University of Science and Technology)

英語 Invited Lecture
13:50 ~ 14:10
[A1422-3pm-03]
高分子半導体光触媒による太陽光－過酸化水素エネルギー変換
○白石 康浩[1] (1. 大阪大学)

英語 Keynote Lecture
14:20 ~ 14:50
[A1422-3pm-04]
Withdraw

英語 Asia Special Lecture
14:50 ~ 15:20
[A1422-3pm-05]
Nonequilibrium separation and transfer of charge at interfaces
○Siowling Soh[1] (1. National University of Singapore)

英語 Invited Lecture
15:20 ~ 15:40
[A1422-3pm-06]
強結合現象に基づく水の物性制御
○福島 知宏[1] (1. 北大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3am] 生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

座長、シンポジウム関係者：深瀬 浩一、菅 裕明、石田 斉、竹中 繁織、津本 浩平、二木 史朗、和田 健彦、濱地 格

日本語
9:05 ~ 9:30
[A1423-3am-01]
分子多様性と選択：新機能タンパク質の人工設計を夢見て

○藤井 郁雄[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
9:30 ~ 9:55
[A1423-3am-02]
生体を超える超微量高感度検出を夢見て

○馬場 嘉信[1,2] (1. 名大、2. QST量子生命科学研究所)

日本語
9:55 ~ 10:20
[A1423-3am-03]
細胞機能制御を実現する人工分子創製を夢見て

○永次 史[1]、鬼塚 和光[1] (1. 東北大学多元物質科学研究所)

日本語
10:20 ~ 10:45
[A1423-3am-04]
糖鎖生命工学: 糖鎖の機能解明とその活用技術の創成を夢見て

○佐藤 智典[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
10:45 ~ 11:10
[A1423-3am-05]
超分子合成化学と生命分子化学の架け橋を夢見て

○塩谷 光彦[1] (1. 東大)

日本語
11:10 ~ 11:35
[A1423-3am-06]
細胞内統計熱力学の開拓：核酸機能の理解と制御を夢見て

○杉本 直己[1,2] (1. 甲南大FIBER、2. 甲南大FIRST)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：グリーン固体触媒材料の精密設計

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 G02(階段教室 小)

[G02-3am] グリーン固体触媒材料の精密設計

座長、シンポジウム関係者：井出 裕介、津野地 直、齊藤 寛治

日本語
9:05 ~ 9:36
[G02-3am-01]
バイオマス変換用固体触媒の開発

○福岡 淳[1] (1. 北海道大学)

日本語
9:36 ~ 10:02
[G02-3am-02]
非定常反応によるCO_2・CH_4資源化に有効な機能集積型固体触媒

○前野 禅[1] (1. 工学院大学)

日本語
10:02 ~ 10:28
[G02-3am-03]
表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した原子スケール触媒設計

○織田 晃[1] (1. 名古屋大学)

日本語
10:40 ~ 11:06
[G02-3am-04]
機械学習を用いた固体触媒開発

○鳥屋尾 隆[1] (1. 北海道大学)

日本語
11:06 ~ 11:36
[G02-3am-05]
アンモニア低温合成用触媒の開発

○原 亨和[1] (1. 東京工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：化学者のための放射光ことはじめー小角Ｘ線散乱による構造解析の基礎と応用

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3pm] 化学者のための放射光ことはじめー小角Ｘ線散乱による構造解析の基礎と応用

座長、シンポジウム関係者：高谷 光、本間 徹生

日本語
13:05 ~ 13:45
[A1423-3pm-01]
放射光小角Ｘ線散乱−構造解析のための基礎理論

○竹中 幹人[1] (1. 京都大学)

日本語
13:45 ~ 14:15
[A1423-3pm-02]
材料評価のための放射光小角X線散乱測定装置の利用

○増永 啓康[1] (1. 高輝度光科学研究センター)

日本語
14:15 ~ 14:45
[A1423-3pm-03]
小角Ｘ線散乱による高分子集合体の構造解析

○秋葉 勇[1] (1. 北九州市大)

日本語
14:45 ~ 15:10
[A1423-3pm-04]
せん断流下における潤滑グリースの増ちょう剤構造変化とレオロジー特性の相関性解明

○野田 隆史[1,2]、高山 裕貴[3,4]、桑本 滋生[5]、園田 健太郎[1]、鷲津 仁志[2] (1. 日本精工株式会社、2. 兵庫県立大学、3. 東北大学、4. ひょうご科学技術協会、5. 高輝度光科学研究センター)

日本語
15:10 ~ 15:35
[A1423-3pm-05]
放射光X線を用いた低温保存における米飯粒の老化現象のその場観察

○大元 智絵[1]、河井 貴彦[2]、黒澤 一生[2]、山口 秀幸[1]、山添 康介[1] (1. 味の素株式会社、2. 群馬大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン，電子，光子がもたらす未来科学技術

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 G02(階段教室 小)

[G02-3pm] ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン，電子，光子がもたらす未来科学技術

座長、シンポジウム関係者：恩田 健、小野 利和、深澤 愛子、中村 一希、中嶋 琢也、湯浅 順平、廣瀬 崇至

日本語
13:05 ~ 13:35
[G02-3pm-01]
一次元らせんマテリアルによるスピン偏極と円偏光検出

○石井 あゆみ[1] (1. 早稲田大学)

日本語
13:35 ~ 14:05
[G02-3pm-02]
CDおよびCPL分光法における固体サンプル測定のための実用的方法

○近藤 吉朗[1] (1. 日本分光株式会社)

日本語
14:05 ~ 14:35
[G02-3pm-03]
励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した有機EL材料の開発

○相澤 直矢[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:35 ~ 15:05
[G02-3pm-04]
電子移動を利用した蓄光・刺激応答発光システム

○嘉部 量太[1] (1. 沖縄科学技術大学院大学)

日本語
15:05 ~ 15:35
[G02-3pm-05]
スピンフォトニック素子における電子から光へのスピン角運動量変換とその応用

○西沢 望[1] (1. 北里大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

2024年3月21日(木)

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:30 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-4am] カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

座長、シンポジウム関係者：佐山 和弘、砂田 祐輔、笹倉 英史、松下 康一、天尾 豊

日本語 依頼講演
9:10 ~ 9:40
[A1431-4am-01]
二酸化炭素を利用する有機合成反応のための革新的触媒開発

○藤原 哲晶[1] (1. 京都大学)

日本語 依頼講演
9:40 ~ 10:10
[A1431-4am-02]
日本製鉄が取り組むCCU技術開発

○三浦 理華[1] (1. 日本製鉄株式会社)

10:10 ~ 10:20
[4A143101-03-4add]
インキュベーションタイム

日本語 基調講演
10:20 ~ 11:20
[A1431-4am-03]
カーボンニュートラルに向けたトランジション・GXとエネルギー・化学分野の今後

○関根 泰[1] (1. 早稲田大学)

11:20 ~ 11:30
[4A143101-03-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-4am] 化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

座長、シンポジウム関係者：安藤 康伸、一杉 俊平、古賀 遼、飯野 裕明

日本語 基調講演
9:10 ~ 10:00
[A1432-4am-01]
グローバル戦略としての国内外データ連携と政策展開

○和泉 憲明[1] (1. 経済産業省)

10:00 ~ 10:10
[4A143201-03-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
10:10 ~ 10:40
[A1432-4am-02]
粉体成膜プロセスインフォマティクスを用いたサイバー・フィジカル探索システム

○長藤 圭介[1] (1. 東京大学)

10:40 ~ 10:50
[4A143201-03-5add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
10:50 ~ 11:20
[A1432-4am-03]
マルチスケール光学応答計算と機械学習を用いた銀ナノ粒子分散材料開発の加速

○大澤 耕[1]、柏木 恒雄[1]、小島 茂[1] (1. コニカミノルタ株式会社)

11:20 ~ 11:40
[4A143201-03-7add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-4am] 持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

座長、シンポジウム関係者：井狩 芳弘、原 賢二、辻 良太郎、粕谷 健一

日本語 基調講演
9:10 ~ 10:10
[A1433-4am-01]
高性能な海洋生分解性バイオマスプラスチックの開発を目指して

○岩田 忠久[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演
10:10 ~ 10:40
[A1433-4am-02]
生分解性バイオポリマーの社会実装

○佐藤 俊輔[1] (1. 株式会社カネカ)

日本語 依頼講演
10:40 ~ 11:10
[A1433-4am-03]
ベンゼン環を代替可能なバイオベースビフラン骨格の開発

○橘 熊野[1] (1. 群馬大学)

日本語 依頼講演
11:10 ~ 11:40
[A1433-4am-04]
ラジカル系の動的共有結合化学が拓くサステナブルな架橋高分子材料

○大塚 英幸[1] (1. 東工大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 14:50 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-4pm] カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

座長、シンポジウム関係者：佐山 和弘、砂田 祐輔、笹倉 英史、松下 康一、天尾 豊

日本語 依頼講演
13:00 ~ 13:30
[A1431-4pm-01]
炭素資源循環に資する不均一系有機合成反応

○三浦 大樹[1] (1. 東京都立大学)

日本語 依頼講演
13:30 ~ 14:00
[A1431-4pm-02]
炭素循環社会の実現に向けたCO_2電解技術の開発

○北川 良太[1] (1. 株式会社 東芝)

14:00 ~ 14:10
[4A143104-06-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:10 ~ 14:40
[A1431-4pm-03]
分子集積に立脚した小分子変換材料の創出

○近藤 美欧[1,2] (1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:30 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-4pm] 化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

座長、シンポジウム関係者：安藤 康伸、一杉 俊平、古賀 遼、飯野 裕明

日本語 依頼講演
13:00 ~ 13:30
[A1432-4pm-01]
ポリマーインフォマティクスを基点とした材料イノベーション

○内藤 昌信[1] (1. 物質・材料研究機構)

日本語 依頼講演
13:30 ~ 14:00
[A1432-4pm-02]
触媒インフォマティクスによるメタン酸化触媒開発

○髙橋 啓介[1] (1. 北海道大学)

14:00 ~ 14:10
[4A143204-07-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:10 ~ 14:40
[A1432-4pm-03]
エレクトロニクス材料開発におけるシミュレーション

○四橋 聡史[1] (1. パナソニック ホールディングス株式会社)

日本語 依頼講演
14:40 ~ 15:10
[A1432-4pm-04]
パターン認識技術を活用した有機トランジスタ型化学センサ

○南 豪[1] (1. 東大生研)

15:10 ~ 15:30
[4A143204-07-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-4pm] 持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

座長、シンポジウム関係者：井狩 芳弘、原 賢二、辻 良太郎、粕谷 健一

日本語 基調講演
13:00 ~ 14:00
[A1433-4pm-01]
樹脂分解触媒反応の開発とケミカルリサイクルへの展開

○野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演
14:00 ~ 14:30
[A1433-4pm-02]
スーパーエンジニアリングプラスチックのケミカルリサイクルを拓く解重合法の開発

○南 安規[1,2] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所、2. 筑波大学連携大学院)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:00
[A1433-4pm-03]
物理劣化・物理再生理論により構築される新たなプラスチック資源循環

○八尾 滋[1] (1. 福岡大学)

日本語 依頼講演
15:00 ~ 15:30
[A1433-4pm-04]
自立分離膜を用いた大気からの直接的CO_2回収

○藤川 茂紀[1] (1. 九州大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―コロイド・界面化学ディビジョン―

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-4am] アジア国際シンポジウム―コロイド・界面化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：小倉 卓、村上 良、藤井 秀司、飯山 拓

英語 Keynote Lecture
9:05 ~ 9:40
[A1422-4am-01]
Particle Adhesion on Thin Liquid Layer

○Sanghyuk Wooh[1] (1. Chung-Ang University)

英語 Invited Lecture
9:40 ~ 10:00
[A1422-4am-02]
Solution and Foam Properties of Homogeneous Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactants with Multi-Branched Chains

○Shiho Yada[1] (1. Tokyo University of Science)

英語 Invited Lecture
10:00 ~ 10:20
[A1422-4am-03]
Lipid Based Artificial Multicellular Systems for Compartmentalized and Stimuli-Responsive Drug Delivery

○Richard James Archer[1], Tsuyoshi Inaba[1], Shin-Ichiro M. Nomura[1] (1. Tohoku University)

英語 Invited Lecture
10:25 ~ 10:45
[A1422-4am-04]
Colloidal interaction-mediated wrapping of zeolite crystals with graphene oxide sheets

○大塚 隼人[1]、久保 圭[1]、金子 克美[1] (1. 信州大学)

英語 Invited Lecture
10:45 ~ 11:05
[A1422-4am-05]
The influence of electrostatic and hydrodynamic interactions on gelation of colloidal particles

○Joeri Opdam[1], Michio Tateno[1], Hajime Tanaka[1,2] (1. Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 2. Department of Fundamental Engineering, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

英語 Keynote Lecture
11:05 ~ 11:40
[A1422-4am-06]
Clathrate hydrates: A cool way to store carbon dioxide permanently

○Praveen Linga[1] (1. National University of Singapore)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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―光化学ディビジョン―

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-4pm] アジア国際シンポジウム―光化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：阿部 二朗、今吉 亜由美、重光 孟、小林 洋一、森 直、池田 浩、中嶋 琢也、長谷川 真士、堀内 新之介、廣瀬 崇至

英語 Keynote Lecture
13:05 ~ 13:40
[A1422-4pm-01]
Coordination Assembly of Photofunctional Lanthanide-Organic Architectures

○Qing-Fu Sun[1] (1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter)

英語 Invited Lecture
13:40 ~ 14:00
[A1422-4pm-02]
キラルな多核錯体を用いた円偏光発光材料の開発

○小野 利和[1] (1. 九州大学)

英語 Invited Lecture
14:00 ~ 14:20
[A1422-4pm-03]
アザ[n]ヘリセン（n=9-19）の合成とそのキラル光学特性および電気化学特性の系統的研究

○田中 隆行[1]、松尾 悠佑[1]、権 正行[1]、田中 一生[1]、関 修平[1] (1. 京都大学)

英語 Keynote Lecture
14:20 ~ 14:55
[A1422-4pm-04]
Helical Synthetic Nanographene with Atomic Precision

○Jiaobing Wang[1] (1. Sun Yat-Sen University)

英語 Invited Lecture
14:55 ~ 15:15
[A1422-4pm-05]
大きな非対称性因子を示す円偏光発光性分子の振電解析と設計戦略

○石割 文崇[1,2] (1. 大阪大学大学院、2. JSTさきがけ)

英語 Invited Lecture
15:15 ~ 15:35
[A1422-4pm-06]
量子化学計算を用いた無輻射失活過程の解析：光電子移動触媒を用いたラジカル反応への応用

○原渕 祐[1,2] (1. WPI-ICReDD、2. JST-ERATO)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：粒子・分子の凝集・分散・集合を用いた機能性システムと利用

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-4am] 粒子・分子の凝集・分散・集合を用いた機能性システムと利用

座長、シンポジウム関係者：武田 真一、米澤 徹

日本語
9:05 ~ 9:40
[A1423-4am-01]
光の高効率利用をめざしたプラズモニックナノ粒子の組織化・集合化
○秋山 毅[1] (1. 滋賀県立大学)

日本語
9:40 ~ 10:20
[A1423-4am-02]
化粧品･皮膚洗浄における乳化と分散
○野々村 美宗[1] (1. 山形大学)

日本語
10:20 ~ 11:00
[A1423-4am-03]
ベシクル/ディスク構造転移により生成した界面吸着層で安定化された乳化物の物性
○渡辺 啓[1] (1. 武庫川女子大学)

日本語
11:00 ~ 11:35
[A1423-4am-04]
化粧品エマルションの調製とその評価
○坂 貞徳

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：化学における情報・AIの活用

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-4pm] 化学における情報・AIの活用

座長、シンポジウム関係者：岩澤 伸治、栗原 和枝、寺山 慧、松原 誠二郎、大野 充、椴山 儀恵

日本語
13:05 ~ 13:30
[A1423-4pm-01]
データ駆動科学の歴史と展望

○船津 公人[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語
13:30 ~ 13:55
[A1423-4pm-02]
データ駆動型材料研究の諸問題：限られたデータの壁を乗り越える

○吉田 亮[1] (1. 統計数理研究所)

英語
13:55 ~ 14:20
[A1423-4pm-03]
マテリアルズインテグレーション：欲しい性能から材料・プロセスをデザインする

○出村 雅彦[1] (1. NIMS)

日本語
14:30 ~ 14:45
[A1423-4pm-04]
マテリアル革新力強化戦略に基づく政府の取組について

○宅間 裕子[1] (1. 文部科学省)

日本語
14:45 ~ 15:05
[A1423-4pm-05]
ロボット実験とAIの連携による蓄電池材料開発の革新

○松田 翔一[1] (1. 物質・材料研究機構)

日本語
15:05 ~ 15:20
[A1423-4pm-06]
バッチ型自動反応実験装置の活用と化学反応空間の構築

○椴山 儀恵[1] (1. 分子科学研究所・総合研究大学院大学)

日本語
15:20 ~ 15:35
[A1423-4pm-07]
機械学習に基づく繊維状ウイルスの合目的配列制御と機能物性創出

○澤田 敏樹[1] (1. 東京工業大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | 特別企画：機器分析が拓く次世代の医療技術

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-4pm] 機器分析が拓く次世代の医療技術

座長、シンポジウム関係者：岡田 友記、松村 有里子、大倉 一郎、大塚 諭、谷 浩行、中村 浩之

日本語
13:10 ~ 13:40
[A1424-4pm-01]
リピドミクスを応用したアレルギー性疾患の病態解明と診断・治療への応用

○村田 幸久[1] (1. 東京大学)

日本語
13:40 ~ 14:10
[A1424-4pm-02]
分析データの集積と共有による医療課題の解決：新型コロナからの教訓

○末松 誠[1] (1. （公財）実中研)

日本語
14:10 ~ 14:40
[A1424-4pm-03]
再生医療、次世代治療薬開発に向けた、分析計測、自動化、AI技術の活用

○江連 徹[1] (1. 株式会社　島津製作所)

日本語
14:40 ~ 15:10
[A1424-4pm-04]
ヘルスケアに向けての島津製作所の取り組み

○中島 宏樹[1] (1. 株式会社 島津製作所)

日本語
15:10 ~ 15:40
[A1424-4pm-05]
質量分析によるアルツハイマー病血漿解析

○小田 吉哉[1] (1. 東京大学大学院医学系研究科)

© 2024 公益社団法人日本化学会

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：光電変換デバイスの化学と物理

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-1am] 光電変換デバイスの化学と物理

座長、シンポジウム関係者：宮坂 力、松尾 豊、池田 茂、村岡 梓、竹中 一生

光エネルギーから電気エネルギーをつくる太陽電池，そして光情報を電気情報に変えるフォトダイオードの化学と物理。光と電気のエネルギーと情報の変換にまつわる化学と物理に関する広いトピックから，今後の方向性について深い議論を目指します。また，それらの基礎化学・物理を基盤とした産業界の取り組みについても紹介します。

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
9:00 ~ 9:50
[A1431-1am-01]
ペロブスカイト太陽電池の高効率化シミュレーション
○峯元 高志[1] (1. 立命館大学)

日本語 基調講演
9:50 ~ 10:40
[A1431-1am-02]
化学で進化するペロブスカイト太陽電池
○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)

日本語 依頼講演
10:40 ~ 11:10
[A1431-1am-03]
高分子およびペロブスカイト太陽電池における界面エンジニアリング
○大北 英生[1] (1. 京都大学)

日本語 依頼講演
11:10 ~ 11:40
[A1431-1am-04]
太陽電池における励起子ダイナミクスの物理に関する理論的研究
○村岡 梓[1] (1. 日本女子大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ペロブスカイト太陽電池の高効率化シミュレーション

（立命館大[1]）○峯元 高志[1]

Device Simulation of High Efficiency Perovskite Solar Cells ([1]*Ritsumeikan University*)
○Takashi Minemoto[1]

Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells are gathering significant attention as a promising candidate for low-cost and high-efficiency printable solar cells. In this presentation, we discuss the operation and design of high-efficiency perovskite solar cells utilizing a Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS) - a widely used one-dimensional device simulator in conventional inorganic thin-film solar cells. Key focus areas include film thickness, work function of the rear electrode, the optimal relative position of energy bands (electron transport layer, hole transport layer and perovskite layer), and the impact of band grading in perovskite. This study aims to provide insights into device optimization strategies for enhancing the performance of perovskite solar cells.

Keywords : Perovskite, Solar cells, Device simulation, Optimum design

有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池は高効率かつ低コストなプリンタブル太陽電池として期待されている。本講演では、従来無機薄膜太陽電池で広く利用されてきた１次元デバイスシミュレータである Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS)を用いたペロブスカイト太陽電池の動作と高効率化デバイス設計、特に膜厚、裏面電極の仕事関数、エネルギーバンド（電子輸送層、正孔輸送層、ペロブスカイト層）の相対的な最適位置関係、バンドグレーディングの効果などについて議論する。

1) Device modeling of perovskite solar cells based on structural similarity with thin film inorganic semiconductor solar cells, T. Minemoto, M. Murata, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 054505.
2) Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells, T. Minemoto, M. Murata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *133*, 8.
3) Theoretical analysis of back junction band alignment in Sn-Ge perovskite solar cells with inverted p-i-n structure, T. Minemoto, Y. Kawano, T. Nishimura, Q. Shen, K. Yoshino, S. Iikubo, S. Hayase, J. Chantana, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *206*, 110268.

© The Chemical Society of Japan

化学で進化するペロブスカイト太陽電池

（桐蔭横浜大）○宮坂　力
Pervskite solar cells that has evolved through chemstry
(*Toin University of Yokohama*) ○Tsutomu Miyasaka

Various methods of improving the interface between the perovskite and the charge transportation layer using organic materials to enhance the efficiency and durability of the pellobskite solar cells are implemented, including surface passivation, and has achieved good results. In addition, studies have been undergoing a recent trend that modifies the interface using a self-assembled monolayer (SAM) film without using charge transport materials. These are interfacial modification using chemical reactions. In the lectures, I will focus on the structural modification method of perovskite solar cells using these chemical reactions, and describe future potential.
Keywords : perovskite solar cell, interface, self-assembled monolayer

ペロブスカイト太陽電池の高効率化を牽引する化学技術として注目すべきものが、結晶表面の不純物欠陥を不活性化・保護する passivation 技術である。この passivation 技術が進んだことで、光励起電荷の再結合を抑制して光発電の開回路電圧（Voc）が高まりエネルギー変換効率が向上した。筆者らの方法では、有機無機ハイブリッドペロブスカイト（$Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})Pb(I_{0.95}Br_{0.05})_3$（バンドギャップ 1.51eV）の Voc はペロブスカイトと正孔輸送層の界面の分子層の改質によって 1.19V まで高まり [1]、無機ペロブスカイト $CsPbI_2Br$（バンドギャップ, Eg=1.9eV）では SnO_2 電子輸送層の表面を非結晶 SnO_x のナノシート（厚さ＜5 nm）で覆う方法で Voc が 1.42V まで向上、Voc に支えられて変換効率は低照度(屋内 LED 照明)の 200 lx の光量下では 34%まで高まる。結晶内のヨウ素欠陥を 2,5-thiophenedicarboxylic acid で保護する方法では、$CsPbI_{1.5}Br_{1.5}$(Eg=1.91)のセルで Voc 1.51V、$CsPbIBr_2$(Eg=1.97) のセルでは Voc 1.54V が得られる [2]。最近の研究では、電子輸送層、正孔輸送層を無くしたセル構造が高効率を達成しており、電極とペロブスカイト層の界面に双極子（dipole）を形成して電荷輸送を制御（整流）する単分子膜を、自己組織化法によって導入することで、効率と耐久性が改善されている（図１）[3]。この方法は今後、セル構造をよりシンプル化して安価にする目的で活発化する。筆者らも新たな界面設計の方法を考案しており、講演で紹介する。

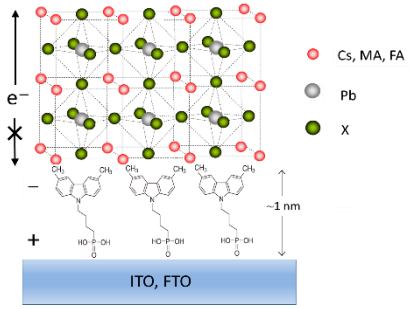


図１ リン酸化合物（Me-4PACz）の単分子層による界面の改質

1. G. M. Kim, et al. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 2102856
2. Z. Guo, et al. *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 90.
3. 宮坂、ペロブスカイト太陽電池、共立出版 2024 年

© The Chemical Society of Japan

高分子およびペロブスカイト太陽電池における界面エンジニアリング

（京大院工 [1]）○大北 英生 [1]
Interface Engineering in Polymer and Perovskite Solar Cells ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hideo Ohkita[1]

In this talk, I will discuss how the open-circuit voltage (V_{OC}) can be improved for polymer solar cells and perovskite solar cells by interface engineering. In polymer solar cells, V_{OC} can be improved by carefully controlling the charge transfer states formed at the donor/acceptor interface in terms of the side chain structure of crystalline conjugated polymers and the quadrupole moment of fused-ring π-conjugated acceptor materials. In perovskite solar cells, V_{OC} can be improved by suppressing charge recombination losses at the interface in terms of appropriate energy matching and interfacial passivation.
Keywords : Polymer Solar Cells; Perovskite Solar Cells; Interfacial Charge Transfer State; Quadrupole; Interfacial Charge Recombination

本講演では、高分子およびペロブスカイト太陽電池の界面制御による開放電圧（V_{OC}）の向上についての研究事例を紹介する。高分子太陽電池については、ドナー・アクセプター界面に形成する電荷移動（CT）状態を結晶性共役高分子鎖の側鎖構造やアクセプター分子の四重極によって適切に制御することにより V_{OC} が向上することを示す。ペロブスカイト太陽電池については、エージングや界面パッシベーションによる電荷再結合損失の抑制により V_{OC} が向上することを示す。

主鎖構造が同じであり側鎖構造の異なる結晶性共役高分子 PTzBT-BOHD ならびに PTzBT-12OD はフラーレン誘導体 PCBM と組み合わせた太陽電池を作製すると、ほぼ同様の素子特性を示すものの V_{OC} は BOHD において明確に高い値を示すことが報告されている [1]。ブレンド膜の電子準位を詳細に検討したところ、結晶相における結晶性高分子の HOMO 準位は両者ともにほぼ同じ値を示すものの、混合相における非晶性高分子の HOMO 準位は BOHD においてより深く、より高エネルギーの界面 CT 状態が形成することが分かった。これに伴い高い V_{OC} が得られたものと考えられる。混合相における HOMO 準位の違いの起源について検討するため DFT 計算を行ったところ、直鎖状側鎖を有する 12OD では主鎖平面性が高いことと側鎖と主鎖の相互作用により HOMO 準位が浅くなっていることを見出した [2]。以上の結果は、側鎖構造を

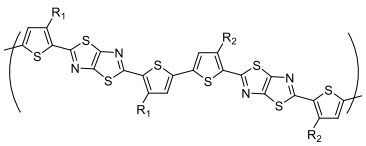


Fig. 1. Chemical structures of PTzBT-based polymers. BOHD: R_1 = butyloctyl (BO), R_2 = hexyldecyl (HD), 12OD: R_1 = dodecyl (12), R_2 = octadecyl (OD).

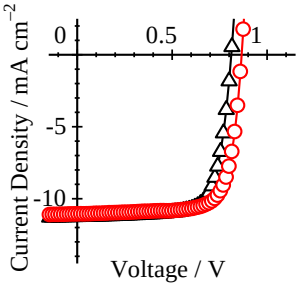


Fig. 2. *J–V* characteristics of PTzBT/PCBM solar cells: BOHD (red circles) and 12OD (black triangles).

© The Chemical Society of Japan

適切に設計すれば、界面 CT 状態のエネルギー準位を任意に制御できることを示している。

ドナー共役高分子に PTzBT-BOHD を、アクセプターに PCBM あるいは非フラーレンアクセプター分子である ITIC を用いた高分子太陽電池を作製すると、ITIC を用いた素子において有意に高い V_{OC} が得られる。アクセプター分子の LUMO 準位を CV 測定により比較すると、PCBM の方がより浅い LUMO 準位を示すので実際素子の V_{OC} の違いを説明することはできない。各ブレンド膜における界面 CT 状態のエネルギー準位を評価すると ITIC を用いたブレンド膜においてより高い値を示すことから V_{OC} の大小関係と整合することが分かった。この結果は、ブレンド膜界面における相互作用により界面 CT 状態のエネルギー準位が変化していることを示唆している。図 3 に示す ITIC はドナー性のコア構造の両端にアクセプター性のユニットが結合した分子構造であることから大きな四重極を有すると考えられる。DFT 計算によって求めた ITIC の四重極モーメントをもとに界面の電子準位を概算したところ LUMO 準位が 0.1 eV 程度上昇しうることが分かった。したがって、BOHD/ITIC 素子における高い V_{OC} は界面における四重極の効果によるものと推察され、アクセプター分子の構造設計により界面準位を制御できることを示唆している。

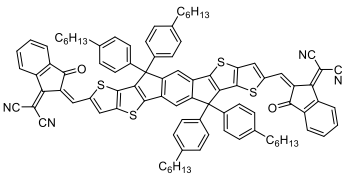


Fig. 3. Chemical structure of ITIC nonfullerene acceptor.

FAMAPbI$_3$ ペロブスカイト太陽電池は素子作製後のエージング処理あるいは界面パッシベーション処理によって V_{OC} が顕著に向上する。エージング処理前後における各材料の電子準位を評価したところ、正孔輸送材である spiro-OMeTAD の HOMO 準位がエージング処理により大幅に低下し、ペロブスカイトの価電子帯とのエネルギー準位接続が良好になり、界面での再結合損失が大幅に低減することを明らかにした [3]。また、界面パッシベーション処理によって、素子作製直後において界面での再結合は大幅に抑制されるものの経時変化による V_{OC} の向上も見られることから、spiro-OMeTAD の HOMO 準位の低下による効果も依然として影響していることが分かった [4]。

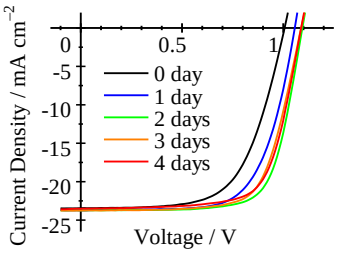


Fig. 4. *J–V* characteristics of FAMAPbI$_3$ perovskite solar cells without passivation.

1) I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 311–338.
2) T. Fukuhara, K. Yamazaki, T. Hidani, M. Saito, Y. Tamai, I. Osaka, H. Ohkita, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 34357–34366.
3) Y. Cho, H. D. Kim, J. Zheng, J. Bing, Y. Li, M. Zhang, M. A. Green, A. Wakamiya, S. Huang, H. Ohkita, A.W. Y. Ho-Baillie, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 925–933.
4) Y. Cho, J. Bing, H. D. Kim, Y. Li, J. Zheng, S. Tang, M. A. Green, A. Wakamiya, S. Huang, H. Ohkita, A.W. Y. Ho-Baillie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 39178–39185.

© The Chemical Society of Japan

太陽電池における励起子ダイナミクスの物理に関する理論的研究

（日女大[1]）○村岡　梓[1]
Theoretical study on the physics of exciton dynamics in solar cells ([1]*Dept. of Mathematics, Physics and Computer Science, Japan Women's University*) ○Azusa Muraoka[1]

Organic thin-film solar cells, which are attracting attention as a renewable resource, have been reported to be effective in increasing short-circuit current due to the high absorption efficiency of visible light in the donor/acceptor layer. However, for further improvement of efficiency, it is important to clarify the dynamic process of excitons generated at the D/A interface and the photoelectric conversion mechanism, i.e., the dissociation of excitons and the diffusion process of generated carriers. We are focusing on the dissociation of excitons at the D/A interface and the promotion of free electron carriers to the electrode to elucidate the dynamic processes of excitons at the D/A interface in organic thin film solar cells.

Of particular interest is the proposal of two hypothesized processes by which photo-induced excitons generate free carriers. One is the *cool process*, in which excitons generated on the donor side relax to the charge transfer (CT) state and thermally unbind from the CT state to the charge separation (CS) state, and the other is the *hot process*, in which excitons at the D/A interface do not relax in the CT state but directly generate free charge. We have reported that the Frenkel exciton generated on the D side becomes a Wannier exciton at the interface and that the exciton size, i.e., electron-hole distance, correlates with the photoelectric conversion efficiency. The Wannier exciton in the initial stage of formation is considered to be a weakly bound electron-hole polaron pair, and the process of their dissociation into a free electron polaron and a hole polaron without relaxing to the charge-transfer state may correspond to a The process of their dissociation into free electron polarons and hole polarons, which diffuse without relaxing into the charge-transfer state, may correspond to the hot process. Therefore, we consider that the choice between the cool process and the hot process is due to the non-adiabatic process caused by the vibrational interaction in the initial Wannier excitonic state.

In this talk, we will present a theoretical study of the process of photo-induced exciton generation of free carriers based on density functional theory calculations.
Keywords : Organic solar cells, Charge transfer exciton, Exciton Dynamics, DFT calculation

再生可能資源として注目されている有機薄膜太陽電池は、D/A 層における可視光の吸収効率が高いため、短絡電流の増加に有効であることが報告されているが、さらなる高効率化に向けては、D/A 界面で生成するエキシトンの動的過程と光電変換メカニズム、つまり、エキシトンの生成・解離と生成キャリアの拡散過程を明らかにすることが重要である。

我々は、有機薄膜太陽電池の D/A 界面のるエキシトンの動的過程の解明 [1] にむけて、相界面におけるエキシトン生成と解離や自由電子の電極へのキャリアを促進に注目している。特に光誘起エキシトンが自由キャリアを生成する 2 つの過程の仮説の提唱は注目すべき点である。一つは、D 側で生成した励起子が電荷移動（CT）状態に緩和し、熱的に CT 状態の束縛が解かれることで電荷分離（CS）状態になる Cool

© The Chemical Society of Japan

process 、一つは、D/A 界面でエキシトンが CT 状態で緩和せず直接自由電荷生成する Hotprocess という過程である。現在までに、我々は、D 側で生成したフレンケル励起子が界面で電荷移動型励起子になり、励起子のサイズすなわち電子 正孔間距離が光電変換効率と相関することを報告した[2] 。また、生成初期の電荷移動型エキシトンは、弱く束縛した電子ポーラロン・正孔ポーラロン対であると考え、それらが電荷移動状態へ緩和せずに解離してフリーな電子ポーラロンと、正孔ポーラロンになって拡散する過程が Hotprocess に対応するのではないかとの予測している。このことより、Cool process 、Hotprocess の選択の要因は、初期の電荷移動型励起子状態における振動的相互作用に起因する非断熱プロセスと考えている。本講演では、光誘起エキシトンが自由キャリアを生成する過程について、密度汎関数法計算による理論的研究について報告する。

1) Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton”, H. Imahori, Y. Kobori, H. Kaji, *Acc. Mater. Res.***2021**, *2*, 501.
2) Investigations on the charge transfer mechanism at donor/acceptor interfaces in the quest for descriptors of organic solar cell performance, A. Muraoka, M. Fujii, K. Mishima, H. Matsunaga, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, K. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.***2018**, *20*, 12193.
3) Influence of Vibronic Interaction of Charge Transfer Excitons in PTB7/BTA-Based Nonfullerene Organic Solar Cells, S. Ikeyama, A. Muraoka, *J. Chem. Phys*., **2023**, *159*, 044307.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-1am] インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

座長、シンポジウム関係者：井山 浩暢、高谷 光、佐藤 一彦、松本 和弘

AI/デジタル技術を駆使した化学合成では，用いる/得られる様々な化学的・物理的情報を基盤としたデータ駆動型プロセス設計が必須となりますが，データ処理と理論構築は現場の実験者や情報科学を専門としない研究者が最も苦手とするところではないでしょうか。本セッションでは，実験台の前に立つ研究者が自らの手でデータ駆動型合成研究を推進するために必要となるインフォマティクスの基礎とHow Toについて知ってもらうために，研究の現場でデータサイエンスツールを使いこなし，活かしている研究者から「合成実験に活かすための化学データの取扱い」に関する様々なノウハウをご解説を頂きます。

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 基調講演

9:10 ~ 10:10

[A1432-1am-01]

マテリアルズインフォマティクスの基礎：機械学習による材料の予測・理解・発見

○吉田 亮[1] (1. 統計数理研究所)

10:10 ~ 10:20

[1A143201-03-3add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:20 ~ 10:50

[A1432-1am-02]

デジタル駆動化学合成の実践と応用

○矢田 陽[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

10:50 ~ 11:00

[1A143201-03-5add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

11:00 ~ 11:30

[A1432-1am-03]

データ駆動型逆合成経路解析・反応予測基盤モデルの開発

○小島 諒介[1] (1. 京都大学)

11:30 ~ 11:40

[1A143201-03-7add]

インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

マテリアルズインフォマティクスの基礎：機械学習による材料の予測・理解・発見

（情報・システム研究機構 統計数理研究所）○吉田 亮 [1]

Fundamentals of Materials Informatics: Prediction, Understanding, and Discovery of Materials by Machine Learning ([1]*The Institute of Statistical Mathematics, Research Organization of Information and Systems*) ○Ryo Yoshida[1]

In this talk, we target individuals with basic to intermediate knowledge in materials informatics, elucidating fundamental methodologies for applying machine learning in materials research. Particularly, through several cases (predicting, understanding, and discovering compositions forming specific material phases [1,2], predicting polymer-solvent miscibility using multitask machine learning [3], predicting and controlling polymer properties using machine learning and molecular dynamics simulations [4,5]), we will introduce some contents, such as papers, software, and sample data, to actively engage in experiencing predictions, understanding, and discoveries through materials informatics. The goal is to explain the practical use of materials informatics in a clear manner, not as a tutorial for software. Additionally, we will present brief practical examples showcasing the potential of large language models in material science [6]. Due to time constraints, some content may be omitted.
Keywords : Machine Learning; Descriptor; Explainable AI; Database; Crystal Structures

本講演では、マテリアルズインフォマティクスの初級・中級者を対象とし，材料研究において機械学習を応用するための基本概念や方法論を解説する．特に，いくつかの事例（特定の物質相を形成する組成の予測・理解・発見[1,2]，量子化学計算・マルチタスク機械学習を活用した高分子相溶性予測[3]，機械学習・分子動力学シミュレーションによる高分子物性予測と制御[4,5]）を示しながら，実際に手を動かして，マテリアルズインフォマティクスによる予測・理解・発見を体験するための素材（論文，ソフトウェア，サンプルデータ）を紹介する．ソフトウェアのチュートリアルではなく，マテリアルズインフォマティクスの活用方法を分かりやすく解説することを目的とする．また，材料系大規模言語モデル[6]の潜在的可能性を示す簡単な活用事例を紹介する．なお時間の都合上，一部の内容を割愛する可能性がある．

[1] Liu et al., Machine learning to predict quasicrystals from chemical compositions. Advanced Materials 33, 2102507 (2021).
[2] Liu et al., Quasicrystals predicted and discovered by machine learning. Physical Review Materials 7, 093805 (2023).
[3] Aoki et al., Multitask machine learning to predict polymer-solvent miscibility using Flory-Huggins interaction parameters. Macromolecules 56, 5446–5456 (2023).
[4] Hayashi et al., RadonPy: automated physical property calculation using all-atom classical molecular dynamics simulations for polymer informatics. npj Computational Materials 8, 222 (2022).
[5] Ohno et al., SMiPoly: generation of synthesizable polymer virtual library using rule-based polymerization reactions. Journal of Chemical Information and Modeling 63, 5539–5548 (2023).
[6] Gupta, et al., MatSciBERT: a materials domain language model for text mining and information extraction. npj Computational Materials 8, 102 (2022).

© The Chemical Society of Japan

デジタル駆動化学合成の実践と応用

（産総研 触媒化学融合研究セ）〇矢田 陽
Practice and Application of Digital-driven Chemical Synthesis (Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry (IRC3), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) 〇Akira Yada

In this lecture, research and development aimed at applying data science and automation to organic synthesis will be introduced. In addition, the idea and methods for implementing digital-driven chemical synthesis in the research will be discussed.
Keywords : Organic Synthesis; Catalytic Reaction; Data Science; Automation, Informatics

デジタル駆動化学合成は、データ科学や自動化技術を活用して有機合成のプロセスを最適化し、効率的かつ効果的な反応条件を見つけ出す手法である。このアプローチは、従来の実験と試行錯誤に依存する有機合成の手法に変革をもたらすものである。デジタル駆動化学合成の主な要素として、以下の 3 点が挙げられる。

（1）データ科学の活用：実験結果や反応条件のデータを収集・分析し、そのデータを基に機械学習や統計解析を用いてパターンや相関を抽出する。これにより、有機合成の特定の条件が反応収率や選択性に与える影響を理解することが可能となる。
（2）ベイズ最適化：ベイズ最適化は、少ない実験データから最適な条件を見つけ出すための手法である。効率的な実験の計画と進行を可能にし、反応条件や触媒の最適化を効率的に達成することが可能となる。
（3）自動実験：ロボットや自動化された実験装置等を活用して、大量の実験を短時間かつ自動で実施することができる。これにより、実験科学者が実験に費やす時間を削減し、より多くの実験条件を評価可能となる。

デジタル駆動化学合成は、これらの手法を統合し、有機合成や触媒化学の研究開発を効率化し、新しい反応条件や触媒の発見を加速させることを目指すものである。本講演では、デジタル駆動化学合成に関する国内外の研究開発を紹介しつつ、自身の研究でデジタル駆動化学合成を導入・実践する上での考え方やアプローチについても議論する。

© The Chemical Society of Japan

データ駆動型逆合成経路解析・反応予測基盤モデルの開発

○（京大院医 [1]）小島 諒介 [1]
Data-driven retrosynthesis and reaction prediction foundation model ([1]*Graduate School of Medicine, Kyoto University*)

In this presentation, we will introduce recent integration of data-driven approaches with organic chemistry, focusing on retrosynthetic analysis and reaction prediction. Recent developments in deep learning have focused on the practical implementation of various new technologies such as graph neural networks (GNNs). GNNs provide direct manipulation of molecular structures and holds promise for applications such as reaction prediction and synthetic analysis. The presentation highlights key challenges in the field and provides an overview of representative approaches to address them. Additionally, we also consider building pre-trained models using large-scale deep learning models because large-scale models such as ChatGPT have recently gained attention. We demonstrate advances by using these innovative approaches and shows a roadmap of our ongoing research on the fusion of AI and organic chemistry.
Keywords : retrosynthesis; reaction prediction; graph neural network; foundation model

近年の人工知能（AI）ブームによって，有機化学データに対する AI 技術や深層学習技術の適用が急速に進みつつある。これまでの機械学習の有機化学応用に加え，近年では特に深層学習を含む様々な技術が実験現場への導入に向けてより具体性をもって検討されるようになった。本講演では有機化学 AI の現場活用の中で重要となる課題を紹介し，それらに対する代表的なアプローチについて述べる。特に、本講演では主に二つのトピックに焦点を当てる。一つは有機化学の中心である分子を深層学習で取り扱う技術であるグラフニューラルネットワーク（GNN）を中心とした話題である。GNN は、分子構造の全体を直接扱うことが可能になり、反応予測や合成経路予測への応用も期待されている。また、これらの技術をツール化し広く利用可能とする取り組みも行っている。もう一つは大規模深層学習モデルを用いて事前学習モデルを構築するアプローチである。これは特に最近の AI に関する一般の話題でもある大規模言語モデルなどでも利用されている技術である事前学習モデルを構築し、そのモデルをベースに個別のタスクに適用していくアプローチである。本講演では、このような新規のアプローチの最近の成果についても紹介する。

1) S.Ishida, K.Terayama, R.Kojima, K.Takasu, Y.Okuno: AI-Driven Synthetic Route Design Incorporated with Retrosynthesis Knowledge. In Journal of Chemical Information and Modeling, 2022.
2) R.Kojima, S.Ishida, M.Ohta, H.Iwata, T.Honma, Y.Okuno: kGCN: a graph-based deep learning framework for chemical structures. In Journal of Cheminformatics, Springer, Vol. 12 pp. 1-10, 2020.
3) T.Sagawa, and R. Kojima:ReactionT5: a large-scale pre-trained model towards application of limited reaction data. arXiv preprint arXiv:2311.06708 (2023).

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-1am] バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

座長、シンポジウム関係者：菅﨑 敦司、田中 賢

低分子医薬品では満たされなかったニーズを満たす新時代の医薬品として期待され、抗体医薬や核酸医薬そして細胞などのバイオ医薬品の新薬上市が近年急増している。本セッションでは、これらバイオ医薬品の開発・生産を支える先端材料や技術に関する化学とバイオ医薬品の安全性評価や社会実装に関して議論します。

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 ~ 9:05

開会挨拶

日本語 依頼講演

9:05 ~ 9:40

[A1433-1am-01]

フォールディングとアンフォールディングの自在操作の実現

○奥村 正樹[1] (1. 東北大学)

日本語 依頼講演

9:40 ~ 10:15

[A1433-1am-02]

中外製薬における抗体技術

○倉持 太一[1] (1. 中外製薬株式会社)

10:15 ~ 10:25

[1A143301-03-4add]

インキュベーションタイム

日本語 基調講演

10:25 ~ 11:20

[A1433-1am-03]

バイオ医薬品のレギュラトリーサイエンス　～化学修飾の有用性と課題

○石井 明子[1]、青山 道彦[1]、柴田 寛子[1] (1. 国立医薬品食品衛生研究所)

11:20 ~ 11:40

[1A143301-03-6add]

インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

フォールディングとアンフォールディングの自在操作の実現
Recent Advances in Operating Protein Folding

（東北大学際研[1]）○奥村　正樹[1]
Understanding the dynamic assembly of protein disulfide isomerase enzymes during their catalytic reaction ([1]*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University*)○Masaki Okumura[1]

ヒト小胞体内は、ジスルフィド結合の形成を伴った立体構造形成を触媒する 20 種類以上もの酵素群 PDI family が存在し、抗体等が品質管理される。本発表では、PDI family 酵素群の生物学的理解に立脚しデザインし化合物が酵素と匹敵する機能について紹介し、バイオ医薬品の品質を支えるスマートケミストリーの今後について議論したい。

In the human endoplasmic reticulum, there are more than 20 types of enzymes, the Protein Disulfide Isomerase (PDI) family, which catalyze the disulfide-coupled protein folding. Therefore, PDI family control the quality of a large number of proteins such as IgG and insulin. In this presentation, I would like to introduce the de novo designed compounds based on biological understanding of the PDI family enzymes, and discuss the future of smart chemistry that supports the quality of biopharmaceuticals.

1) A unique leucine-valine adhesive motif supports structure and function of protein disulfide isomerase P5 via dimerization. M. Okumura, S. Kanemura, M. Matsusaki, M. Kinoshita, T. Saio, D. Ito, C. Hirayama, H. Kumeta, M. Watabe, Y. Amagai, Y.H. Lee, S. Akiyama, K. Inaba K, *Structure.* **2021**, *29*, 1357.
2) Dynamic assembly of protein disulfide isomerase in catalysis of oxidative folding. M. Okumura, K. Noi, S. Kanemura, M. Kinoshita, T. Saio, Y. Inoue, T. Hikima, S. Akiyama, T. Ogura, K. Inaba K, *Nat Chem Biol.* **2019**, *15*, 499.
3) Semi-enzymatic acceleration of oxidative protein folding by N-methylated heteroaromatic thiols. S. Okada, Y. Matsumoto, R. Takahashi, K. Arai, S. Kanemura, M. Okumura, T Muraoka, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 7630.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

中外製薬における抗体技術

（中外製薬株式会社）倉持太一
Antibody Engineering in Chugai (Chugai Pharmaceutical Co., Ltd.) Taichi Kuramochi

Chugai Pharmaceutical has established a competitive edge in the growing antibody drug market by developing innovative antibody technologies. Recycling antibody®, which dissociates from antigens under acidic conditions, and Sweeping antibody®, which reduces antigen concentrations by enhancing the uptake of antibody-antigen complexes, in the blood improves patient convenience by enabling intravenous (iv) to subcutaneous injection (sc). Switch antibody™ binds to antigens only in ATP's presence, potentially minimizing side effects. We have also developed bispecific antibodies like Hemlibra and TRAB™, which offer unique mechanisms of action by binding to more than one antigen. The Dual-Ig® technology, capable of binding to two different antigens, is being used to develop a next-generation TRAB™ for enhanced antitumor efficacy. Chugai has also created an antibody that binds various peptides associated with Celiac disease. In this presentation, in addition to an overview of these antibody technologies, examples of the application of these antibody technologies in projects will be presented.
Keywords : Antibody; Engineering

中外製薬は、革新的な抗体技術を開発することで、急成長している抗体医薬品市場における競争優位を確立してきた。酸性条件下で抗原から解離するリサイクリング抗体®や、抗体-抗原複合体の取り込みを強化して血中の抗原濃度を減少させるスイーピング抗体®は、静脈内注射から皮下注射への投与経路の変更を可能にし、患者の利便性を向上させている。スイッチ抗体™は ATP の存在下でのみ抗原に結合し、副作用を最小限に抑える可能性がある。また、Hemlibra や TRAB™などの二重特異性抗体は、一つ以上の抗原に結合することで独自の作用機序を実現した。1 つの抗原結合ドメインが 2 つの異なる抗原に結合する能力を持つ Dual-Ig®技術は、抗腫瘍効果を強化する次世代の TRAB™の開発に利用されている。さらに、セリアック病に関連する様々なペプチドに結合するユニークな機能を持つ抗体の作製に成功した。本プレゼンテーションでは、これらの抗体技術の概要に加えて、プロジェクトでのこれらの抗体技術の応用例も紹介する。

© The Chemical Society of Japan

バイオ医薬品のレギュラトリーサイエンス　～化学修飾の有用性と課題

（国立衛研[1]）○石井 明子[1]・青山 道彦[1]・柴田 寛子[1]
Regulatory science for biopharmaceuticals -Usefulness and issues of chemical modification-
([1]*National Institute of Health Sciences*) ○Akiko Ishii-Watabe[1], Michihiko Aoyama[1], Hiroko Shibata[1]

As suggested by the fact that many products have been developed and approved to date, biopharmaceuticals often have excellent pharmacokinetics as drugs in addition to high target specificity because the active ingredients are high molecular weight recombinant proteins. However, there are also products with chemical modification intending to improve thier efficacy and safety. Typical examples are modification with acyl chains or PEG to improve pharmacokinetics, and modification of cytotoxic drugs to enhance antitumor effects. The development of biopharmaceuticals, which are complex and generally unstable molecules, requires advanced technology, and one of the challenges in ensuring quality is the evaluation and control of protein aggregates. This is also applicable to chemically modified products, which require appropriate evaluation of aggregates in addition to the selection of more stable molecules and formulations during the development. This presentation will outline the regulatory science approach to ensure the quality and safety of biopharmaceuticals and introduce recent research results on methods for evaluating aggregates and the off-target cytotoxicity of antibody-drug conjugates, which are representative examples of chemically modified biopharmaceuticals.
Keywords : Biopharmaceuticals, Chemical modification, Regulatory science, Antibody-drug conjugate, Protein aggregates

これまで多くの製品が開発・承認されている実績からも類推されるとおり、バイオ医薬品は有効成分が高分子量の組換えタンパク質であるため、標的特異性が高いことに加え、医薬品としての体内動態にも優れている場合が多い。しかし、化学修飾により有効性・安全性の向上が図られている製品もあり、体内動態の改良を目的としたアシル鎖や PEG による修飾、抗腫瘍効果の増強を目的とした細胞傷害性薬物の修飾が代表例である。複雑かつ一般に不安定な分子であるバイオ医薬品の開発には高度な技術が必要となり、品質確保における課題の一つに、タンパク質凝集体の評価・管理が挙げられる。この点は化学修飾された製品においても同様であり、開発過程でより安定な分子や処方を選択することに加え、凝集体の適切な評価と管理戦略の構築が必要である。本講演では、バイオ医薬品の品質安全性確保に関する規制科学的な考え方を概説すると共に、バイオ医薬品に含まれるタンパク質凝集体の評価法、並びに、化学修飾されたバイオ医薬品の代表例である抗体薬物複合体の非標的細胞傷害性等に関する研究成果を紹介する。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：光電変換デバイスの化学と物理

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-1pm] 光電変換デバイスの化学と物理

座長、シンポジウム関係者：宮坂 力、村岡 梓、松尾 豊、池田 茂、竹中 一生

光エネルギーから電気エネルギーをつくる太陽電池，そして光情報を電気情報に変えるフォトダイオードの化学と物理。光と電気のエネルギーと情報の変換にまつわる化学と物理に関する広いトピックから，今後の方向性について深い議論を目指します。また，それらの基礎化学・物理を基盤とした産業界の取り組みについても紹介します。

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 依頼講演
13:00 ~ 13:30
[A1431-1pm-01]
有機光検出器（OPD）を志向した光電変換材料の開発
○下村 良太[1]、東山 大地[1]、田中 光[1]、萩谷 一剛[1] (1. 東洋紡株式会社)

日本語 依頼講演
13:30 ~ 14:00
[A1431-1pm-02]
高性能ペロブスカイト光電素子の開発
○松島 敏則[1] (1. 九州大学)

日本語 依頼講演
14:00 ~ 14:30
[A1431-1pm-03]
赤外光エネルギー変換の化学
〜透明な太陽電池の実現を目指して〜
○坂本 雅典[1] (1. 京都大学)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:00
[A1431-1pm-04]
光電変換デバイスと水分解エレクトロライザーを用いた高効率太陽光水素製造
○八木 政行[1] (1. 新潟大学)

15:00 ~ 15:30
[1A143105-08-5add]
パネルディスカッション

© 2024 公益社団法人日本化学会

有機光検出器(OPD)を志向した光電変換材料の開発

○下村 良太、 東山 大地、 田中 光、 萩谷 一剛 (東洋紡株式会社)

Development of photoelectric conversion materials for organic photodetector (OPD)

○Ryota Shimomura, Taichi Toyama, Hikaru Tanaka, Kazutake Hagiya (TOYOBO CO., LTD.)
E-mail: ryota_shimomura@toyobo.jp

A photodetector is a type of photodiode that converts light intensity into an electrical signal. We are focusing on the development of various organic materials by utilizing our advanced organic synthesis technology. As a result, we have succeeded in developing a prototype OPD module with a world-class dark current value of less than 10^{-9} A/cm^2 when a voltage of -5 V is applied, which is a standard for practical use. Thus, it is possible to detect light that is much weaker than that of ordinary silicon photodiodes. In the future, Toyobo is committed to creating a safer society that gives people peace of mind by putting into practical use as soon as possible the material for advanced photosensors which require low dark current used for IoT electrical appliances, fingerprint authentication devices.

Keywords: *Photoelectric conversion material, Organic photodetector, Organic chemistry*

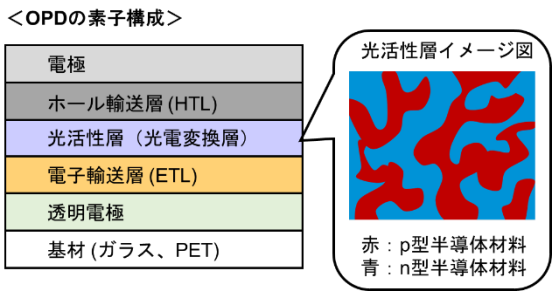
【緒言】

光の明暗を検知する光センサーは、様々な電子機器に搭載されている。現在、光センサーにおいて光量の強弱を電気信号に変換する光検出器 (PD)は、シリコンなどの無機物からなる光電変換材料をガラス基板に高温で蒸着して製造するものが主流となっている。これに対し、当社が開発を推進する有機光検出器 (OPD)は、溶液化した有機光電変換材料をガラスやプラスチックの基板に塗布するという簡便な方法にて製造が可能であり、一般的な光検出器に比べて製造時のコストや環境負荷の低減が可能となる。また、フィルムなどのフレキシブルな基板を使用することで形状の自由度が高まるため、光センサーの可能性を広げるものとして、今後の普及が期待される。

当社は有機合成技術を駆使して多様な有機材料の開発に注力しており、2019 年よりフランスの原子力・代替エネルギー庁 (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives、略称 CEA)と有機薄膜太陽電池向け発電材料の共同研究に取り組んできた。さらに IoT に不可欠な光センサー向けに、2020 年から有機光電変換材料の共同研究を実施している。本発表では当社における OPD 用の光電変換材料の開発について紹介する。

【p 型半導体材料の開発】

OPD 素子はバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池 (OPV)と同様、光電変換する活性層が二つの電極に挟まれた構造をとる。活性層は、p 型半導体材料と n 型半導体材料が相分離した構造をしており、p/n 接合界面にて励起子の生成が起こる。



© The Chemical Society of Japan

低い暗電流の実現を目指し、膜均一性が高く、結晶欠陥が少ない活性層を作製することとした。DFT 計算により、分子平面性の高い化合物を設計・合成した。

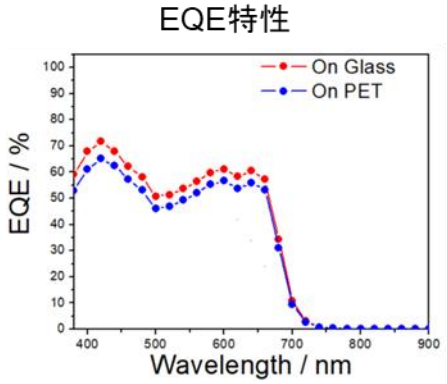
CEA との検証において、当社で開発した p 型半導体材料を用い、高感度な OPD モジュールの試作に成功した [1]。本モジュールは、実用化の目安である-5 V の電圧をかけた際に、非常に高い歩留まりで世界トップクラスの暗電流 10^{-9} A/cm^2 以下を達成し、一般に市販されるシリコンフォトダイオードよりも微弱な光を検出できる点で優れる。さらに、材料の塗布はノンハロゲン溶媒を用いても可能であり、ガラス基板または PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム基板のいずれでも同等の暗電流を示す。EQE に関してはシリコンフォトダイオードに及ばないものの、実用圏内である。

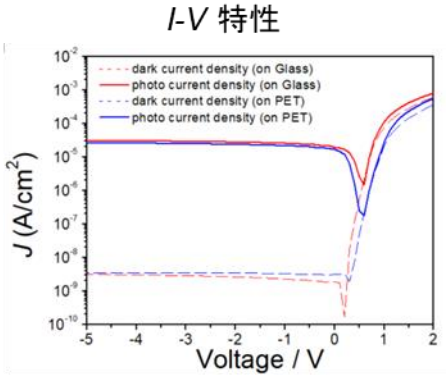
	Jd @-5 V (A/cm^2)	*Jph*/*Jd* @-5 V
OPD モジュール 当社開発 p 型材料使用	～10^{-9}	>10^5
市販 α-Si フォトダイオード	～10^{-7}	10^3~10^4

有効面積: 0.06 cm^2

EQE: 外部量子効率

Jd: 暗電流密度, *Jph*: 光電流密度





【n 型半導体材料の開発】

近赤外光 (> 800nm)の光検出器は、生体情報の検出やセキュリティ用途への展開が想定されており、これらを検出可能な PD 開発への期待は大きい [2]。近赤外光の吸収強度を高めることを目的として、HOMO-LUMO バンドギャップを狭めた n 型半導体材料を開発した。

【まとめ】

今後、暗電流の低さを必要とする高性能な光センサーを搭載した IoT 家電や指紋認証デバイス用途を中心に、本材料の早期実用化を目指し、安心・安全な社会の実現に貢献できるよう努めていく。

1) 2022 年 3 月 28 日付 当社プレスリリース https://www.toyobo.co.jp/news/2022/release_1308.html

2) Liu, X.;, Lin, Y.; Liao, Y.; Wuab, J.; Zheng, Y., *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 3499-3513.

© The Chemical Society of Japan

高性能ペロブスカイト光電素子の開発

（九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）○松島 敏則
Development of high-performing perovskite photoelectric devices (*I2CNER, Kyushu Univ.*)
○Toshinori Matsushima

Halide perovskites can be used for many photoelectric devices with excellent performance. In Kyushu University, we demonstrated durable perovskite solar cells by understanding their degradation mechanisms [ACS Applied Energy Materials]. By choosing a suitable organic cation, we were able to increase external quantum efficiency of perovskite LEDs from ~3% to ~12% [Nature Photonics]. We found that ion migration and Auger recombination were the possible sources of efficiency roll-off happening in perovskite LEDs operating at high current densities [ACS Applied Materials & Interfaces]. We fabricated perovskite field-effect transistors exhibiting high hole mobilities of > 10 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. We clarified the relationship between the perovskite film composition and the laser threshold in photoexcited perovskite films [Physical Chemistry Chemical Physics]. We first demonstrated continuous-wave lasing from optically pumped perovskite films at room temperature in air [Nature]. We observed efficient electroluminescence from LEDs, in which an organic emitter is dispersed into a perovskite host layer [Advanced Materials]. We were able to reduce driving voltages or increase a total device thickness by introducing high-mobility perovskite transport layers into organic LEDs [Nature].
Keywords : Halide perovskite; Solar cells, LEDs; Carrier transport

ハロゲン化ペロブスカイトに大きな注目が集まっている。優れたデバイス特性が得られることに加えて、様々な興味深い物性が観測されるからである。発表者はペロブスカイト系デバイスについて 20 年以上前の黎明期より研究を進めてきてきた。今回は発表者の最近の研究成果について報告する。劣化メカニズムを解明することによりペロブスカイト太陽電池の高耐久性化に成功した[ACS Applied Energy Materials]。適切な有機カチオンの選択により発光失活を抑制することで、ペロブスカイト LED の外部量子効率を 3%から 12%へ向上させた[Nature Photonics]。高電流密度域における効率減少の原因としてオージェ再結合やイオンの移動を明らかにした[ACS Applied Materials & Interfaces]。ペロブスカイトを電界効果トランジスタの半導体層として用いることで、10 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ を超える高いホール移動度を実現した[Advanced Materials]. 光共振器構造を用いてペロブスカイト膜からの光励起型レーザー発振に成功し、膜組成と誘導放出発振閾値の関係を明らかにした[Physical Chemistry Chemical Physics]。大気中・室温下において世界で初めての光励起型連続レーザー発振を実現した[Nature]。ペロブスカイトと有機分子の混合型 LED において、ペロブスカイトからのエネルギー移動による有機分子からの高効率発光を観測した[Advanced Materials]。有機 EL 素子のキャリア輸送層として電子・ホール移動度が高い可視域透明なペロブスカイトを用い、効率と耐久性を損なうことなく、低電圧駆動化およびデバイスの大幅な厚膜化を実現した[Nature]。

© The Chemical Society of Japan

赤外光エネルギー変換の化学 ～透明な太陽電池の実現を目指して～

（京大化研[1]）○坂本 雅典[1]

Infrared light energy conversion -Aiming to realize transparent solar cells-

([1] Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.)
○Masanori Sakamoto[1]

Solar radiation is the most abundant renewable energy source; however, its overall utilization remains inefficient as half of the energy is in the form of infrared (IR) light, which cannot be harnessed due to its low energy. The presenter investigated the method for converting the infrared light, an unused renewable energy source, into an energy resource. In this lecture, presenter will introduce the mechanism of energy conversion of infrared light and applications for various transparent devices.

Keywords : Infrared light; Photo energy conversion; Photo-induced Carrier transfer,

太陽は、地球上のすべての生命の源泉であり、人類、動植物など地球上に生きる生命の全てが太陽から降り注ぐエネルギーの恩恵を受けている。しかしながら、太陽光のうち赤外域の光を捕集し、有用なエネルギーに変換することは 12 億年以上の光利用の歴史をもつ植物でさえ成し遂げていない難題であった。赤外域の太陽光を電力や化学エネルギーなど人類の役に立つエネルギーに変換する技術が実現すれば、未利用再生可能エネルギーである赤外光のエネルギー資源化につながる。

講演者は、赤外光を吸収する局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を示すヘビードープ半導体ナノ粒子を利用する事により、現在までに報告されている赤外応答光触媒を上回る効率で熱線を化学エネルギーに変換することに成功した[波長 1100 nm において変換効率 3.8％を実現]。さらには、地表に届く長波長限界（2000～2500 nm）領域の太陽光のエネルギー変換を世界で初めて実現した。また、太陽光程度の光で可視光相当の電位を生み出す新たなエネルギーアップコンバージョン機構の開発に成功している。

赤外線をエネルギーに変換する事には、太陽光のエネルギー利用の高効率化以外にも利点がある。赤外線を選択的に吸収する赤外捕集材は人間の目には無色透明に見える。講演者は、赤外線を選択的に吸収する赤外捕集材を活性層として用いる事で窓ガラスのような無色透明の太陽電池の開発が可能であることを世界で初めて実証した。

© The Chemical Society of Japan

Highly efficient solar hydrogen production using a photovoltaic-water splitting electrolyzer system

(*Department of Materials Science and Technology, Niigata University*) ○Masayuki Yagi
Keywords: Water splitting; Solar hydrogen production; Photovoltaic cell; Oxygen evolving reaction

Hydrogen (H_2) is a promising sustainable energy carrier alternative to fossil fuels for the future global energy demand due to its high mass energy density and zero emissions of greenhouse gases. Water splitting driven by a renewable energy source is one of the most promising sustainable and eco-friendly approaches for H_2 production with zero CO_2 emission. Development of efficient and robust electrolyzer equipped with an anode and a cathode for oxygen and hydrogen evolving reactions (OER and HER), respectively is indispensable for H_2 production *via* water splitting.

We report the mixed metal oxide film of $FeNiWO_x$ adhering rigidly on a nickel foam (NF) electrode prepared *via* a mixed metal-imidazole casting (MiMIC) method. The $FeNiWO_x$ electrode showed the very low overpotentials of η_{O2}^{10} = 167 mV (The superscripts represent the attained current densities of 10 mA cm^{-2}) with a Tafel slope of 49 mV dec^{-1} and at least 100 h stability in OER, which compare advantageously with only a few state-of-the-art OER anodes with excellent η_{O2}^{10} < 200 mV. The electrochemical data indicate synergistic coupling among ternary metal centers of Ni, Fe and W to decrease the η value.[1] On the other hand, We also report a Pt/NiO_x composite film deposited on a NF electrode *via* the MiMIC method to demonstrate extremely efficient and stable HER performance with overpotentials of η_{H2}^{10} = 4.2 and η_{H2}^{100} = 26.6 mV at geometrical current densities of 10 and 100 mA cm^{-2}, respectively in 1.0 M KOH solutions, which are the lowest overpotentials among state-of-the-art cathodes for HER to the best of our knowledge. The mass activity (0.42 A cm^{-2} mg_{Pt}^{-1}) of the Pt/NiO_x composite film at η_{H2} = 50 mV is 60 times higher than that of the commercial 10 *wt* % Pt/C film on the NF electrode as a commonly used HER electrocatalyst. The extremely stable HER electrocatalysis was first demonstrated at the high current density of -100 mA cm^{-2} for 60 h in 1.0 M KOH solutions. This study opens up a new avenue towards practical application of the electrolyzer equipped with the $FeNiWO_x$ film and the Pt/NiO_x composite film as an efficient OER anode and HER cathode to large-scale and commercial systems for water splitting.

Reference

1. Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Tsubonouchi, M. Ishizaki, T. Togashi, M. Kurihara, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(2), 1410-1420.

2. Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, D. Chandra, T. Kanazawa, S. Nozawa, E. A. Mohamed, N. Hoshino, M. Yagi, *J. Mater. Chem. A*, *in press*.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-1pm] インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

座長、シンポジウム関係者：井山 浩暢、高谷 光、佐藤 一彦、松本 和弘

AI/デジタル技術を駆使した化学合成では，用いる/得られる様々な化学的・物理的情報を基盤としたデータ駆動型プロセス設計が必須となりますが，データ処理と理論構築は現場の実験者や情報科学を専門としない研究者が最も苦手とするところではないでしょうか。本セッションでは，実験台の前に立つ研究者が自らの手でデータ駆動型合成研究を推進するために必要となるインフォマティクスの基礎とHow Toについて知ってもらうために，研究の現場でデータサイエンスツールを使いこなし，活かしている研究者から「合成実験に活かすための化学データの取扱い」に関する様々なノウハウをご解説を頂きます。

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
[A1432-1pm-01]
実験に活かすための化学データの取扱い
○金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

14:00 ~ 14:10
[1A143204-06-2add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:10 ~ 14:40
[A1432-1pm-02]
「外挿的」探索を可能にする機械学習モデルの開発とCO2還元反応に有効な新規触媒探索への展開
○峯 真也[1] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

14:40 ~ 14:50
[1A143204-06-4add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:50 ~ 15:20
[A1432-1pm-03]
反応プロセス設計に向けたケモインフォマティクスと量子化学の応用
○山口 徹[1]、松尾 勇二郎[1]、堀 憲次[1,2,3]、船津 公人[4] (1. (株)TSテクノロジー、2. 産総研、3. 山口大、4. 奈良先端大)

15:20 ~ 15:30
[1A143204-06-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

実験に活かすための化学データの取扱い

（明大理工）○金子 弘昌
Handling of Chemical Data for Use in Experiments (*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Hiromasa Kaneko

By using chemical data, a mathematical model y=f(x) can be constructed between features x such as synthesis and process conditions including raw materials and reaction conditions, and objective variables y such as properties and activities of molecules and materials. Then, we can predict new experiments, propose efficient ways to proceed with experiments, and design x values for which y has target values. In addition to the research related to chemical data and models, networking among researchers and social awareness activities will be presented.
Keywords : Chemical Data, Machine Learning Model, Experimental Design, Collaborative Research, Online Salon

高機能性材料を研究・開発・製造する際、化学データや化学工学データを活用して機械学習を行い、分子設計・材料設計・プロセス設計・プロセス管理を効率化することが一般的となっている。分子設計では、化合物の分子構造を数値化した分子記述子 x と活性・物性・特性 y との間で数理モデル y = f(x) を構築する。構築されたモデルに基づいて、新たな分子構造に対する活性・物性の値を予測したり、活性・物性が所望の値となる分子構造を設計したりする。材料設計では、材料の物性・活性・特性 y と材料の合成条件や製造条件 x との間で数理モデル y = f(x) を構築する。モデルに基づいて、実験前もしくは製造前に材料の合成条件や製造条件から材料の物性・活性・特性を予測したり、目標の材料を達成するための合成条件や製造条件を設計したりする。プロセス設計では、目標の性能をもつ装置やプラントを設計するため、実験もしくは各種シミュレーションを行う際のプロセス条件 x と装置・プラントの性能 y との間で数理モデル y = f(x) を構築することで、装置やプラントで合成・製造する際の目標を達成するためのプロセス条件を効率的に設計できる。

実験結果である物性・活性・特性などの y と実験条件 x との間で数理モデル y = f(x) を構築する際、適切に x を準備することが重要である。例えば化合物においては分子構造を扱うため、分子構造から x を計算する必要がある。また組成や温度のように数値で表される実験条件であっても、それらを適切に変換して x とすることで、モデルの予測精度が向上したり、既存のデータにない新たな材料 (x の外挿領域) を予測したりすることが可能となる。x を準備した後も、予測精度の高いモデルを構築するためには、少数の材料サンプルを駆使して、多数のモデル構築手法の中から適した手法を選択する必要がある。

以上を踏まえ今回は、実験とデータ解析・機械学習を組み合わせる際の化学データや数理モデルの扱いについて講演する。さらに、研究者のネットワーク形成や社会的な啓蒙活動についても紹介する。

© The Chemical Society of Japan

「外挿的」探索を可能にする機械学習モデルの開発と CO_2 還元反応に有効な新規触媒探索への展開

（産総研）○峯 真也

Development of a machine learning model that enables "extrapolative" search and its application to the search for new catalysts effective for CO_2 reduction reactions (*Research Institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Shinya Mine

Data-driven materials development, which uses machine learning (ML) and other artificial intelligence (AI) techniques to accelerate the development of materials and catalysts, is attracting attention. Successful examples of "optimization research" with defined rules and goals are already emerging, including significant reductions in development time and cost. On the other hand, the development of truly innovative materials and catalysts has yet to be achieved. This is because conventional AI technology cannot suggest information that is not contained in the data. In addition, the significant time and cost involved in collecting high-quality experimental data for learning also hinders the spread of data-driven research. In other words, there is a need to develop new ML approaches that can explore "extrapolated regions" of the training dataset and that can be used even with relatively small datasets.

In this talk, we will present the ML model we developed that enables "extrapolative" search. Furthermore, we will present a case study in which we found a multi-element catalyst effective for the reverse aqueous gas shift reaction to synthesize CO from CO2/H2 by using the developed ML model and running a closed loop of experiment (evaluation) ↔ machine learning starting from a small set of training data.

Keywords : Machine Learning; Heterogeneous Catalysts; CO_2 Reduction

機械学習をはじめとする人工知能(AI)の技術を用いて材料・触媒開発を加速化する、「データ駆動型」材料開発が注目を集めており、ルールとゴールが明確な「最適化研究」においては、開発にかかる時間とコストを大幅に削減する等の成功例がすでに出始めている。一方、真に革新的な材料・触媒の開発は未だ達成されていない。革新的な材料・触媒の発見は、今までのデータ中に無い、もしくは極めて少ない元素の活用等から生まれるものであるが、従来型の AI 技術ではデータの中に含まれていない情報は提案できないためである。また、学習に用いる良質な実験データを収集するために多大な時間的・金銭的コストがかかることも、データ駆動型研究の普及を妨げている。すなわち、学習データの「外挿領域」まで探索が可能で、かつ、比較的小さなデータセットでも利用できる新しい機械学習手法の開発が求められている。

本講演では、我々が開発した「外挿的」探索を可能にする機械学習モデルについて紹介する。さらに、開発した機械学習モデルを用い、少数の学習データから出発して実験(評価)↔機械学習のクローズドループを回すことで、CO_2/H_2 から CO を合成する逆水性ガスシフト反応に有効な多元素触媒を見出した研究事例についても紹介する。

© The Chemical Society of Japan

反応プロセス設計に向けたケモインフォマティクスと量子化学の応用

（TS テクノロジー[1]・産総研[2]・山口大[3]・奈良先端大[4]）○山口 徹[1]・松尾 勇二郎[1]・堀 憲次[1,2,3]・船津 公人[4]

Application of Chemoinformatics and Quantum Chemistry for Reaction Process Design ([1]*Transition State Technology Co. Ltd.*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, [3]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, [4]*Data Science Center, Nara Institute of Science and Technology*) ○ Toru Yamaguchi,[1] Yuujirou Matsuo,[1] Kenji Hori,[1,2,3] Kimito Funatsu[4]

In recent years, with the development of AI technology, computer chemistry, represented by chemoinformatics and quantum chemical calculations, has been attempted to develop new compounds and their synthetic routes. Although there is still a gap between computed virtual results and practical design and operation of production equipment, we aim to resolve this gap by combining computer chemistry focusing on the TS motif method[1)] with minimal experiments utilizing flow and droplet methods. We call this approach “Digital Driven Chemistry”. In “Digital Driven Chemistry”, computer chemistry plays (1) synthesis routes designing, (2) screening by quantum chemical calculations, and (3) accurate rate simulations based on reaction kinetics[2)]. In this lecture, we will introduce examples of utilities of the TS motif method with Transition State Database and self-organizing maps, and of reaction kinetics simulations with quantum chemical calculations in relation to (2) and (3) respectively.

The part of this research is based on results obtained from a project, JPNP19004, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Keywords : Digital Driven Chemistry; Transition State Database; TS Motif Method; Self-organization Map; Kinetics Simulation

近年、AI 技術の発達に伴い、ケモインフォマティクスや量子化学計算に代表される計算機化学を用いて、新規化合物やその合成経路の開発が試みられるようになってきた。コンピュータが推測する仮想的な結果と、現実で用いられる生産装置の設計や運用との間には依然隔たりがあるが、我々は、TS モチーフ法 [1)]を中心とした計算機化学と、フロー法やドロップレット法などを活用した最小限度の実験とを組み合わせることにより、これを解消することを目指しており、この手法を「デジタル駆動化学」と呼んでいる。「デジタル駆動化学」における計算機化学の役割には、(1)合成経路の創出、(2)量子化学計算によるスクリーニング、(3)反応速度論による精密な速度シミュレーション [2)]、などが挙げられる。今回は、特に (2)、(3)に関連し、それぞれ、遷移状態データベースと自己組織化マップによる TS モチーフ法の活用例と、量子化学計算を用いた反応速度論シミュレーション例について紹介する。

1) K. Hori, T. Yamaguchi, *Chemistry and chemical industry,* **2019**, *70*, 12, 858.
2) T. Yamaguchi, H. Yamada, K. Hori, *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **2017**, *43*, 2, 111

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-1pm] バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

座長、シンポジウム関係者：世古 信三、長崎 健

低分子医薬品では満たされなかったニーズを満たす新時代の医薬品として期待され、抗体医薬や核酸医薬そして細胞などのバイオ医薬品の新薬上市が近年急増している。本セッションでは、これらバイオ医薬品の開発・生産を支える先端材料や技術に関する化学とバイオ医薬品の安全性評価や社会実装に関して議論します。

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 依頼講演
13:00 ~ 13:35
[A1433-1pm-01]
次世代抗体VHH (variable domain of heavy chain of heavy-chain antibody)の社会実装
○根本 直人[1] (1. 株式会社　Epsilon Molecular Engineering)

日本語 基調講演
13:35 ~ 14:30
[A1433-1pm-02]
バイオ医薬品のデリバリーのための高分子ミセル型ナノマシンの創製
○西山 伸宏[1] (1. 東京工業大学)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:05
[A1433-1pm-03]
ミコセル®ー輝く細胞ーが拓く、接着性スフェロイドの新潮流
○牧野 朋未[1]、長尾 恵美子[1] (1. 株式会社日本触媒)

日本語 依頼講演
15:05 ~ 15:40
[A1433-1pm-04]
遺伝子細胞治療・mRNA医薬の開発と製造を支える国産DNA合成技術
○山田 尚之[1] (1. 株式会社シンプロジェン)

© 2024 公益社団法人日本化学会

次世代抗体 VHH の社会実装

(株式会社 Epsilon Molecular Engineering [1] 、埼玉大学大学院理工学研究科 [2])
根本直人 [1,2]
Social implementation of next generation antibody “VHH (variable domain of heavy chain of heavy-chain antibody)”([1]Epsilon Molecular Engineering, Japan, [2]Graduate School of Science ＆Engineering, Saitama University, Japan) Naoto Nemoto[1,2]

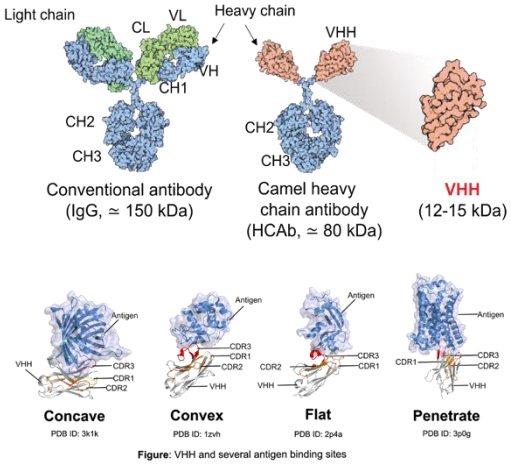
In 1993, An antibody with a molecular shape different from IgG (VHH) was discovered in camelids. The novel antibody with only three fingers (antigen recognition sites) on the heavy chain. has the same affinity and specificity as conventional antibodies, The VHH domain is attracting attention as a next-generation antibody because of its developability using protein engineering and its productivity by bacteria. However, its social implementation poses different challenges than conventional antibodies. Antibody production generally begins with immunizing a small animal such as a mouse with an antigen. On the other hand, camelids are a large class of mammals, and require pasture to raise them, as well as large amounts of antigens for immunity. In other words, producing VHH antibodies requires incomparable costs and time compared to conventional antibodies. In fact, Ablynx of Belgium launched the first VHH antibody (“nanobody” under Ablynx's trademark) drug Caplacizumab in 2018, it took 25 years after the discovery of VHH, and only several VHH drug candidates have been developed. To solve this problem, EME has succeeded in developing a screening system that develop the desired VHH antibody rapidly and inexpensively through in vitro evolution without using animals by a unique display technology using a cell-free translation system called cDNA display, which is a core technology of evolutionary molecular engineering. VHH antibodies, which previously took more than a year to obtain, can now be obtained in about a month. In addition to pharmaceuticals that utilize the strong points (e.g., small size, thermostability, etc.) of VHH antibodies, we expect that their social significance will further increase by applying them to the field of diagnostic agents.

Keywords: VHH, Nanobody, Evolutionary Molecular Engineering, cDNA display, In Vitro Selection

1993 年に IgG とは異なる分子形状の抗体（一本鎖重鎖抗体： VHH 抗体）がラクダ科動物から発見された。この分子は重鎖の 3 本の指（抗原認識部位）のみで従来の抗体と同様の親和性や特異性を持つ。この結合ドメインはタンパク質工学的にも改変が容易でバクテリアによる生産も容易であることから次世代抗体として注目されている。しかしながら、その社会実装には従来の抗体とは異なる課題がある。抗体作製は一般にマウスなどの小動物に抗原で免疫し抗体を作らせるところから始まる。しかし、ラクダ科動物は哺乳動物の中でも大きい部類に属し、飼育するためには牧場が必要であり、免疫のための抗原量も大量に必要となる。つまり、VHH 抗体の作製には従来の抗体とは比較にならないコストと時間がかかる。実際、ベルギーの Ablynx 社

© The Chemical Society of Japan

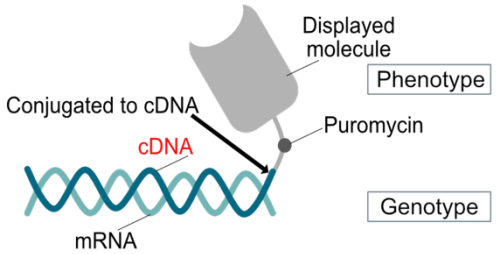
が最初の VHH 抗体（Ablynx 社の商標ではナノボディ）医薬の Caplacizumab を上市したのは 2018 年で、VHH の発見から 25 年の年月がかかり、他の VHH 医薬品候補も数種類に留まっている。この課題解決のために EME 社は進化分子工学の基幹技術である cDNA display 法という無細胞翻訳系を用いた display 技術によって動物を使わずに試験管内進化によって高速かつ低コストで目的の VHH 抗体を取得することに成功した。従来、1 年以上取得にかかっていた VHH 抗体は現在 1 ヵ月ほどで取得可能になっている。VHH 抗体の特性を活かした医薬品の他に、診断薬分野にも応用展開することで、その社会的意義がますます高まると期待している。



VHHのもつユニークな特徴

- アルパカ（Vicugna pacos）やリャマ（Lama glama）などのラクダ科動物由来
- 分子量が非常に小さいく (12-15kDa)エンジニアリングに適している
- IgG抗体（従来抗体）は、VHとVL中の6つのCDRで抗原エピトープを認識する。一方で、VHHはVHの3つのCDRで抗原エピトープを認識する。
- 従来抗体とは異なり、VHHはアプタマー様の結合で抗原に結合する。
- 様々なエピトープを認識できる
- タンデムにつなげる・FC体化可能
- nM から pM の結合能をもつ
- 微生物での発現、大量生産が可能

cDNA ディスプレイの構造



cDNA ディスプレイの特徴

提示タンパク質の制限がない

毒性タンパク質の提示も可能
従来の細胞や微生物を使ったディスプレイ法では困難な細胞毒性を示すタンパク質の提示が可能。

高い安定性

提示タンパク質がリンカーでcDNAと結合しているため、リボソームディスプレイやmRNAディスプレイに比べ、pHやRNaseの影響を受けづらい。

膨大なライブラリサイズ (10^{13-14})

10^{13-14}の高い多様性を扱うことができる。

1) cDNA display: a novel screening method for functional disulfide-rich peptides by solid-phase synthesis and stabilization of mRNA-protein fusions, Yamaguchi J, et al., *Nucleic Acids Res,* **2009**, 37, e108.
2) VHH 抗体からの多様な創薬アプローチ, 土屋政幸、根本直人, *実験医学増刊「治療の可能性が広がる抗体医薬」* (羊土社), **2022**, 40, 97-106

© The Chemical Society of Japan

バイオ医薬品のデリバリーのための高分子ミセル型ナノマシンの創製

（東工大研究院）○西山 伸宏

Development of smart nanomachines based on polymeric micelles for delivery of biopharmaceuticals

(*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*) ○Nobuhiro Nishiyama

Recently, biopharmaceuticals such as nucleic acids, proteins and viruses have been receiving increasing attention, and drug delivery systems (DDS) to improve efficacy and safety are essential for their practical application. In this regard, we have studied on smart nanomachines based on polymeric micelles, which are core-shell nanoparticles. In order to apply such smart nanomachines to the delivery of biopharmaceuticals, we believe that new material design is necessary. In this lecture, I would like to talk about the new core and shell designs of polymemeric micelles for the delivery of biopharmaceuticals.

Keywords :Polymeric Micelle; Nucleic Acid Delivery; Protein Delivery; Cancer Therapy

近年、疾患ニーズの増加に伴って、タンパク質、ウイルス等、医薬シーズが実に多様化し、その実用化には有効性・安全性を向上させるためのデリバリー(DDS)技術が必要不可欠である。このような背景において、我々は、コア-シェル型のナノ粒子である高分子ミセルを基盤とする医療用スマートナノマシンに関する研究を展開してきた。このようなスマートナノマシン技術をバイオ医薬品のデリバリーに応用するためには、新たな材料設計に基づく技術開発が必要であると考えている。そこで本講演では、我々が取り組んでいる新規コア、シェル設計についてお話したい。

シェル設計：これまではシェル材料として PEG が広く利用されてきた。しかしながら、PEG は、ナノ DDS の血中滞留性を高めることができるが、標的細胞との相互作用を妨げる PEG ジレンマの克服が課題である。そこで我々は、PEG に替わる新しい水溶性ポリマーとして pH 応答性ベタインポリマーを開発した(図 1)[1]。pH 応答性ベタインポリマーは、血中 pH においては電荷的中性を示し、優れたステルス機能を発揮する一方で、腫瘍内および細胞内 pH においてカチオン性に変化し、標的細胞による取り込みや細胞内移行を促進することが期待される(図 1)。

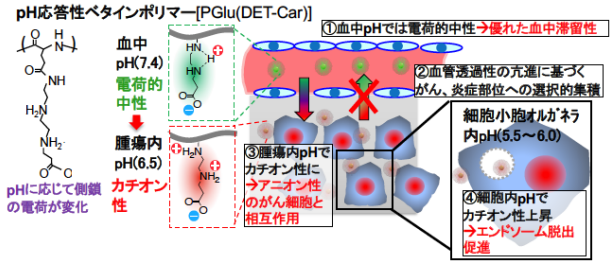


図 1. PEG ジレンマを克服するスマートシェルの設計

© The Chemical Society of Japan

実際に、我々は、pH 応答性ベタインポリマーで修飾された金ナノ粒子(AuNP)のがん集積性を評価したところ、in vitro では pH6.5 の腫瘍内酸性環境において細胞取り込みの増大が確認された。さらに、担がんマウスに投与した結果、ベタインポリマー修飾体は、PEG 修飾体の 4.2 倍の 32.1%投与量/g 腫瘍に達するがん集積量を示し、この機序として AuNP が腫瘍深部に浸透し、低酸素領域に顕著に集積していることを明らかにした(図 2)[2]。現在、我々の研究室では、本スマートシェルのバイオ医薬品送達システムへの応用に関する研究を進めている。その一例として、pH 応答性ベタインポリマーを高分子ミセルや脂質ナノ粒子(LNP)のシェル材料へと応用し、核酸医薬のがん集積性と機能発現を飛躍的に向上させることに成功している[3,4]。

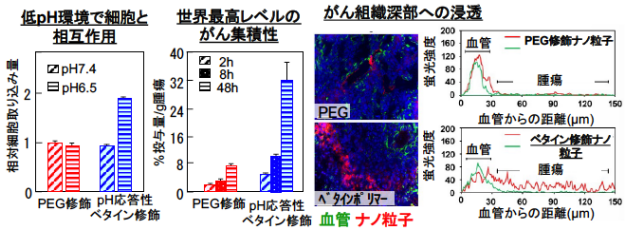


図 2. pH 応答性ベタインポリマー修飾 AuNP の機能評価

コア設計：生理活性タンパク質は、水溶性が高く、疎水性相互作用や静電相互作用ではキャリアへの安定封入は困難である。また、有機溶媒の使用や化学修飾は、薬理活性の低下を招く。そこで我々は、ポリフェノール類の一種であるタンニン酸(TA)がタンパク質と複合体を形成することに着目し、TA のガロイル基と pH 応答性のエステル結合を形成するボロン酸基を側鎖に導入した PEG-ポリアミノ酸ブロック共重合体を用いることで、タンパク質を内包した三元系高分子ミセルの調製に成功した[5]。本システムは血中では安定であるが、腫瘍内および細胞内低 pH 環境下ではボロン酸エステルの解離に基づき内包タンパク質を放出することができ、緑色蛍光タンパク質(GFP)や β-ガラクトシダーゼ(β-Gal)の固形がん選択的なデリバリーに成功している(図 3)[6]。さらに、我々は、アデノ随伴ウイルス(AAV)等のデリバリーにも本技術を応用しており、抗 AAV 抗体による失活の回避や肝毒性の問題を解決し、標的選択的な遺伝子導入を実現することに成功している。

本講演では、上記に加え、診断-治療機能一体型ナノマシンの開発やナノマシンと医療機器の融合による第 5 のがん治療法として注目されている光線力学治療やホウ素中性子捕捉治療に関しても、基本的な考え方、これまでに得られた成果の紹介、今後の課題や展望についてお話したいと考えている。

1) A.-H. Ranneh *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5057.
2) A. Awaad *et al*., *J. Control. Release* **2022**, 346, 392.
3) Y.-J. Sung *et al*., *Cancer Sci.* **2022**, 113, 4339.
4) X. Shen et al., *J. Control. Release,* **2023**, 360, 928.
5) Y. Honda *et al*., *Biomacromoecules* **2020**, 21, 3826.
6) Y. Honda *et al*., *ACS Appl. Mater. Inter*. **2021**, 13, 54850.

© The Chemical Society of Japan

ミコセル®ー輝く細胞ーが拓く、接着性スフェロイドの新潮流

(株式会社日本触媒[1])○牧野 朋未[1]、長尾 惠美子[1]

New trends in adherent spheroids pioneered by MicoCell™ - Shining cells ([1]*NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.*) ○Tomomi Makino[1], Emiko Nagao[1]

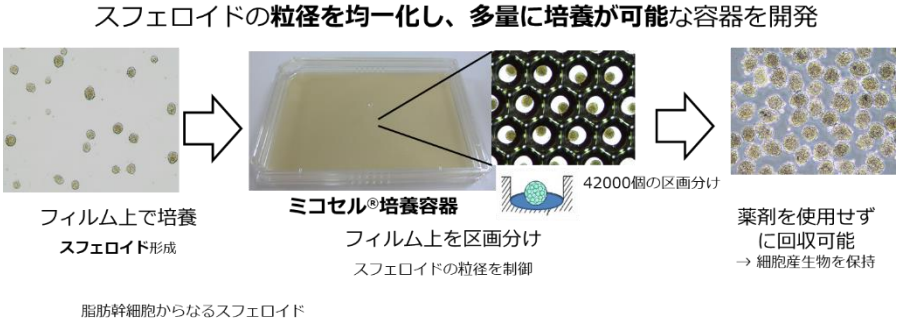
In cell culture, three-dimensional cell culture has been investigated with the aim of making cells in the laboratory that are close to the conditions in vivo.
MicoCell, a three-dimensional cell culture container developed by Nippon Shokubai, is a new container in which cells form adherent spheroids while moderately adhering to the substrate. Spheroids cultured on MicoCell form adherent spheroids due to the characteristics of the material, so the culture surface can be flattened, making it easier to observe cells and preventing cell loss in the medium exchange.
In addition, by providing shallow compartments on the culture surface of the container, it is possible to obtain a large amount of spheroids with moderate particle size, obtained adherent spheroids suggested improved specific cell functions and higher undifferentiated stem cell properties compared to two-dimensional cultured cells and non-adherent spheroids.
In this presentation, we will introduce the characteristics of MicoCell, a new culture method for forming adherent spheroids, as well as examples of its culture and applications.
Keywords : three-dimensional cell culture, spheroid, life science, regenerative medicine, Drug discovery support

細胞培養において、生体内の状態に近い細胞を実験室で作り出すことを目的に三次元細胞培養の検討がなされてきた。

日本触媒が開発した 3 次元細胞培養容器ミコセルは、細胞が基材に適度に接着しながら接着性スフェロイドを形成する新しい容器である。ミコセル上で培養したスフェロイドは、材質の特性により接着するため、培養面を平坦に出来ることから細胞観察時の作業性が良く、培地交換時の細胞喪失を防ぐことを可能とした。

また容器は、培養面に浅い区画を設けることで、均一な粒径のスフェロイドを多量に取得出来、得られた接着性のスフェロイドは、2 次元培養細胞や非接着性スフェロイドに比べ、特定機能の向上や幹細胞の未分化性の高さを示唆した。

本発表では、接着性スフェロイド形成という新しい培養法であるミコセルの特徴やその培養・用途例などを併せて紹介する。



© The Chemical Society of Japan

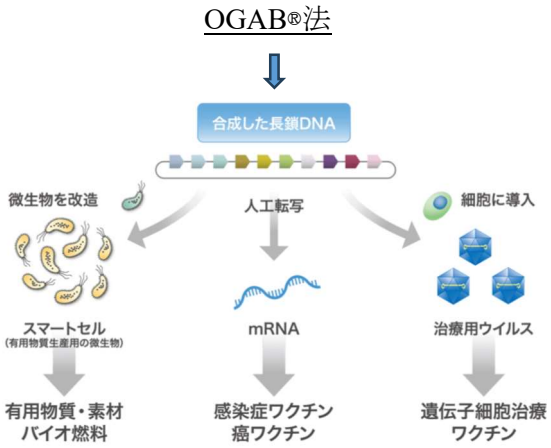
日本化学会 第104春季年会 (2024)

遺伝子細胞治療・mRNA 医薬の開発と製造を支える国産 DNA 合成技術

（株式会社シンプロジェン[1]）○山田 尚之[1]
Original DNA synthesis technology supporting the development and production of gene-cell therapy and mRNA medicine ([1] *Synplogen Co., Ltd.*) ○Naoyuki Yamada[1]

Among the new types of drugs (new modalities), such as antibody drugs, gene-cell therapies, mRNA vaccines and mRNA medicines are manufactured using biotechnology, and DNA is an important raw material that serves as the blueprint for all of them. The OGAB® method[1),2)], a proprietary DNA synthesis technology developed in Japanese academia, can synthesize DNA sequences that are difficult to synthesize and DNA chains as long as 100 kbp using other methods. The new production and development of gene-cell therapeutics and mRNA vaccines utilizing the features of the OGAB® method will be presented.
Keywords : DNA synthesis, gene therapy, cell-therapy, mRNA vaccine and drug

新しいタイプの医薬品（新モダリティ）の中でも、抗体医薬品、遺伝子 細胞治療薬や mRNA ワクチン･医薬はバイオ技術を用いて製造されます。DNA はこれら全てのモダリティにおいて、その設計図となる最も重要な原料です。アカデミア発の独自 DNA 合成技術 OGAB®法（Ordered Gene Assembly in *Bacillus subtilis* 法）[1, 2)]は、他の手法では合成困難な配列や 100kbp という極めて長い DNA を合成可能な優れた国産技術です。この OGAB®法の特徴を活かした、遺伝子細胞治療薬や mRNA ワクチンの製造開発事例について紹介します。



1) One step assembly of multiple DNA fragments with a designed order and orientation in *Bacillus subtilis* plasmid, K. Tsuge, K. Matsui, and M. Itaya, *Nuclei. Acids Res*., **2003**, *31*, e133.
2) Method of preparing an equimolar DNA mixture for one-step DNA assembly of over 50 fragments, K. Tsuge, *et al.*, *Sci. Rep*., **2015**, *5*, 10655.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-1vn] インフォマティクス基礎：今日から始めるデータ駆動型化学合成

座長、シンポジウム関係者：井山 浩暢、高谷 光、佐藤 一彦、松本 和弘

AI/デジタル技術を駆使した化学合成では，用いる/得られる様々な化学的・物理的情報を基盤としたデータ駆動型プロセス設計が必須となりますが，データ処理と理論構築は現場の実験者や情報科学を専門としない研究者が最も苦手とするところではないでしょうか。本セッションでは，実験台の前に立つ研究者が自らの手でデータ駆動型合成研究を推進するために必要となるインフォマティクスの基礎とHow Toについて知ってもらうために，研究の現場でデータサイエンスツールを使いこなし，活かしている研究者から「合成実験に活かすための化学データの取扱い」に関する様々なノウハウをご解説を頂きます。

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 依頼講演
15:55 ~ 16:25
[A1432-1vn-01]
医薬品プロセス開発におけるインフォマティクス活用：基礎から最前線まで
○海谷 雄士[1] (1. 第一三共株式会社)

16:25 ~ 16:30
[1A143207-08-2add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
16:30 ~ 17:00
[A1432-1vn-02]
有機合成化学における実験自動化を志向した情報科学とロボットの活用
○長田 裕也[1] (1. 北海道大学)

17:00 ~ 17:05
閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

医薬品プロセス開発におけるインフォマティクス活用：基礎から最前線まで

（第一三共株式会社[1]）○海谷 雄士[1]
Informatics Applications in Pharmaceutical Process Development: From the Basics to the Front Line ([1]*DAIICHI SANKYO CO., LTD.*) ○Yuji Kaiya[1]

The use of informatics in drug process development is anticipated to enhance the consistent delivery of high-quality drugs, expedite development, and reduce costs. Pharmaceutical process development encompasses various stages, from designing the manufacturing process and equipment for production to validating the entire manufacturing process. A common challenge in these processes is understanding, optimizing, and controlling the relationship between input variables (e.g., reagent types, temperature, time) and output variables (e.g., quality, yield). In this presentation, we will introduce how informatics can be utilized to design the relationship between input and output variables at various stages of process development. As an example of informatics applied to process development, we will discuss mathematical models that describe the relationship between inputs and outputs, and the accumulation of data that is an essential element in building such models. Informatics plays a significant role in streamlining the entire process development cycle, where data is accumulated through experimentation and manufacturing, and these data, along with mathematical models, are utilized to understand and optimize the process. The future prospects of informatics in this context will also be discussed.
Keywords : Process Chemistry; Statistical Analysis; Machine Learning; Informatics; Laboratory Automation

医薬品プロセス開発におけるインフォマティクス（情報科学）の活用は、高品質な医薬品の安定供給、開発加速化、製造コスト削減に貢献すると期待されている[1)]。医薬品プロセス開発は、製造フローや生産設備のデザインから、医薬品の品質を担保するための製造プロセス全体のバリデーションまで多岐にわたる。これらに共通する課題としてインプット（試薬種、温度や時間など）とアウトプット（品質、収率など）の関係の理解・最適化・制御が挙げられる。本講演では、医薬品プロセス開発の様々なステージにおけるインプット・アウトプットの設計に対して、どのようにインフォマティクスが活用可能か紹介する。

プロセス開発に適用するインフォマティクス活用例として、数理モデルによるインプットとアウトプットの関係の記述や、そのモデル構築の重要な要素であるデータの蓄積に関して取り上げる。また、実験・製造によりデータを蓄積し、これらデータと数理モデルなどを活用しながらプロセスを理解・最適化するプロセス開発サイクル全体の合理化もインフォマティクスの重要な役割であり、その将来的な展望を紹介する。

1) Destro, F. & Barolo, M. A review on the modernization of pharmaceutical development and manufacturing – Trends, perspectives, and the role of mathematical modeling. *Int. J. Pharm.* **2022**, *620*, 121715.

© The Chemical Society of Japan

有機合成化学における実験自動化を志向した情報科学とロボットの活用

（北大 ICReDD）長田 裕也

Use of Information Science and Robotics for the Automation of Experiments in Organic Synthetic Chemistry (*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)

○Yuuya Nagata

In synthetic organic chemistry research, researchers spend a large proportion of their time investigating various conditions, and speeding up the process is an important issue that directly affects the acceleration of research. Our group is tackling to speed up and improve research efficiency by actively utilizing experimental automation robots and combining informatics and theoretical chemistry.

In particular, the direct connection of automated robots with various analyzers enables rapid analysis of experimental results. Currently, we have constructed a smart synthesis system that directly connects a supercritical fluid chromatography (SFC) system, a mass spectrometer, flow-type NMR and FT-IR systems, UV-visible spectrophotometer, and spectrofluorometer to an automated synthesis robot, and is utilizing the system for various studies (Figure 1).[1,2] This presentation will discuss the use of automated experimental robots in synthetic organic chemistry research through research cases.

Keywords: Automated Synthesis Robot; Theoretical Chemistry; Information Science

有機合成化学研究において、研究者が実験検討に費やす時間は大きな割合を占めており、その迅速化は研究の加速に直結する重要な課題である。我々のグループでは実験自動化ロボットを活用し、さらに情報科学及び理論化学を組みわせることで、研究の迅速化及び効率化に取り組んでいる。

特に、実験自動化ロボットと各種分析装置を直接接続することで実験結果を迅速に分析することができる。現在、自動合成ロボットに超臨界クロマトグラフィー装置、質量分析装置、フロー型 NMR 及び FT-IR 装置、紫外可視分光光度計、分光蛍光光度計を直接接続したスマート合成システムを構築し、種々の研究に活用している (Figure 1)。[1,2] 本講演では研究事例の紹介を通じて有機合成化学研究における実験自動化ロボットの活用について解説する。

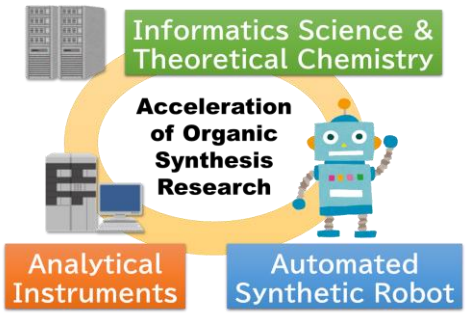


Figure 1. An automated synthetic robot combined with analytical instruments, informatics science, and theoretical chemistry

(1) Shirasawa, R.; Takemura, I.; Hattori, S.; Nagata, Y. *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 158.
(2) Tsuji, N.; Sidorov, P.; Zhu, C.; Nagata, Y.; Gimadiev, T.; Varnek, A.; List, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218659.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-1vn] バイオ医薬品の最前線を支えるスマートケミストリー

座長、シンポジウム関係者：千葉 明、田中 賢

低分子医薬品では満たされなかったニーズを満たす新時代の医薬品として期待され、抗体医薬や核酸医薬そして細胞などのバイオ医薬品の新薬上市が近年急増している。本セッションでは、これらバイオ医薬品の開発・生産を支える先端材料や技術に関する化学とバイオ医薬品の安全性評価や社会実装に関して議論します。

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

15:55 ~ 16:50

[A1433-1vn-01]

ポリエチレングリコール(PEG)に対する免疫反応：抗PEG抗体の誘導とその影響

○石田 竜弘[1] (1. 徳島大学)

16:50 ~ 16:55

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

ポリエチレングリコール(PEG)に対する免疫反応：抗 PEG 抗体の誘導とその影響

（徳島大院薬 [1]）○石田 竜弘 [1]

Immunological response to PEG: Induction of anti-PEG antibodies and their influence in the PEGylated materials

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University*) ○Tatsuhiro Ishida,[1]

PEG is considered as non-toxic and non-immunogenic materials. PEGylation to proteins, peptides, nucleic acids and nanocarrierss can suppress their immunogenicity and in turn improve their pharmacokinetics. However, an emerging body of evidence is emphasizing the existence of naturally occurring (pre-existed) anti-PEG antibodies in normal individuals who have never received PEGylated therapeutics. When PEGylated therapeutics were given to such individual, the formulations might display unexpected pharmacokinetic behavior, resulting in less therapeutic efficacy or even cause undesirable side-effects. Accordingly, a deep understanding of the prevalence and clinical implications of anti-PEG immunity is a prerequisite for the continual clinical application of PEGylated therapeutics.

Keywords :　PEG; Anti-PEG antibody; Spleen;

ポリエチレングリコール(PEG)は医薬品・香粧品・食品の添加剤として汎用され、ヒトは生活の中で PEG に暴露されている。半世紀にわたり PEG は PEG 単独では抗体が出現しないことから bioinert と考えられ、PEG に対する免疫反応に関する研究はほとんどなされてきていない。一方で、PEG 修飾製剤は世界で既に 20 種以上が認可されており、さらに 75 種以上が臨床試験中である。しかし、我々は、PEG が微粒子やタンパク質などに結合した場合、免疫原性を発揮し、PEG に対する抗体が誘導される（抗 PEG 抗体）ことを示した（J. Control. Release, 351, 215-230 (2022)）。このような PEG に対する抗体の誘導は、抗薬物抗体（中和抗体）として PEG 修飾製剤の薬効を減じ、高価な生物製剤を無為に消費させて患者や国に経済的な負担を強いているだけでなく、最近の COVID-19 mRNA ワクチンの副反応にもあるように致死性のアナフィラキシーを誘導して臨床での治療満足度をも低減している可能性が高い（図１）。事実、ヨーロッパでは、抗 PEG 抗体を誘導する PEG 修飾タンパクの臨床試験が複数停止されている。

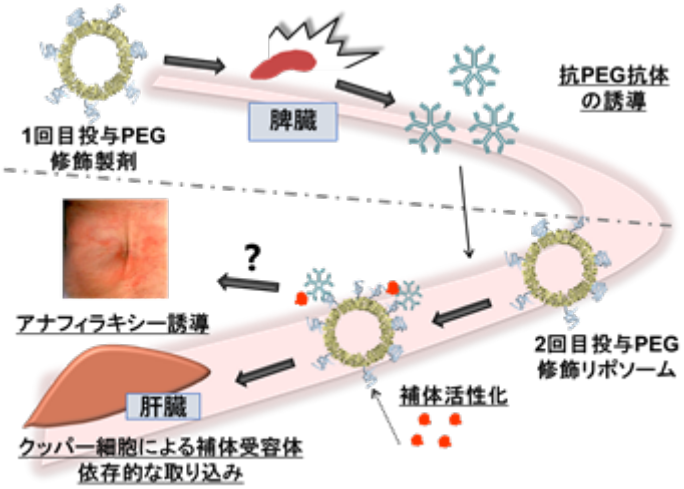


図１．明らかにしたABC現象の誘導機構とアナフィラキシー（新規）

PEG 修飾リポソームを繰り返し投与した際、2 回目に

© The Chemical Society of Japan

投与した PEG 修飾リポソームが血中滞留性を失い、速やかに血中から消失する現象（accelerated blood clearance (ABC)現象）は Dams らによって 2000 年に報告(JPET, 292, 1071 (2000))された。当初は原因因子が不明であったが、我々が世界で初めて PEG 修飾リポソームの投与によって抗 PEG 抗体が誘導されている (J. Control. Release, 112, 15 (2006))ことを明らかにし、初回投与 PEG 修飾製剤が抗 PEG 抗体を誘導し、この抗体が次に投与された PEG 修飾製剤と免疫複合体を形成することで血中から排除される、ことを示した。さらに、脾臓辺縁帯の B 細胞(MZ-B 細胞)が微粒子やタンパク上の PEG と直接反応し、抗 PEG 抗体を T 細胞非依存的に誘導しており、抗 PEG 抗体と PEG 修飾製剤の免疫複合体は補体活性化を介して肝臓のマクロファージによって貪食される、という ABC 現象誘導機構の一端を明らかにしている（図１）。一方で、我々は、PEG 修飾タンパクによる抗 PEG 抗体の誘導は T 細胞依存的に誘導されている(Biol. Pharm. Bull., 43, 1393 (2020))ことも示しており、抗 PEG 免疫が非常に複雑なメカニズムによることを示してもいる。

COVID-19 パンデミック以前に我々は、日本赤十字社血液センターから得た血清を評価し、日本人（健常人）の 8%程度が抗 PEG 抗体の保有者であることを確認している。海外では、70%の健常人が抗 PEG 抗体保有者であるとの報告もある(Anal. Chem., 88, 11804 (2016))。一方、COVID-19 パンデミックに際して、コミナティ®などの COVID-19 mRNA ワクチンが投与された。このワクチン製剤には PEG 修飾脂質ナノ粒子（PEGylated lipid nanoparticle: PEG-LNP）が使用されており、接種によってヒトでの抗 PEG 抗体保有者が飛躍的に増えたことが世界的に報告(ACS Nano, 16, 11769 (2022))されている。発表者を含め、今や多くの日本人が抗 PEG 抗体のキャリアであると考えられ、PEG に対する免疫反応および、誘導された抗 PEG 抗体が PEG 修飾製剤を用いた治療にどのような影響を与えているのか、精査することは非常に重要である。

本発表では、発表者らが明らかにした抗 PEG 抗体誘導機構、および化粧品中に添加された PEG によっても抗 PEG 抗体が誘導される（J. Control. Release, 354, 260-267 (2023)）こと、またその抗体が PEG 修飾製剤の薬理作用に与える影響について、最新の知見を報告する。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：生命科学と化学の交差領域を探る

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-1am] 生命科学と化学の交差領域を探る

座長、シンポジウム関係者：北 将樹、有本 博一

「化合物ー生物ー環境の相互作用を読み解く科学」と題する５年間の企画の第４回シンポジウムです。今回もケミカルバイオロジーのトップ研究者から最新の話題提供をいただきます。さらに、世界的に脚光を浴びる環境DNA技術について、生態系の持続的利用や環境保全の視点から、その動向を紹介します。参加者は、最先端の研究情報に触れ、新たな共同研究の可能性について議論できます。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

日本語

9:05 ~ 9:40

[A1424-1am-01]

免疫調節機構解明のための細胞表層複合糖質･脂質の合成と機能解析

○藤本 ゆかり[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

9:40 ~ 10:15

[A1424-1am-02]

植物修飾分子による多面的機能の解明とテイラーメイド制御を目指して

○相原 悠介[1] (1. 名古屋大学)

日本語

10:15 ~ 10:55

[A1424-1am-03]

オルガネラ選択的な有機化学から細胞生物学へのアプローチ

○浜地 格[1,2] (1. 京都大学、2. ERATO/JST)

日本語

10:55 ~ 11:35

[A1424-1am-04]

環境DNA観測網「ANEMONE」：ネイチャーポジティブに向けた自然科学の役割

○近藤 倫生[1] (1. 東北大学)

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

免疫調節機構解明のための細胞表層複合糖質･脂質の合成と機能解析

（慶大理工）藤本ゆかり
Synthesis and biofunctional analysis of cell surface glycoconjugates for understanding their immunomodulatory functions (*Graduate School of Science and Technology, Keio Universit*)
Yukari Fujimoto

Various microbial and endogenous glyco- and lipid-conjugates of cell membrane activate the immune system via interaction with the innate immune receptors and lipid-antigen presenting proteins. We have established various glyco- and lipid-conjugates syntheses and built the compound library, including glycoconjugates having phosphatidyl inositol (PI)[1] or sphingolipid (SL),[2] and also some kinds of phospholipids such as cardiolipin (CL). Glycolipids such as GPI having an PI structure are known to share common skeleton structures in eukaryotes, and unique structures derived from microorganisms have also been reported. We have synthesized and analyzed these glycolipids, such as protozoan lyso-type PIs or related structures, and observed their affinity to lipid-antigen presenting CD1d, activation of innate immune receptors, and selective cytokine-inducing activities. The established synthetic method enabled the first-time synthesis of Ac_1PIM_1, one of the phosphatidylinositol mannosides (PIMs) derived from *Mycobacterium tuberculosis*.[3] Using the synthesized compounds, it was also shown that Ac_1PIM_1 is an important key structure involved in activation as an innate immune receptor DCAR agonist. The immunobiological functions and their application of PI-, SL-related compounds, and also other microbial lipid structures[4] based on the structure-immunoactivity relationships will be also introduced.

Keywords : Glycoconjugate, Organic Synthesis, Immunomodulation, Innate Immunity, Lipid Antigen

細胞表層に存在する複合糖質･脂質は多様な役割を担っているが、微生物由来分子などの外来性分子のほか内在性の複合糖質･脂質についても、細胞表層の自然免疫受容体や脂質抗原提示タンパク質によって認識され、免疫調節活性を示す場合があることが見出され、免疫機構の複雑な制御の一旦について理解が進んでいる。一方で、糖脂質などの両親媒性分子は、天然由来の試料からの単一構造の分離が困難な場合や一過的に生成する構造を単離できない場合も多く、詳細な構造活性相関の解析のためには化学合成が必須な場合も多い。我々は、こうした糖脂質分子の機能解明のため、網羅的に多様な類縁構造を得ることのできる化学合成法を確立するとともに、糖脂質化合物ライブラリを構築している。特に、グリコシルホスファチジルイノシトール（GPI）アンカー型の糖脂質部位や[1]、スフィンゴ糖脂質[2]、グリセロ糖脂質のほか、カルジオリピン等のリン脂質や微生物細胞表層由来の複合脂質についても、一連の類縁構造合成を可能とする合成方法を開発し、得られた化合物を用いた免疫調節活性の解析を進めている。

イノシトールリン脂質構造を有するGPI等の糖脂質については、真核生物における共通の骨格構造が知られているとともに、特異な微生物由来の構造も報告されている。例えば、原虫・赤痢アメーバ由来のリゾ型PIを含むEhLPPG や、線虫、真菌特有の関連構造などが知られており、我々は、こうした多様なGPI関連構造の合成を可能とする合成法を開

© The Chemical Society of Japan

発した[1)]。得られた合成化合物を用いて、脂質抗原を提示するCD1dとの親和性や自然免疫受容体の活性化、選択的なサイトカイン誘導活性を見出した。また、本合成手法は、結核菌由来のホスファチジルイノシトールマンノシド（PIM）類の１つであるAc_1PIM_1の初めての合成を可能とし、Ac_1PIM_1が PIM 関連分子の中でも、C型レクチン受容体 (CLR)であるDCARのアゴニストとして活性化に関わる重要な構造であることを示した[3)]。細胞膜における重要な構成要素であるスフィンゴ糖脂質類については、免疫調節作用にも寄与しており、脂質に注目した新規合成を行うことにより、脂質構造の分布の違いが免疫調節活性へ大きく寄与することを発見している[1)]。また、スフィンゴ糖脂質や微生物由来の複合脂質による自然免疫受容体Mincleの活性化機構も見出しており、あわせて紹介する[4)]。

以上の化学合成により得られた複合糖質･脂質 化合物ライブラリを用いることにより、多様な細胞表層複合脂質の脂質構造に依存した選択的な自然免疫活性化や免疫バランス制御に関わる知見を得るとともに、生体内での機能解明とともに、各々の構造による選択的な免疫調節活性を利用した疾患治療の基盤となる成果も得ている。最近の結果と今後の展望について紹介する。

1) a) Aiba, T., Suehara, S., Choy, S.-L., Maekawa, Y., Lotter, H., Murai, T., Inuki, S., Fukase, K., Fujimoto, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8304. b) Choy, S. L., Bernin, H., Aiba, T., Bifeld, E., Lender, S. C., Mühlenpfordt, M., Noll, J., Eick, J., Marggraff, C., Niss, H., Roldán, N. G., Tanaka, S., Kitamura, M., Fukase, K., Clos, J., Tannich, E., Fujimoto, Y., Lotter, H. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9472. c) Aiba, T., Sato, M., Umegaki, D., Iwasaki, T., Kambe, N., Fukase, K., Fujimoto, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14,* 6672.
2) a) Inuki, S., Hirata, N., Kashiwabara, E., Kishi, J., Aiba, T., Teratani, T., Nakamura, W., Kojima, Y., Maruyama, T., Kanai, T., Fujimoto, Y. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 15766. b) Inuki, S., Kashiwabara, E., Hirata, N., Kishi, J., Nabika, E., Fujimoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57,* 9655. c) Kishi, J., Inuki, S., Kashiwabara, E., Suzuki, T., Dohmae, N., Fujimoto, Y. *ACS Chem. Biol*. **2020**, *15(2)*, 353.
3) Arai, Y., Torigoe, S., Matsumaru, T., Yamasaki, S., Fujimoto, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 3659.
4) a) Matsumaru, T., Sueyoshi, K., Okubo, K., Fujii, S., Sakuratani, K., Saito, R., Ueki, K., Yamasaki, S., Fujimoto, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2022**, *75*, 117045. b) Matsumaru, T., Sakuratani, K., Yanaka, S., Kato, K., Yamasaki, S., Fujimoto, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200109.

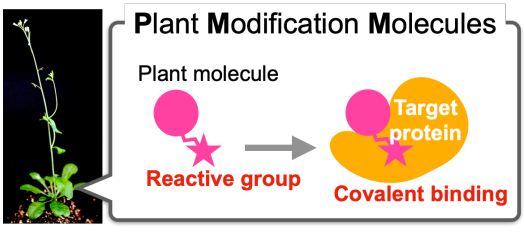
© The Chemical Society of Japan

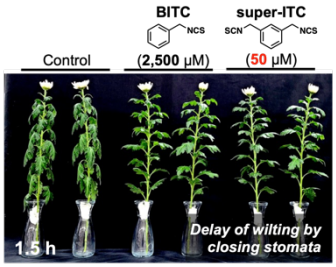
植物修飾分子による多面的機能の解明とテイラーメイド制御を目指して

（名大 ITbM）〇相原 悠介
Unveiling the multi-functionality of "Plant modification molecules" for their tailor-made regulation (*Institute of Transformative BioMolecule, Nagoya University*) 〇Yusuke Aihara

Plants produce various kinds of highly reactive molecules, referred to in this study as plant modification molecules (PMMs). Although some PMMs has been utilized as spices or medicines, their physiological effects *in planta* remain largely unexplored. My study focusses on one PMM, isothiocyanate (ITC), and explores their multiple target proteins and physiological functions in Brassicales plants. Our group recently identified benzyl-isothiocyanate as a promising inhibitor on plant stomatal opening. We further developed BITC-derivatives with higher inhibitory activity on stomatal opening, as well as a longer duration of the effect and negligible toxicity, which we have named “super-ITCs”.[1] Using newly-developed ITC probes, we are on the way to identifying the target proteins responsible for stomatal opening or other multiple plant functions. Discovering the mechanism of action of ITCs that determines its target specificity at the molecular level, will ultimately enable development of “tailor-made” ITCs whose physiological effects are specifically optimized.
Keywords : Plant modification molecules, Isothiocyanate, Chemical Biology

植物が産生する高反応性分子を「植物修飾分子」と定義する。植物修飾分子は香辛料や薬物として利用されてきたが、その植物自身への作用は多くが未知である。私は、アブラナ目植物の植物修飾分子イソチオシアネート（ITC; ワサビなどの辛味成分）を題材に、植物における多面的な標的タンパク質と生理機能の解明を目指している。我々のグループは最近、ベンジルイソチオシアネート（BITC）が気孔（植物表皮の通気孔）の開口を阻害するブレーキ役としてはたらくことを発見した。さらに BITC をベースとした分子改良により、活性と機能持続性が大幅に増大した誘導体（スーパーITC）の開発に成功した。[1] 生理活性を維持した ITC プローブ分子も開発し、これを用いて、気孔開口その他の多面的な植物機能に関わる ITC の標的タンパク質の同定と機能解析を進めている。将来的に、標的特異性を決定づける ITC の作用機構を分子構造レベルで解明し、生理作用ごとに最適化されたテイラーメイド ITC を創出したい。





1. Aihara, Y. *et al., Nat Commun* **14**, 2665 (2023).

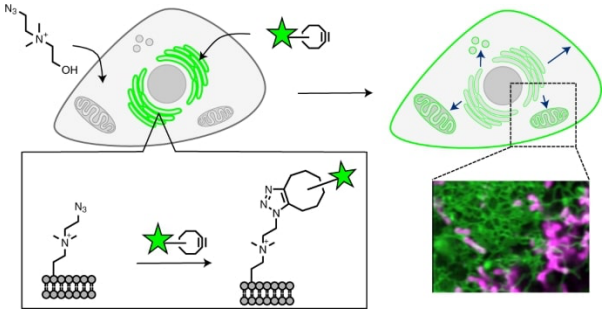
© The Chemical Society of Japan

オルガネラ選択的な有機化学から細胞生物学へのアプローチ

（京大院工[1]・ERATO/JST[2]）○浜地　格[1,2]
Approach to Cell Biology Relying on Organelle-selective Organic Chemistry ([1]*Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Kyoto University*, [2]*ERATO, Japan Science and Technology Agency*)○Itaru Hamachi,[1, 2]

Phospholipids are one of the central components in cell membranes and these dynamics should give substantial impacts on many events of living systems. In contrast to proteins and DNA/RNA, however, their roles in live cell context are yet unexplored due to the insufficient progress of analytical methods. My group recently developed a novel method of organelle-selective phosphatidyl choline labeling/imaging, which now can be applied to discovery of genes involved in lipid metabolism in live cells, by combination of CRISPR KO cell library and FACS cell sorting analyses.
Keywords : Organelle; Lipid; Imaging; Chemical biology; Cell biology

脂質は生体膜を構成する主要分子であり、その生合成や代謝を含む動的挙動は細胞機能に大きな影響を与えると考えられている。それにも関わらず、タンパク質や核酸と比較すると、生細胞系（細胞を破砕せず）でのイメージングや解析手法の開発は遅れており、脂質の構造と機能には未解明な部分が多い。我々のグループは、独自に開発した細胞小器官（オルガネラ）選択的なタンパク質ラベル化戦略に着想を得て、これを脂質へ展開することを試みた。具体的には、主要リン脂質であるフォスファチジルコリン（PC）に代謝導入によって Click ハンドルを修飾し、オルガネラ局在試薬を使って空間選択的にラベル化・イメージングする新手法である。さらにこの方法を CRISPR ノックアウト細胞ライブラリーと組み合わせて、コリン代謝に重要な遺伝子探索を実施し、未知の輸送タンパク質を発見した。講演では、細胞内有機化学からケミカルバイオロジー、さらには細胞生物学への展開に関して、我々の事例をもとに議論したい。



1) Organelle membrane-specific chemical labeling and dynamic imaging in living cells. T. Tamura, A. Fujisawa, M. Tsuchiya, Y. Shen, K. Nagao, S. Kawano, Y. Tamura, T. Endo, M. Umeda, I. Hamachi, *Nature. Chem. Biol.* **2020**, *75*, 7644.
2) Organelle-selective click labeling coupled with flow cytometry allows pooled CRISPR screening of genes involved in phosphatidylcholine metabolism. M. Tsuchiya, N. Tachibana, K. Nagao, T. Tamura, I. Hamachi, *Cell. Matab.* **2023** *35*, 1072.
3) Chemical profiling of the endoplasmic reticulum proteome using designer labeling reagents**.** A. Fujisawa, T. Tamura, Y. Yasueda, K. Kuwata, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.,* **2018** *140*, 17060.

© The Chemical Society of Japan

環境 DNA 観測網「ANEMONE」: ネイチャーポジティブに向けた自然科学の役割

（東北大院生命）近藤 倫生

The eDNA Monitoring Network 'ANEMONE': possible contributions of natural science to Nature Positive (*Graduate School of Life Sciences, Tohoku University*) ○Michio Kondoh

The global target, Nature Positive, aims to reverse the present negative trend of biodiversity into a positive one by 2030. If we view complex ecosystems as natural capital, Nature-Positivity can be interpreted as addressing the optimization of their management and operation. Utilization of environmental DNA (eDNA), a method for ecosystem assessment derived from biological DNA present in the natural environment, holds a significant role in achieving this objective through the provision of large-scale ecosystem data. This presentation introduces the eDNA-based biodiversity monitoring network, ANEMONE established by academic and governmental scientists of Japan in 2019. Currently, ANEMONE operates 77 fixed monitoring stations, receiving support from universities, research institutes, and local governments. Since 2020, local citizens have actively participated in eDNA-based surveys, and their involvement continues to grow annually. These valuable data are made accessible to the public through ANEMONE DB, a dedicated database maintained at Tohoku University. In recognition of the vast potential of eDNA monitoring data in addressing a broad spectrum of nature-related social issues, a consortium was established on June 1, 2022, encompassing academia, government bodies, and private sectors. This collaborative effort aims to explore and harness the transformative power of eDNA data for innovative solutions for Nature Positive
Keywords : Nature Positive; biodiversity; environmental DNA; ecology; data-driven approach

劣化傾向の自然を 2030 年までに回復基調に戻すネイチャーポジティブが、新たな国際目標として注目されている。複雑な生態系を自然資本と捉えれば、ネイチャーポジティブはその管理や運用の最適化に関する問題と解釈できる。自然界の生物由来 DNA を利用した生物調査手法「環境 DNA」は、大規模な生態系データの提供を通じて、この目標達成に大きく貢献しうる。本講演では、日本の学術機関や行政系研究機関の科学者によって 2019 年に設立された、環境 DNA 観測網「ANEMONE（All Nippon eDNA Monitoring Network）」を紹介する[1]。現在、ANEMONE は大学、研究機関、地方自治体からの協力のもと、77 箇所のモニタリングステーションでルーチン観測を実施している。2020 年以降は、それぞれの地域の市民も調査に積極的に参加するようになり、その貢献も年々拡大してきた。観測で得た貴重なデータは、東北大学で運営する専用のデータベース「ANEMONE DB」を通じて一般に公開されている。また 2022 年 6 月には、環境 DNA モニタリングデータを広範な自然関連社会課題の解決に活用していくことを目指して、産官学民の「ANEMONE コンソーシアム」も設立された。ネイチャーポジティブの実現に向けて eDNA 変革力を最大活用するために、幅広い主体の連携が求められる。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：シーケンシャル物質化学：原子・分子の精密序列配置による機能発現

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-1pm] シーケンシャル物質化学：原子・分子の精密序列配置による機能発現

座長、シンポジウム関係者：植村 卓史

本企画では、独自の分子設計や合成法を駆使し、狙った場所に狙ったタイミングで元素や分子の精密序列配置を行うことで、これまでにない機能の発現を目指した最新の研究を講演していただく。高分子、生体分子、ナノクラスター、酸化物など多彩なナノ物質群を取り上げ、サイズ的・時間的階層構造の視点に立脚し、各階層構造間の協調性・連動性に着目した材料開発と機能制御に向けた実りある討論を行う。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

日本語

13:05 ~ 13:35

[A1424-1pm-01]

生物に近づく精密合成ソフトマテリアル：異方性・自律性・極性

○石田 康博[1] (1. 理化学研究所)

日本語

13:35 ~ 14:05

[A1424-1pm-02]

分子・高分子の精密制御にむけた１つのアプローチ

○竹内 正之[1] (1. 物質・材料研究機構)

日本語

14:05 ~ 14:35

[A1424-1pm-03]

原子層・結晶相配列制御による未踏ナノ物質の創製と機能発現

○寺西 利治[1] (1. 京都大学)

14:35 ~ 14:40

休憩

日本語

14:40 ~ 15:10

[A1424-1pm-04]

金属酸化物ナノ構造におけるシーケンシャル物質化学と堅牢な分子認識エレクトロニクスへの展開

○柳田 剛[1,2] (1. 東京大学、2. 九州大学)

日本語

15:10 ~ 15:40

[A1424-1pm-05]

非平衡過程を活用した生体機能分子の配列

○浜地 格[1,2] (1. 京都大学、2. ERATO/JST)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

生物に近づく精密合成ソフトマテリアル：異方性・自律性・極性

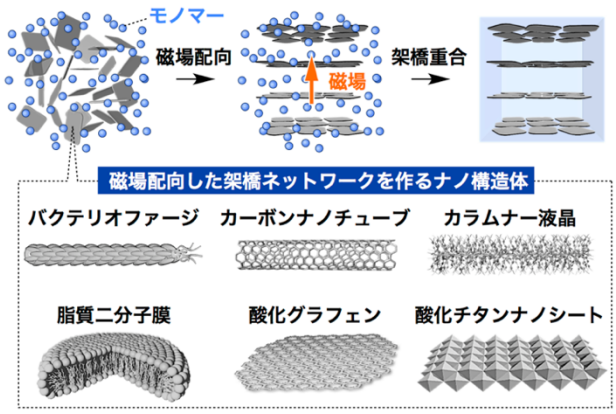
（理化学研究所）石田 康博
Precision Synthesis of Biomimetic Soft Materials: Anisotropy, Autonomy, and Polarity
(*RIKEN*) Yasuhiro Ishida

Soft materials have attracted increasing attention due to their lightness, flexibility, and biological mimicry. However, comparing artificial soft materials with biological tissues, the former are isotropic while the latter are macroscopically anisotropic. We have developed anisotropic soft materials by magnetically orienting nanostructures in water followed by in-situ polymerization. In the resulting materials, the mutual interference between the nanostructures is maximized, so that they often exhibit special properties and functions. This talk will present recent examples of materials that are not only anisotropic, but also have autonomy and polarity.

Keywords: Gels; Colloids; Magnetic Orientation; Soft Materials

軽量・柔軟で生体に似た「ソフトマテリアル」が、各方面から注目を集めている。が、今日の人工ソフトマテリアルは、果たして本当に、生体に似ているのだろうか？改めて見比べると、「構造の異方性」において、両者は決定的に異なる。殆どの人工ソフトマテリアルは等方的である一方、多くの生体組織は巨視的に異方的である。この異方構造は、構成ユニットの物性を相殺せず集積するため、筋肉・骨・神経に代表される驚異の機能へと繋がる。すなわち、全ての構成ユニットが一軸配向した「巨大単結晶」のような構造こそ、人工ソフトマテリアルが次に目指すべき目標である。

我々のグループでは、水中に分散したナノ構造体を強磁場で一軸配向させた後、配向構造を化学固定することにより、異方構造をもつソフトマテリアルを開発してきた。得られたソフトマテリアルの内部では、ナノ構造体の相互干渉が最大化される結果、この構造を反映した特異な機能が発現される[1–18]。本講演では、異方性のみならず自律性・極性を付与した最近の試みも紹介する[16,17]。



1) *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2462.
2) *ACS Nano* **2014**, *8*, 4640.
3) *Nature* **2015**, *517*, 68.
4) *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1002–1007.
5) *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8418.
6) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*,13284.
7) *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12559.
8) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2532.
9) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12508.
9) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15772.
11) *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17807.
12) *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2311.
13) *Nature* **2020**, *580*, 210
14) *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6020.
15) *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16356.
16) *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6771.
17) *Science* **2023**, *380*, 192
18) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62,* e202311451.

© The Chemical Society of Japan

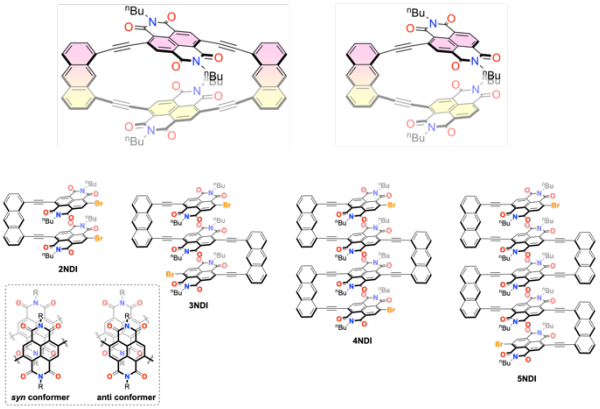
共役系分子・高分子の精密集積制御にむけたアプローチ

（NIMS 高分子・バイオ材料研究センター[1]）竹内 正之 [1]
An approach towards precise control of alignment of conjugated molecules and polymers. ([1]*Recearch Center of Macromolecules and Biomaterials, National Institute for Materials Science*) ○Masayuki Takeuchi

Exploration of a general principle to control the morphology and electronic state of π-conjugated molecule/polymer-based assemblies, which could lead to the creation of various functional materials with optimized π-electronic properties, has been an important research target in supra- and macro-molecular science. Through the control and modulation of molecular interactions, various kinds of self-assembled organic nanostructures with different morphologies have been reported. However, self-assembly of rationally designed molecular components into a prerequisite ensemble, which enhances its functional properties, still remains a great challenge. Here we report on our three-dimensional design of π-conjugated molecules and polymers for exploration of functioning structures and assemblies, which leads to the creation of various functional organic materials with optimized optoelectronic properties.

Keywords : π-conjugated molecule/polymer; Supramolecular Assemblies; Molecular Machinery

π 共役系分子・高分子の立体配座・立体配置の制御は、溶液状態、集合状態（固体）において光・電子機能を引き出す上で重要であり、多くの分子デザインや集積手法が提案されている。これら分子内、分子間相互作用部位をどのように分子デザインに反映させるかという観点に加え、外部環境（溶媒、温度）からの影響が大きいことが超分子化学、構造有機化学、有機半導体高分子分野等で知られている。激応答性 π 共役系分子・集合体の光・電子機能は立体配座に大きく影響を受け、上述したように分子内、分子間相互作用（非共有結合相互作用）が鍵を握る。特に π-π 相互作用制御を加味した分子デザインに焦点を当てた研究が増えており、この観点に関して、我々は最近、二つのナフタレンジイミド（NDI）が 1, 8-ジエチニルアントラセンリンカーで架橋された NDI を基体とするシクロファン、オリゴマーを合成してその機能を評価した。本講演では、NDI 系を含む我々のアプローチについて 2–3 の例を紹介したい。



1) S. K. Keshri, T. Ishizuka, T. Kojima, Y. Matsushita, M. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc*. **2021**, *143*, 3238-3244.
2) S. K. Keshri, A. Takai, T. Ishizuka, T. Kojima, M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 5254-5258.

© The Chemical Society of Japan

原子層・結晶相配列制御による未踏ナノ物質の創製と機能発現

（京大化研）寺西 利治
Fabrication of unprecedented nanoscale materials by precisely arranging atomic layers and crystal phases for novel functions (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
○Toshiharu Teranishi

Element substitution reactions are extremely effective for nanoscale inorganic materials with large specific surface areas and can yield various nanomaterials that cannot be obtained by one-step synthesis, such as thermodynamically metastable structures. Here, we present the fabrication of unprecedented nanoscale materials in which the arrangement of atomic layers and crystal phases is controlled by element substitution reactions of nanoparticles and nanoparticle assemblies, as well as their unique functions.
Keywords : Element Substitution Reaction; Nanoscale Material; Atomic Layer; Crystal Phase; Arrangement Control

ナノスケール無機物質（無機ナノ粒子）は、ディスプレイ材料やプラズモン材料、不均一固体（光）触媒、永久磁石など幅広い分野で実用化されており、科学技術や産業に必要不可欠であることは言を俟たない。しかし、その大部分を熱力学的に安定な平衡構造からなる一次粒子としての機能しか検討されていないことが最大の課題である。一段化学合成で無機物質の原子（層）配列を制御することは熱力学的に困難であり、準安定非平衡構造を得ることは不可能に近いが、二段化学合成（ポスト処理）や異種元素の微量導入により準安定非平衡構造の創製が可能になりつつある（図１）。我々は最近、イオン結晶ナノ粒子のイオン交換反応において、一段合成では得られない準安定非平衡構造が生成することを発見し、そのメカニズム解明を行ってきた [1-5]。また、$FePd_3$ 二元合金ナノ粒子合成において、元素間相溶性を考慮した第三元素（In, Pb）を微量導入することにより、原子層が異方ヘテロ配列した非平衡 *Z*3 構造が形成され、磁気特性や触媒特性が大きく向上することを見出した [6,7]。

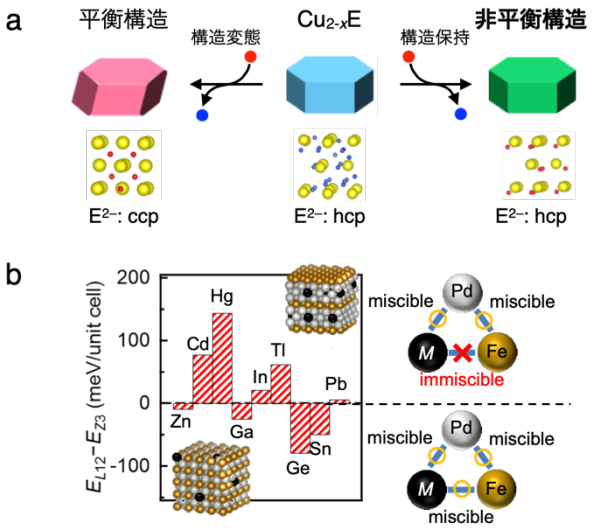


図１．(a) $Cu_{2-x}E$ ナノ粒子のカチオン交換による非平衡構造形成プロセス、(b) 元素間相溶性を利用した *Z*3 型規則合金構造形成プロセス

© The Chemical Society of Japan

一方で、結晶相の三次元配列によるメゾスケール超構造体の創製と全く新しい協奏機能の発現に注目する必要がある。メゾスケール三次元超構造体の創製は2000年代に盛んに研究されてきたが[8]、作製効率の低さや十分な協奏機能が得られないなど研究分野進展の足枷となっていた。最近、ナノ粒子合成時にvan der Waals力によりin situでメゾスケール三次元超構造体が形成することが見出され[9]、協奏的光・触媒・磁気機能の発現が再度期待されるようになった（図２）。本講演では、ナノ結晶相配列制御による三次元超構造体群の創製と協奏物性について紹介する[10,11]。

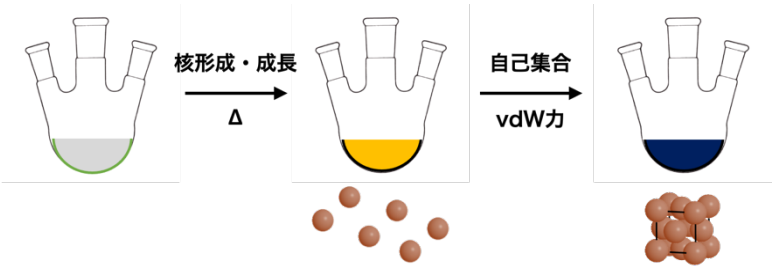


図２．van der Waals力によるin situメゾスケール三次元超構造体形成プロセス

1) H.-L. Wu, R. Sato, T. Teranishi et al., *Science* **2016**, *351*, 1306.
2) S. Kim, M. Saruyama, T. Teranishi et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1523.
3) M. Saruyama, R. Sato, T. Teranishi, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 765.
4) Z. Li, M. Saruyama, T. Teranishi et al., *Science* **2021**, *373.*, 332.
5) K. Endo, M. Saruyama, T. Teranishi, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4241.
6) K. Matsumoto, R. Sato, T. Teranishi et al., *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1047.
7) K. Matsumoto, R. Sato, T. Teranishi, *Trends Chem.* **2023**, *5*, 201.
8) E. V. Shevchenko, C. B. Murray et al., *Nature* **2006**, *439*, 55.
9) L. Wu, C. J. Tassone et al., *Nature* **2017**, *548*, 197.
10) F. Nakagawa, M. Saruyama, T. Teranishi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5871.
11) M. Saruyama, T. Teranishi et al., *Chem. Sci.* **2024**, in press.

© The Chemical Society of Japan

金属酸化物ナノ構造におけるシーケンシャル物質化学と堅牢な分子認識エレクトロニクスへの展開

（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 Takahashi[1], Takuro Hosomi[1], Wataru Tanaka[1], Jiangyang Liu [1]

Here I report our recent progress as to robust molecular recognition electronics and squntial material chemistry in metal oxide nanostructures. 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 metal oxide nanostructures and their interfaces. 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 electrical sensing on metal oxide sensor surfaces.

Keywords : Metal Oxide Nanostructures; Artificial Olfactory Devices; Squantial Material Chemnistry on Metal Oxides; Robust Molecular Recognition; van der Waals Interecations

本講演では、金属酸化物ナノ構造におけるシーケンシャル物質化学と堅牢な分子認識エレクトロニクスへの展開に関する最近の我々の研究成果について報告する。生物の嗅覚システム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。しかしながら、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技術課題として顕在化していた。そこで、金属酸化物ナノ構造ならではの機能性を活用した堅牢な人工嗅覚デバイスへの展開に関する我々の研究内容を紹介する。[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例を示しながら概説する。更に、金属酸化物ナノ構造形成プロセスにおけカチオン欠損とアニオン欠損を補償する際に現れる特異的なシーケンシャル効果についても紹介する。[8-9]

© The Chemical Society of Japan

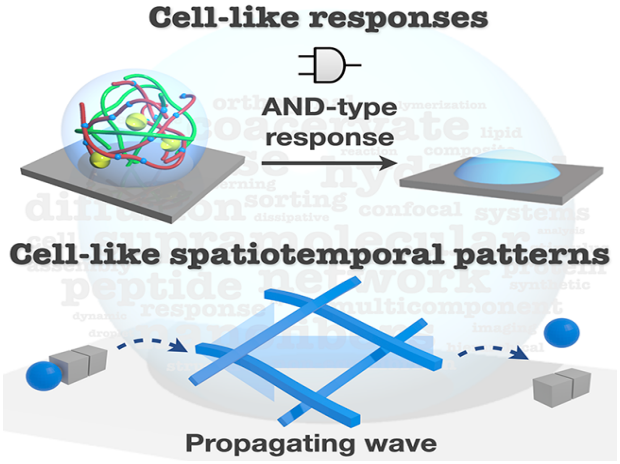
1) Nanoscale Thermal Management of Single SnO_2 Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor, ***ACS Sensors***, 1, 997 (2016).
2) Rational Method to Monitor Molecular Transformations on Metal Oxide Nanowire Surfaces, ***Nano Letters*** 19, 2443 (2019).
3) Thermally Robust and Strongly Oxidizing Surface of WO_3 Hydrate Nanowires for Electrical Aldehyde Sensing with Long-Term Stability, ***Journal of Materials Chemistry A***, 9, 5815 (2021).
4) Impact of Surface Cu^{2+} of ZnO/$(Cu_{1-x}Znx)$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 SnO_2 Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array, ***ACS Sensors,*** 7, 460 (2022).
8) Unusual Sequential Annealing Effect in Achieving High Thermal Stability of Conductive Al-doped ZnO Nanofilms, ***ACS Applied Electronic Materials***, 2, 2064 (2020).
9) Robust and Electrically Conductive ZnO Thin Films and Nanostructures: Their Applications in Thermally and Chemically Harsh Environments, ***ACS Applied Electronic Materials***, 3, 2925 (2021).
Invited Review Paper

© The Chemical Society of Japan

非平衡過程を活用した生体機能分子の配列

（京大院工[1]・ERATO/JST[2]）○浜地　格[1,2]
Arrangement of Biofunctional Molecules Using non-/out-of- Equilibrium Processes ([1]*Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Kyoto University*, [2]*ERATO, Japan Science and Technology Agency*)○Itaru Hamachi,[1, 2]

Living systems such as live cells elegantly employ many of non-/out-ot-equilibrium steps to control spatial distribution/functions of biomolecules and the systems dynamics/patterns. The spatially heterogenous distribution of biomolecules and reaction diffusion steps are crucial for them, which can produce dynamic instability of biomolecular assemblies and unique pattern formation. My group has been interested in artificial patterning/arrangement of biofunctional molecules using non-/out-ot-equilibrium and I here describe several recent examples to discuss the controlling factors and synthetic molecule design.
Keywords : Peptide; Spatial arrangement; Supramolecular fibers; Out-of-equilibrium;



細胞を基本単位とする生物システムでは、平衡状態からずれた過程を巧妙に利用することによって、複雑な動的挙動や空間パターニングが制御されることが明らかになっている。そこでは分子・物質の空間分布の不均一性や反応拡散が重要とされ、細胞移動時の細胞骨格タンパク質の dynamic instability や複雑な生体模様形成といった生物現象に繋がっている。我々は最近、生体分子であるタンパク質や脂質を単純化した合成小分子を使って、細胞類似の非平衡過程の再現と生体機能分子の配列制御に取り組んでいる。本講演では、拡散過程を制御した系での多成分、複数相互作用（反応）を組み込んだ超分子システムにおける生体分子の配置・配列制御の例を紹介し、その制御因子、分子設計戦略に関して議論したい。

1) Visualizing formation and dynamics of a three-dimensional sponge-like network of a coacervate in real time. R. Kubota, T. Hiroi, Y. Ikuta, Y-C. Liu, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.,* **2023** *145*, 18316.
2) Four distinct network patterns of supramolecular/polymer composite hydrogels controlled by formation kinetics and interfiber interactions. K. Nakamura, R. Kubota, T. Aoyama, K. Urayama, I. Hamachi, *Nature.Commun.,* **2023** *14*, 1696.
3) Photo-triggered spatially controlled out-of-equilibrium patterns of peptide nanofibers in a self-sorting double network hydrogel. K. Nakamura, W. Tanaka, R. Kubota, T. Aoyama, K. Urayama, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.,* **2021** *143*, 19532.
4) Cell-Like Synthetic Supramolecular Soft Materials Realized in Multicomponent, Non-/Out-of-Equilibrium Dynamic Systems. R. Kubota, I. Hamachi, *Adv. Sci.,* **2024** *10*, doi/10.1002/advs.202306830

© The Chemical Society of Japan

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―分析化学ディビジョン―

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-1am] アジア国際シンポジウム―分析化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：Citterio Daniel、火原 彰秀、高貝 慶隆、中西 淳、塚原 剛彦、南 豪

英語 Invited Lecture
9:00 ~ 9:20
[A1422-1am-01]
分子鋳型ポリマーを修飾した有機トランジスタ型化学センサによる実サンプル分析
○佐々木 由比[1] (1. 東大生研)

英語 Invited Lecture
9:20 ~ 9:40
[A1422-1am-02]
脂質膜曲率センシングペプチドを基盤とした分子プローブ開発とバイオナノ小胞解析への応用
○佐藤 雄介[1] (1. 東北大学)

英語 Keynote Lecture
9:40 ~ 10:10
[A1422-1am-03]
In-vitro diagnostic analysis based on semiconductor-enhanced Raman spectroscopy
○Tingting Zheng[1]、Enduo Feng[1]、Yan Zhou[1]、Jia Liu[1]、Yang Tian[1] (1. East China Normal University)

10:10 ~ 10:20
休憩

日本語 Invited Lecture
10:20 ~ 10:40
[A1422-1am-04]
超高感度キャピラリー電気泳動技術を駆使した微量バイオ分析法の開発
○川井 隆之[1] (1. 九州大学)

日本語 Invited Lecture
10:40 ~ 11:00
[A1422-1am-05]
超音波-重力複合場中におけるマイクロ粒子解離に基づくセンシング
○宮川 晃尚[1] (1. 筑波大学)

英語 Keynote Lecture
11:00 ~ 11:30
[A1422-1am-06]
Nanosensor Chemical Cytometry: New Label-Free Single Cell Analytics
○Sooyeon Cho[1] (1. Sungkyunkwan University)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Organic Transistor-based Chemical Sensors Functionalized with Molecularly Imprinted Polymers for Real-Sample Analysis

([1]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* [2]*JST PRESTO*)
○Yui Sasaki[1,2]

Keywords: Organic Transistor; Molecularly Imprinted Polymer; Chemical Sensor; Real-Sample Analysis

Real samples contain abundant chemical species playing crucial roles in environmental assessments, food analysis, and diagnosis fields.[1] Conventionally, large-sized analytical instruments have been widely applied to real-sample analysis owing to their accuracy. However, the applicability of such a well-established instrumental approach is still a concern in on-site analysis because of the complicated detection principle that requires trained personnel and time-consuming operation. Chemical sensors are devices comprising receptors and transducers, of which the detection abilities rely on the design of each component and their combination.[2] The requirements for chemical sensors in the real-sample analysis are high selectivity and sensitivity against specific analytes. To this end, this presentation proposes a strategy for real-sample analysis based on fusion technologies of organic electronics, polymer chemistry, and molecular recognition chemistry.

Biological materials such as enzymes and antibodies have been employed owing to their favorable specificities to analytes based on the lock-and-key recognition principle. However, detectable analyte structures are limited by a library of these biological materials.[3] Therefore, synthetic receptors based on molecular recognition chemistry are promising approaches in the design of recognition sites. In this study, molecularly imprinted polymers (MIPs)[4,5] were applied to recognition materials for selective detection. MIPs provide three-dimensional recognition networks against specific analytes because a pre-organized structure made of a template (i.e., analyte) and functional monomers can be optimized by quantum chemical calculation methods. Such optimized MIP structures contribute to selective detection even in the presence of interferents.

Organic field-effect transistors (OFETs) are electronic devices showing switching characteristics by applying voltages, which possess inherent amplification abilities.[6,7] Owing to their beneficial device properties, OFETs functionalized with appropriate recognition materials contribute to sensitive detection over conventional electrochemical sensing methods.[8,9] An organic semiconductive layer can be fabricated by a solution process using high-soluble organic semiconductive materials, indicating that the sensor

© The Chemical Society of Japan

development is further facilitated owing to its applicability to printing technologies.[10] In sensor design, an extended-gate structure was employed because of an isolated operation unit (i.e., OFET) from a detection unit (i.e., extended-gate electrode) for chemical sensing in aqueous media. The extended-gate electrode functionalized with MIPs is connected to the gate of OFET, allowing electrical detection based on changes in the surface potential of the sensing electrode. According to this detection principle, an OFET-based chemical sensor functionalized with MIP (MIP-OFET) shows shifts in transistor characteristics comprising threshold voltages and currents with increasing analyte concentration (Fig. 1).[6,7]

This presentation introduces actual MIP designs for challenging analytes (i.e., steroid hormones[8] and chiral drugs[9]) in molecular recognition chemistry, characterization of MIP electrodes, OFET fabrication, sensing results using the MIP-OFET, and the applications for real-sample analysis.

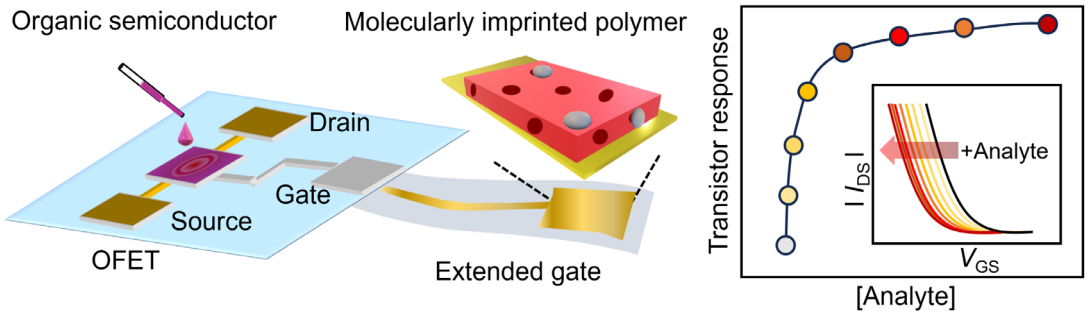


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the extended-gate-type OFET chemical sensor functionalized with MIP for real-sample analysis. Upon analyte detection on the extended-gate electrode modified by MIP, concentration-dependent OFET characteristics can be observed. The terms V_{GS} and I_{DS} indicate gate voltage and drain current, respectively.

1) A. Jajack et al., *Nat. Biotechnol.* **2019**, *37*, 407
2) A. Hulanicki, et al., *Pure Appl. Chem.,* **1991**, *63*, 1247.
3) H. Prakash, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2016**, *4*, 11.
4) K. Haupt and K. Mosbach, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2495.
5) T. Takeuchi and H. Sunayama, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6243.
6) Y. Sasaki and T. Minami, *Phys. Status Solidi A*, **2023**, *220*, 2300469 (**Cover**).
7) Y. Sasaki and T. Minami et al., *ACS Sens.* **2019**, *4*, 2571 (**Cover**)
8) Y. Sasaki and T. Minami et al., *Sens. Actuators B Chem.* **2023**, *382*, 133458.
9) Y. Sasaki and T. Minami et al., *J. Mater. Chem. B* **2022**, *10*, 6808.
10) T. Minami et al., *Commun. Mater.* **2021**, *2*, 8.

© The Chemical Society of Japan

Membrane curvature sensing peptides as molecular tools for analysis of bionano vesicles

(*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Yusuke Sato
Keywords: membrane curvature sensing; amphipathic helical peptides; fluorescent probes; exosomes; enveloped virus

Exosomes, a subgroup of cell-producing bionano vesicles that generally range from 30 to 150 nm, have emerged as novel intercellular communication tools. Much attention has been paid to understand their functions and to use them for biomedical applications, for which the analytical methods for detecting exosomes are crucial for these applications. ELISA is recognized as the gold standard, where surface protein markers such as CD63 and CD9 are targeted by antibodies. However, surface protein profiles significantly differ by the type as well as the condition of the parent cells. Thus, the traditional methods that rely on antibody recognition suffer from the variation in the expression of these protein markers, which hampers the comparative analysis of exosomes derived from different cell types. In this presentation, I will introduce our recent efforts on the design of new class of molecular probes that can target highly curved membranes of exosomes for analytical applications.

I focused on amphipathic helical (AH) peptides capable of sensing the membrane curvatures for the probe design as highly curved membranes are considered to be a common trait in exosomes irrespective of the parent cells. C-terminal AH region of human apolipoprotein A-I (ApoC) was coupled with wnvironment-sensitive fluorophore Nile Red (NR).[1)] The resulting probe, ApoC-NR, exhibited the fluorescence enhancement upon binding to the synthetic vesicles (liposomes) in a curvature-dependent manner. The binding of ApoC-NR was found to be primarily driven by insertion of hydrophobic face in α-helical ApoC unit into the lipid packing defects that result from the mismatch between the actual membrane curvature and the lipid geometry. ApoC-NR was successfully applied for fluorescence detection of exosomes derived from various kinds of cells (K562, A549, BPH-1 and U87MG cells). While the limit of detection (LOD) is comparable to ELISA (ca. 10^5 particles/μL), our assay exhibits the distinct advantages of simplicity and rapid analysis due to its “mix and read” procedure. Significantly, the LOD value for these exosomes were comparable despite the large difference in surface protein prodiles. These results clearly show that ApoC-NR can serve as a versatile tool for exosome analysis without being influenced by the variation in the expression of surface proteins. In the presentation, I will introduce several applications targeting various kinds of bionanovesicles based on AH peptide-based molecular tools.[2)]

1) Y. Sato, K. Kuwahara, K. Mogami, K. Takahashi, S. Nishizawa, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 38323-38327.
2) K. Ohira, Y. Sato, S. Nishizawa, *ACS Sens.*, **2023**, 8, 522-526.

© The Chemical Society of Japan

In-vitro diagnostic analysis based on semiconductor-enhanced Raman spectroscopy

(Department of Chemistry, East China Normal University) ○Tingting Zheng, Enduo Feng, Yan Zhou, Jia Liu, Yang Tian

Keywords: *surface enhanced Raman scattering; semiconductor nanomaterial; in-vitro diagnostic analysis; novel analytical method*

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has unique advantages in single-cell analysis, but still possesses significant challenges. Aiming to the key issues for SERS analysis at single-cell level, including complex cell environment, low molecular content and intermolecular interdependence, a series of novel semiconductor Raman substrates were uniquely constructed for highly sensitive, selective and multi-channel SERS analysis of molecules associated with Alzheimer's disease.

First, by regulating the semiconductor energy level structure, we proposed a new SERS method that enhances the Raman signal by promoting charge transfer through level matching and heterojunction blocking of electron-hole recombination, resulting in a 4-order of magnitude enhancement of the SERS enhancement factor to 10^{10} and establishing a highly sensitive single-cell analysis method. Secondly, we proposed a new strategy for triple recognition of molecular specificity, level matching, and fingerprint peaks, establishing a highly selective Raman analysis method for single cells. Finally, by constructing a multi-channel fiber-optic Raman platform, we designed semiconductor structures that match the energy levels of multiple recognition molecules and achieved multi-channel simultaneous analysis of single neurons, providing a more reliable analysis method for exploring the pathogenesis of Alzheimer's disease.

Reference：
1) E. Feng, T. Zheng, X. He, J. Chen, Y. Tian, *Sci. Adv.* **2018**, *4(11)*, eaau3494.
2) J. Liu, T. Zheng, Y. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58(23)*, 7757.
3) Y. Zhou, J. Liu; T. Zheng, Y. Tian, *Anal. Chem.* **2020**, *92(8)*: 5910.
4) Y. Zhou, Q. Gu, T. Qiu, X. He, J. Chen, R. Qi, R. Huang, T. Zheng, Y. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60(50)*, 26260.
5) E. Feng, T. Zheng, X. He, J. Chen, Q. Gu, X. He, F. Hu, J. Li, Y. Tian. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309249.

© The Chemical Society of Japan

超高感度キャピラリー電気泳動技術を駆使した微量バイオ分析法の開発

（九大院理[1]・理研 BDR[2]）○川井 隆之[1,2]

Trace Bioanalysis by Ultra-sensitive Capillary Electrophoresis

([1]*Faculty of Science, Kyushu University*, [2]*RIKEN BDR*) ○Takayuki Kawai,[1,2]

Capillary electrophoresis (CE) is an efficient electro-driven separation technique for small-volume (~nL) of samples. Although the microscale analytical dimension of CE is quite suitable for single-cell-level trace bioanalysis, poor sensitivity has hindered the actual application of CE both *in vitro* and *vivo* assays. To address this fatal issue, online sample preconcentration methods have been developed. Among them, large-volume dual preconcentration techniques have been developed that allowed efficient sample enrichment by around 1000-fold without losing separation performance. In addition to LDIS, sensitive detectors were also employed such as laser-induced fluorescence and nano-electrospray ionization mass spectrometry. By this approach, ultra-sensitive CE analysis method was developed and coupled with small-volume sampling methods such as micro-manipulation for capturing single cells and laser micro-dissection for isolating tissue microenvironment. Metabolome, glycome, and pharmacokinetic profiling of such tiny samples have been successfully carried out *in vitro* and *in vivo* [1-4].

Keywords : capillary electrophoresis; mass spectrometry; ultra-sensitive analysis; single cell analysis; comprehensive analysis.

キャピラリー電気泳動 (CE) は nL 体積の試料を高速・高分離能で分析できる優れた分離分析手法であり，レーザー励起蛍光 (LIF) や質量分析 (MS) などの検出器と接続することで高感度な化学分析を実現できる。しかし注入可能な試料量が nL 体積であるために濃度感度が低いという欠点があり，実用的な注入量 (μL 体積) を実現する手法が求められていた。これを解決するため，キャピラリー内部で試料の電気泳動速度を動的に制御し，大量の試料を一点に収束させる「オンライン試料濃縮法」を開発してきた。中でも近年開発した二重濃縮技術は，試料に含まれる夾雑物の影響を受けづらく，安定的に 1000 倍程度の濃縮が可能であり，zmol レベルの感度を有する微量バイオ分析が可能になった。これにより，マイクロマニピュレーションによって採取した単一細胞や，レーザーマイクロダイセクションによって採取した組織切片の解析を実現でき，代謝物・糖鎖・薬剤などのプロファイリングを実現してきた [1-4]。本講演ではこれらの微量バイオ分析に関する研究成果を紹介する。

[1] T. Kawai et al., *J. Chromatogr. A*, **2018**, *1565*, 138.
[2] T. Kawai et al., *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 10564.
[3] T. Kawai et al., *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 3370.
[4] S. Koganemaru and T. Kawai et al., *Br. J. Pharmacol.* **2023**, *180*, 762.

© The Chemical Society of Japan

Sensing Based on Microparticle Dissociation in a Combined Acoustic-Gravitational Field.

(*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)
○Akihisa Miyagawa

Keywords: *Acoustic radiation force, particle dissociation, DNA, gold nanoparticle, density*

Sensing based on a particle behavior in the physical field has received increasing attention. We developed a novel detection principle based on the microparticle dissociation from a glass plate in a combined acoustic-gravitational (CAG) field.[1] Anchor, capture, and target DNAs were modified on a glass plate, silica microparticles (10 μm, SPs), and gold nanoparticles (100 nm, AuNPs), respectively. SPs were immobilized on the glass plate through weak hybridization (4-6 base pairs (bps), and AuNPs were reacted with SPs through strong hybridization (20 bps). After the resulting glass plate was set on the cell including water, 1-MHz ultrasound was applied. The SPs on the glass plate were dissociated due to the acoustic radiation (F_{ac}) and sedimentation forces (F_{sed}) when these forces exceed the binding force (F_{bind}) between the anchor and capture DNAs. This is because F_{ac} is a function of the applied voltage (V). The threshold voltage for particle dissociation was followed by,

$$V = \sqrt{\frac{F_{bind} - A(\rho' - \rho)}{\left(\frac{5\rho' - \rho}{2\rho' + \rho} - \frac{\gamma'}{\gamma}\right)\alpha B}}$$

where ρ and γ are the density and compressibility of the water, respectively, and the prime represents the corresponding properties of the particle. A and B are the constant values derived from F_{sed} and F_{ac}, respectively, and α is the device-dependent parameter. this equation indicates that the threshold V depends on ρ'. Thus, we can recognize changes in ρ' induced by AuNP binding from the difference in the V change in the CAG field.

The black plots in Figure 1 shows the relationship between V and dissociation percentage (DP)of SP. The particle dissociation occurred at V = 16 -30 V. When AuNPs bind to the SPs, ρ' of SP increases, resulting in the V change. The plots in Figure 1 (blue, green, and red) depict the dissociation of SP with AuNP binding, corresponding to the binding number ratio of AuNPs to single SP ($r_{AuNP/SP}$) of 2500, 5000, and 7500, respectively. Obviously, the threshold V decreased according to the $r_{AuNP/SP}$. Using the 50% of the dissociation percentage for the calibration curve, the detection limit of $r_{AuNP/SP}$ was 2000, which indicates that the 2000 DNA molecules between SP and AuNPs was detectable. Thus, we demonstrated a novel sensing principle with high sensitivity based on the particle dissociation.

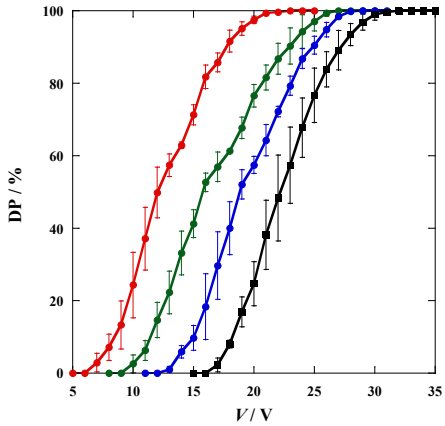


Figure 1 Relationship between V and DP

1) A. Miyagawa et al. *Talanta*, **2022**, *238*, 123042

© The Chemical Society of Japan

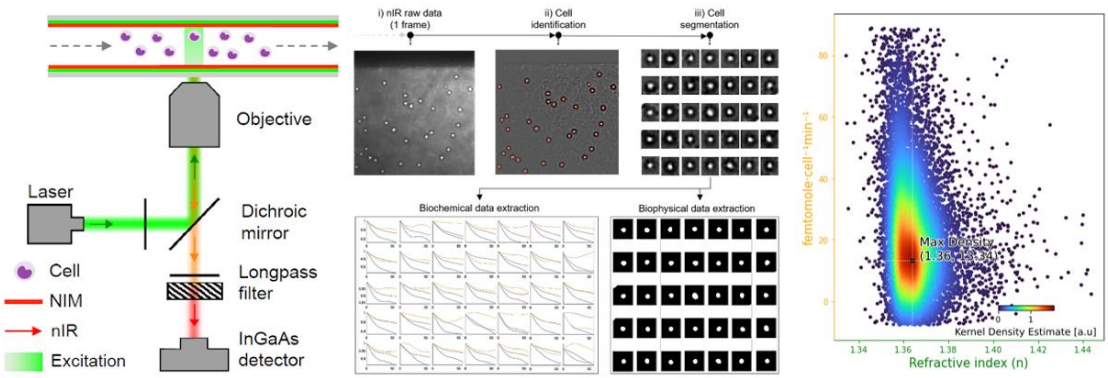
Nanosensor Chemical Cytometry: New Label-Free Single Cell Analytics

([1]*School of Chemical Engineering, Sunkyunkwan University (SKKU)*) ○ Sooyeon Cho[1]

Keywords: nanosensor, cytometry, single cell, label-free, photonic nanojet

Label-free extraction of multivariate single-cell properties including both biophysical and molecular attributes can lead to the most fundamental technological innovation for cell therapy and realization of precision medicine.

In this talk, we will introduce a new label-free single cell analytics: nanosensor chemical cytometry. An array of fluorescent nanosensors is integrated with a microfluics in which a population of flowing cells will be guided, using specific integration technique of particulate form of the nanosensors. One can utilize the flowing cell itself as highly informative Gaussian lenses projecting near infra-red (nIR) emission profiles and extract rich information on a per cell basis in real-time and a label-free manner. With our designed deep learning program, this unique biophotonic waveguide allows users to quantify the cross-correlation of the real-time biomolecular efflux profile such as reactive oxygen species (ROS) or reactive nitrogen species (RNS) with biophysical properties such as cell size, shape, and refractive index (RI). We show that it operates as a label-free chemical cytometer for the measurement of cellular heterogeneity with unprecedented precision for various types of cells and their target analytes.



References

[1] Youngho Song, **Soo-Yeon Cho***, et al. *ACS Measurement Science Au* **2023**, *3*, 393–403.

[2] Seunghee Han, **Soo-Yeon Cho***, et al. *ACS Sensors* **2023**, *8*, 1676–1683.

[3] **Soo-Yeon Cho**, Michael S. Strano*, et al. *Nature Communications* **2021**, *12*, 3079.

[4] **Soo-Yeon Cho**, Michael S. Strano*, et al. *ACS Nano* **2021**, *15*, 13683-13691.

© The Chemical Society of Japan

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―物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催―

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-1pm] アジア国際シンポジウム―物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催―

座長、シンポジウム関係者：芥川 智行、根岸 雄一、西川 浩之、佃 達哉、渡邊 一也

13:00 ~ 13:05
開会挨拶

英語 Keynote Lecture
13:05 ~ 13:40
[A1422-1pm-01]
Introducing homochirality for the chemical design of molecular ferroelectrics
○Wei-Qiang Liao[1] (1. Nanchang University)

英語 Invited Lecture
13:40 ~ 14:00
[A1422-1pm-02]
分子の内部自由度に基づく無水超プロトン伝導性分子結晶の開拓
○出倉 駿[1,2] (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

日本語 Invited Lecture
14:00 ~ 14:20
[A1422-1pm-03]
固溶型ペロブスカイト分子結晶の構造と固体物性
○綱島 亮[1] (1. 山口大学大学院　創成科学研究科)

14:20 ~ 14:25
休憩

英語 Invited Lecture
14:25 ~ 15:00
[A1422-1pm-04]
Construction and evolution mechanism of hierarchical silver clusters
○Di Sun[1] (1. Shandong University)

英語 Invited Lecture
15:00 ~ 15:20
[A1422-1pm-05]
多元素ナノ材料の合成と触媒としての可能性
○草田 康平[1] (1. 京都大学)

英語 Invited Lecture
15:20 ~ 15:40
[A1422-1pm-06]
二次元静電場における分子集合系の構造制御と機能開拓
○石田 洋平[1] (1. 九大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Introducing Homochirality for the Chemical Design of Molecular Ferroelectrics

([1]*Ordered Matter Science Research Center, Nanchang University, China*)
○Wei-Qiang Liao[1]

Keywords: Molecular Ferroelectrics; Ferroelectricity; Homochirality; Chiral Ferroelectrics; Chemical Design

Ferroelectric is a type of important functional material with inherent spontaneous polarization that can be reoriented under an external electric field. In contrast to widely used inorganic ferroelectric ceramics, molecular ferroelectrics possess the advantages of low-temperature solution synthesis, good mechanical flexibility, light weight, and good biocompatibility, which have attracted considerable interest in the last decades. However, the discovery of new molecular ferroelectrics is a great challenge due to that ferroelectrics must adopt one of the 10 polar crystallographic point groups (1 (C_1), 2 (C_2), *m* (C_s), *mm*2 (C_{2v}), 4 (C_4), 4*mm* (C_{4v}), 3 (C_3), 3*m* (C_{3v}), 6 (C_6), and 6*mm* (C_{6v})) and should generally undergo phase transitions.

Chirality describes that an object is not superposable with its mirror image. Ferroelectrics have tied with chirality since the discovery of the first ferroelectric Rochelle salt in 1920, which is a typical homochiral compound with the *L*-tartrate component. From the crystallographic aspect, among the 10 polar point groups for ferroelectrics, there are five chiral-polar ones (1 (C_1), 2 (C_2), 4 (C_4), 3 (C_3), and 6 (C_6)). Moreover, among the 88 kinds of ferroelectric phase transitions, 22 types of transitions are from the chiral point group to the chiral point group. We thus notice that the introduction of homochirality into materials makes them more likely to adopt the polar crystallographic point groups and their structural phase transition more likely to be a ferroelectric one, greatly improving the probability of being ferroelectrics. Through introducing homochirality, our group has successfully discovered a large number of new molecular ferroelectrics with high ferroelectric performances and fascinating properties in recent years,[1-4] which have been developed into an efficient and universal strategy to precisely design molecular ferroelectrics. This lecture will present the strategy of introducing homochirality for the chemical design of molecular ferroelectrics. Various molecular ferroelectrics precisely designed by introducing homochirality will also be presented.

1) B.-B. Deng, C.-C. Xu, T.-T. Cheng, Y.-T. Yang, Y.-T. Hu, P. Wang, W.-H. He, M.-J. Yang, W.-Q. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6946. 2) J.-C. Liu, Y. Ai, Q. Liu, Y.-P. Zeng, X.-G. Chen, H.-P. Lv, R.-G. Xiong, W.-Q. Liao, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2302436. 3) H. Peng, Z.-K. Xu, Y. Du, P.-F. Li, Z.-X. Wang, R.-G. Xiong, W.-Q. Liao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306732. 4) X.-J. Song, X.-G. Chen, J.-C. Liu, Q. Liu, Y.-P. Zeng, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, R.-G. Xiong, W.-Q. Liao, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6150.

© The Chemical Society of Japan

Developments of anhydrous super-proton conducting molecular crystals utilizing internal degrees of freedom

([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Shun Dekura,[1,2]

Keywords: Single Crystals; Anhydrous Proton Conduction; Azolium; Molecular Motions; Proton Tautomerism

Anhydrous organic proton (H^+) conductors have attracted much attention as candidates for next-generation solid electrolytes in fuel cells operating in the medium temperatures above 100 °C without humidification. However, mechanism of ahydrous H^+ conduction has not been fully revealed yet because most of the previously reported anhydrous super-H^+ conductors ($\sigma > 10^{-4}$ S/cm) were acid- or base-doped polymers or microporous materials. To approach this problem, we have focused on single-crystalline molecular materials, which are suitable to investigate conduction mechanisms to establish the materials design guideline. For the first step, based on the comprehensive study on a series of imidazolium hydrogen dicarboxylates, we disclosed that the anhydrous H^+ conduction mechanism can be discussed based on Grotthuss-type picture; high anhydrous H^+ conductivity can be achieved by (1) construction of the extended H-bond network (for H^+ conduction pathway), (2) the small inter-molecular pK_a differences, i.e. ΔpK_a (for inter-molecular H^+ transfer), and (3) the molecular rotational motions in crystals (for intra-molecular H^+ transfer).[1–3]

In this study, we focused on (3) the molecular rotational motions, and realized anhydrous super-H^+ conductors utilizing molecular motions in crystals.[4] In addition, we successfully developed new H^+ conduction mechanism, H^+ tautomerism, which is advantageous for systematically realizing low-barrier H^+ conducrtion. In summary, utilization of such molecular internal degrees of freedom is good strategy for the development of anhydrous super-H^+ conducting molecular crystals (Figure 1).

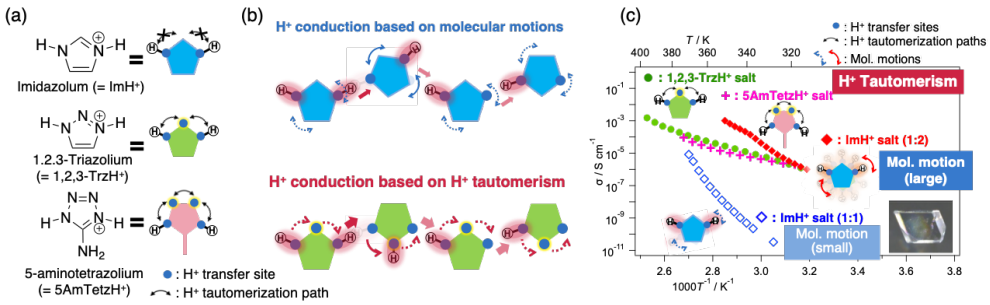


Figure. (a) Structures of the azolium cations. (b) H^+ conduction utilizing the molecular internal degrees of freedom. (c) Temperature dependences of anhydrous H^+ conductivities of the azolium phosphates.

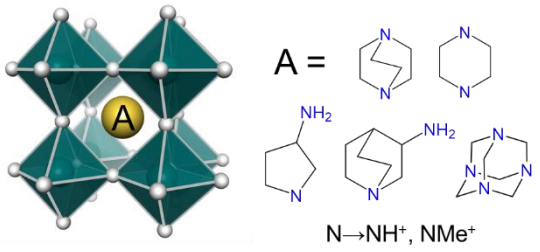
[1] Y. Sunairi *et al., J. Phys. Chem. C* **122**, 11623 (2018). [2] Y. Sunairi *et al., J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 051008 (2020). [3] Y. Hori *et al., J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 5390 (2021). [4] S. Dekura *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202212872 (2022).

© The Chemical Society of Japan

固溶型ペロブスカイト分子結晶の構造と固体物性

（山口大院創成(理)）○綱島　亮
Structure and Solid-state Properties of Molecular Perovskite and Solid-solution ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering for Innovation, Yamaguchi University*)○ Ryo Tsunashima

Metal-free molecular perovskites ABX_3 (A=organic divalent cation, B=NH_4^+, H_3O^+, K^+, X=halides, BF_4^-, PF_6^-) have been gaining a lot of attention owing to their environmental and human friendliness. However, unlike inorganic perovskite compounds which diversified their properties with a solid solution, molecular perovskites still have difficulty. Herein, recent developments by our group on molecular perovskites and their solid solutions will be reported.
Keywords : perovskite; ferroelectrics; phase transition; molecular crystal; solid solution



近年、無機ペロブスカイトや有機無機複合ペロブスカイト化合物とは異なる、より大きな格子を持つペロブスカイト型分子結晶 ABX_3 が注目されている[1-5]。A サイトには、有機無機ペロブスカイト化合物よりも半径が大きい有機カチオン（+2 価）を用いることが可能で、それに応じて B サイト（+1 価）と X サイト（−1 価）もより大きな NH_4^+や K^+、後期ハロゲン化物イオンや BF_4^-で構造が得られる。この新しい、第三のペロブスカイト化合物は、従来の含金属ペロブスカイト化合物とは異なり、環境や人体に対する高い親和性が特徴になる。また、BX_6 八面体の単純格子の体心に A サイト分子および B イオンの電場応答に由来した強誘電性を示す[2,3]。加えて、BX_6 八面体はアンモニウムハライドやアルカリハライドの特徴を有しており、これらのイオン結晶が示す自己束縛励起子に由来した発光を示すこともできる[4,5]。ペロブスカイト結晶、イオン結晶、分子・有機結晶の特性を融合した興味深い材料群と言える。

しかしながら、現時点では物質の例が少ない上、構造―物性相関の理解が進んでいない。特に、従来のペロブスカイト化合物が、電子構造が異なる遷移・典型金属の固溶体を用いて物性を制御し、また、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）に代表される組成相境界による高機能化が行われてきたことを考えると、ペロブスカイト型分子結晶における固溶体は今後の発展に必要と言える [6]。このような背景から、我々の研究グループではこれまで、新たなペロブスカイト型分子結晶の開発やその構造論的理解、新たなアプローチとなる固溶体の実現を進め、本発表ではその成果の一部を紹介する。

[1] C. A. Bremner, M. Simpson and W. T. A. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10960. [2] H. Y. Ye, Y. Y. Tang, P. F. Li, W. Q. Liao, J. X. Gao, X. N. Hua, H. Cai, P. P. Shi, Y. M. You and R. G. Xiong, *Science.* 2018, **361**, 151. [3] H. Morita, R. Tsunashima, S. Nishihara, K. Inoue, Y. Omura, Y. Suzuki, J. Kawamata, N. Hoshino, T. Akutagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9184. [4] T. Handa, R. Hashimoto, G. Yumoto, T. Nakamura, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabo1621. [5] X. Song, Q. Li, J. Han, C. Ma, Z. Xu, H. Li, P. Wang, Z. Yang, Q. Cui, L. Gao, Z. Quan, S. Liu, K. Zhao, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2102190. [6] H. Morita, R. Tsunashima, S. Nishihara, T. Akutagawa, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 2279–2282.

© The Chemical Society of Japan

Construction and evolution mechanism of hierarchical silver clusters

Di Sun*[1]

[1] *School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100, People's Republic of China.*

e-mail: dsun@sdu.edu.cn

Keywords: *Hierarchical silver clusters, Evolution mechanism, Polyhedral fusion*

Clusters are polynuclear aggregates situated between atomic/molecular and macroscopic matter, possessing a defined atomic composition and chemical structure. They represent the nascent state of condensed matter and serve as ideal models for understanding the relationship between microscopic structure and macroscopic properties of correlated materials, with significant implications for a profound understanding of material transformation laws. Among the numerous elements capable of forming clusters, coinage metal elements are widely employed in constructing metal clusters with diverse structural types and functionalities due to their unique electronic configuration, coordination habits, and metalophilic properties.[1] Compared to gold and copper, silver ions exhibit diverse coordination configurations and moderate silver···silver interactions, endowing silver clusters with a richer variety of structural types and structural dynamics. Simultaneously, silver clusters have greater stability and lower costs than copper clusters, making them a hot topic in the field of metal clusters.

Despite numerous research groups both domestically and internationally achieving fruitful results in this field,[2] the synthesis methods of silver clusters lack universality, making it difficult to establish a comprehensive database of silver cluster structures and making the study of their optical, electrical, and catalytic properties even more challenging. Additionally, the diversity of silver cluster structural types results in varying growth mechanisms for their cores and dynamic shell evolution, lacking a systematic understanding of the underlying principles. Understanding the growth mechanism of silver clusters can provide feedback to guide their controllable synthesis, while the dynamic structural mechanisms of silver clusters will provide a basis for understanding their inherent stability, chemical reactivity, and catalytic activity.

The presenter, based on silver cluster synthesis chemistry, has constructed a database comprising over 200 examples of core/shell hierarchical silver clusters, focusing on a systematic and in-depth study of the critical scientific questions surrounding the growth and dynamic structural mechanisms of silver clusters. (1) They have established a universal nucleation/hardening synergy strategy, achieving the controllable synthesis of core/shell hierarchical silver clusters. This strategy captured and characterized a variety of nascent silver core structures of different sizes, deriving an approximate mathematical relationship between the number of negative charges of the anion group and the core size of silver clusters. The presenter revealed the

© The Chemical Society of Japan

"polyhedral fusion" mechanism for small core sizes and the "layer-by-layer nesting" growth mechanism for medium to large core sizes. (2) They introduced new methods for the study of complex silver cluster dynamic structural mechanisms (tracking of reaction processes, capturing intermediate single-crystal structures through gradient low-temperature crystallization, etc.), revealing the dynamic nature of silver cluster interface structures. This led to the synthesis of interconversion between clusters and the establishment of a relevant transformation mechanism called "core-shell cooperative expansion."

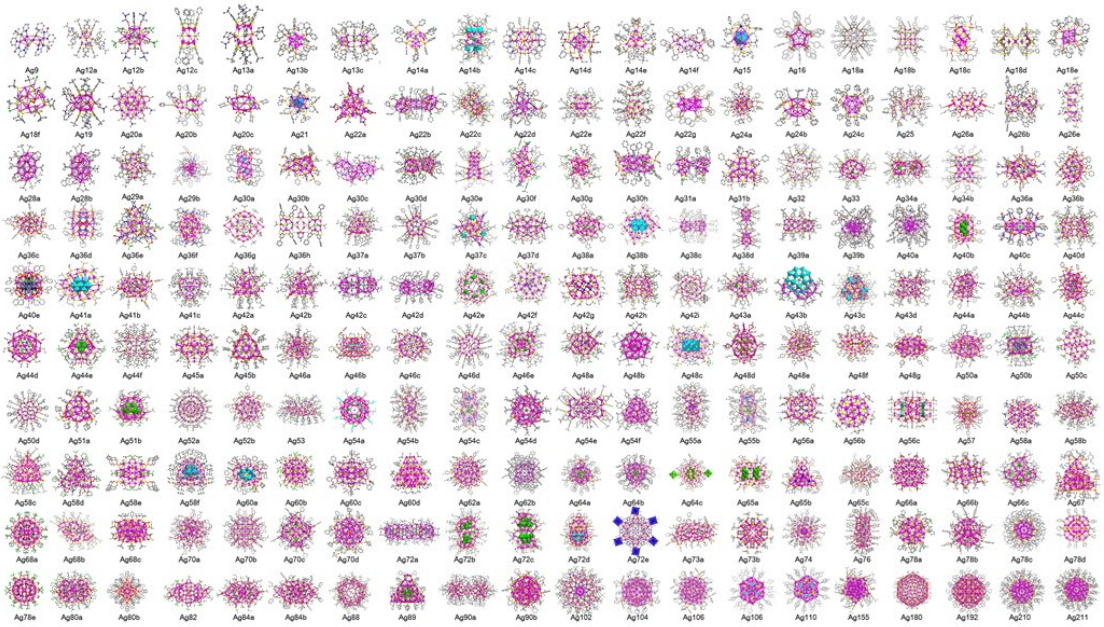


Figure 1. The family of silver nanoclusters obtained by our group

References

1. W. J. Zhang, Z. Liu, K. P. Song, C. M. Aikens, S. S. Zhang, Z. Wang, C. H. Tung, **D. Sun**,* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4231.
2. Y. M. Su, Z. Wang, C. H. Tung, **D. Sun,*** S. Schein, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13235.

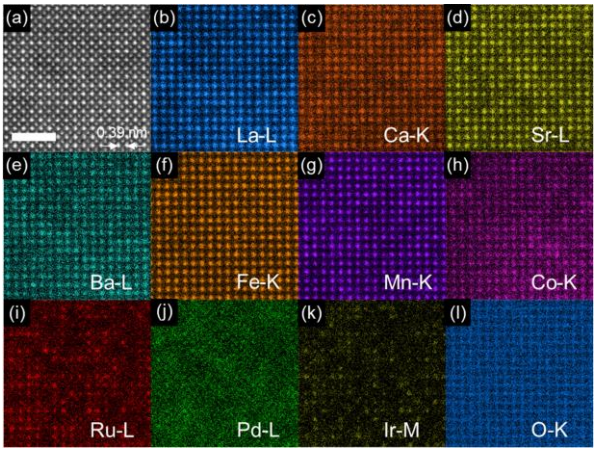
© The Chemical Society of Japan

Synthesis of multi-element nanomaterials and their potential as catalysts

([1]*The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University,* [2]*Graduate School of Science, Kyoto University,* [3]*The Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto University*) ○Kohei Kusada[1, 2, 3]

Keywords: Nanoparticles, Multi-elements, Catalysis, Alloy, Oxide

Nanoparticles (NPs) containing multi-elements in a single phase have recently attracted much attention as new types of nanomaterials such as catalysts. In particular, alloys containing more than five elements at almost equal ratios called high entropy alloys (HEAs) have been intensively studied in these five years. We synthesized new HEA NPs and studied their catalytic properties based on their electronic structures.[1-6] For example, platinum-group metal HEA NPs (PGM-HEA NPs) show very high electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction (HER), which is higher than a commercial Pt catalyst.[3] Although it is well known that HER activity of metal catalysts has a volcano-type relationship with their d-band center because the d-band center and hydrogen adsorption energy of catalysts show a linear relationship, very interestingly, the HER activity of PGM-HEA NPs cannot be explained by this theory. This might originate from the very complex surface atomic arrangements and the diverseness of the local density of states (LDOS) of the surface sites. Furthermore, we also synthesized HEA NPs consisting of all eight noble-metal-group elements (NM-HEA NPs). We revealed that the LDOS of every surface atom in NM-HEA is different.[2] Some atoms of the same constituent element in HEA NPs have different LDOS profiles, whereas atoms of other elements can have similar LDOS profiles. This may provide an interesting result that the NM-HEA NPs showed 10.8 times higher activity for HER than Pt/C. In addition to alloys, we recently succeeded in synthesizing denary perovskite HE oxide.[7] In this presentation, we will discuss the possibilities of these multi-element nanoparticles.



Atomic-resolution HAADF-STEM image (a) and element maps (b-l) of the denary HEO NP

1) D. Wu, K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *JACS*, **2020**, 142, 13833. 2) D. Wu, K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *JACS*, **2022**, 144, 3365. 3) D. Wu, K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 12731. 4) K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 458. 5) H. Minamihara, K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *JACS*, **2022**, 144, 11525. 6) H. Minamihara, K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *JACS*, **2023**, 145, 17136. 7) S. Hanabata, K. Kusada, H. Kitagawa, et al., *JACS*, **in press** (10.1021/jacs.3c07351).

© The Chemical Society of Japan

Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Their Functions on Two-dimensional Coulombic Fields

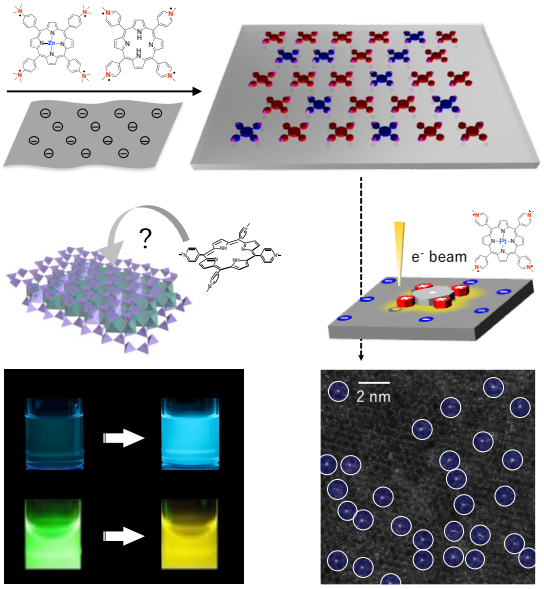
(*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.*) ○Yohei Ishida
Keywords: Inorganic Nanosheets; Clay Minerals; Molecular Assemblies; Photochemistry; Electron Microscopy

In living systems, the flexible and complex higher-order structure of proteins work as "ultimate" reaction fields that impart both flexibility and regulation, and enable various functions such as enzyme and photosynthetic reactions. The objective of this talk is to discuss the utilization of the surface or interlayer of anionically charged inorganic clay mineral nanosheets as chemical reaction fields for molecular guests via multiple electrostatic interactions.

1) Molecular structures change owing to the atomically flat surface. This enables the suppression of non-radiative deactivation pathways by a restriction of molecular motions and vibrations, resulting in strong emission enhancement. This was applicable for wide variety of molecules, and named a "Surface-Fixation Induced Emission".

2) Since host–guest electrostatic interaction is the key, photochemical reactions between two or more kinds of molecules are easily designable. Photochemical reactions with a quantum efficiency of almost unity was realized on inorganic surfaces for the first time. These findings allowed to design multi-step light harvesting system utilizing all visible-light, combined with subsequent electron transfer reaction for mimicking photosynthetic complexes. This strategy was further expanded for noble metal nanoparticles/clusters.

3) To aim the molecular-scale understanding of multiple electrostatic interaction, I recently conducted a scanning transmission electron microscopy (STEM) and succeeded in the first atomic-scale imaging of free-standing monolayer clay nanosheets and its supramolecular complexes. I am now further promoting this technique for the direct imaging of molecular and supramolecular structures for understanding their unique functions under multiple electrostatic interactions.



Key references (personal accounts) *BCSJ* **2021**, *94*, 2886; *Pure Appl. Chem.* **2015**, *1*, 3.

© The Chemical Society of Japan

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―物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催―

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-1vn] アジア国際シンポジウム―物理化学ディビジョン／理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン／分子科学会共催―

座長、シンポジウム関係者：芥川 智行、小林 正人、松林 伸幸、森 寛敏、立川 仁典

英語 Asia Special Lecture

15:55 ~ 16:30

[A1422-1vn-01]

MRSF-TDDFT: A New Workhorse for Quantum Chemical Study

○Cheol Ho Choi[1]、Seunghoon Lee[2]、Woojin Park[1]、Konstantin Komarov[1] (1. Kyungpook National University、2. Seoul National University)

英語 Invited Lecture

16:30 ~ 16:50

[A1422-1vn-02]

Low cost methods for strongly correlated chemistry based on spin-symmetry breaking and restoration

○土持 崇嗣[1,2] (1. 神大、2. JSTさきがけ)

英語 Invited Lecture

16:50 ~ 17:10

[A1422-1vn-03]

フラグメント化の手法を用いた機能性液体材料の熱力学的特性予測

○黒木 菜保子[1,2] (1. 中央大学、2. JST ACT-X)

17:10 ~ 17:15

閉会挨拶

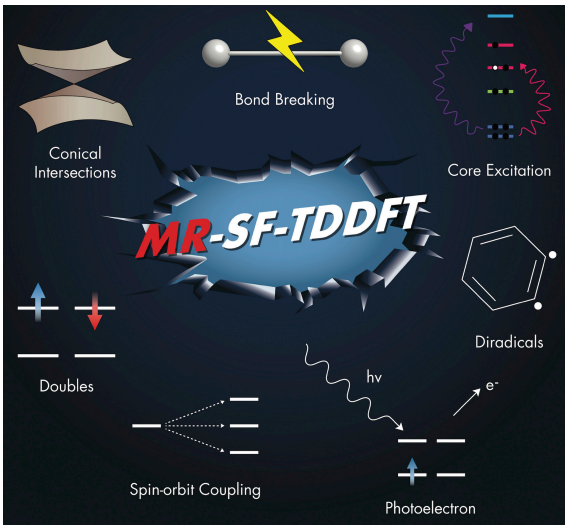
© 2024 公益社団法人日本化学会

MRSF-TDDFT: A New Workhorse for Quantum Chemical Study

([1]*Seoul National University, South Korea* [2]*Department of Chemistry,* [2]*Kyungpook National University, South Korea*) ○ Seunghoon Lee[1], Woojin Park[2], Konstantin Komarov[2], Cheol Ho Choi[2]

Keywords: *DFT*; Strong Correlation; Ground and Excited State; Quantum Theory; TDDFT

A new quantum theory, MRSF-TDDFT (Mixed-Reference Spin-Flip Time-Dependent Density Functional Theory) has been developed[1], which introduces the multi-reference advantages within the linear response formalism. The density functional theory (DFT) and linear response (LR) time-dependent (TD)-DFT are of utmost importance for routine computations. However, the single reference formulation of DFT is suffering from the description of open-shell singlet systems such as diradicals and bond-breaking. LR-TDDFT, on the other hand, finds difficulties in the modeling of conical intersections, doubly excited states, and core-level excitations. Many of these limitations can be overcome by MRSF-TDDFT, providing an alternative yet accurate route for such challenging situations. Now the theory is combined with NAMD, QM/MM, Spin-Orbit Couplings, and Extended Koopman Theorem. Here, we highlight its performances by presenting our recent results especially focusing on nonadiabatic molecular dynamics.



1) (a) Lee, S., Filatov, M., Lee, S., & Choi, C. H. (**2018**). *J. Chem. Phys.*, 149(10), 104101. (b) Lee, S., Kim, E., Nakata, H., Lee, S. & Choi, C. H. (**2019**). *J Chem. Phys.*, 150(18), 184111.

© The Chemical Society of Japan

Low cost methods for strongly correlated chemistry based on spin-symmetry breaking and restoration

([1]*Graduate School of System Informatics, Kobe University*, [2]*PRESTO, JST*) ○Takashi Tsuchimochi[1,2]

Keywords: Electronic structure theory, Strong correlation, Spin projection, Excited states, Quantum computing

Strong correlation, also known as static or non-dynamical correlation in quantum chemistry, emerges in calculations of degenerate electronic structures where multiple Slater determinants strongly interact with each other through the Hamiltonian. Its description requires a qualitatively correct, "multi-reference" wave function, making it quite challenging to address using standard "single-reference" electronic structure theories such as coupled cluster, the gold standard of quantum chemistry. Given that electronic degeneracies manifest in various contexts in chemistry, ranging from photochemistry to transition metal complexes, harnessing strong correlation has garnered increased interest.

Spin-projection has recently seen a revival as a low-cost approach to strong correlation. The idea behind spin-projection is to restore the spin quantum number s of the underlying spin-unrestricted wave function $|\Psi\rangle$ by the projection operator $\hat{P}_s = \prod_{j\neq s}\left(\hat{S}^2 - j(j+1)\right)$, whereby a multi-reference wave function with the correct spin-symmetry is obtained in a black box manner, but at a significant cost. Our approach is to take advantage of the SU(2) symmetry of spin and view $\hat{P}_s$ as an integration of orbital-rotation operators over the Euler angle Ω, $\hat{P}_s = \int \hat{R}(\Omega)d\Omega$. This generates a set of non-orthogonal states, whose linear combination successfully represents a multi-reference wave function. Exploiting this simple feature, we have reformulated spin-projected unrestricted Hartree-Fock (SUHF), also known as projected HF[1]. However, SUHF only captures a qualitative picture of strong correlation, and treating dynamical electronic correlation is necessary for quantitative accuracy.

In this talk, I would like to summarize some of our recent developments based on spin-projection. First, I will discuss how to deal with dynamical correlation using configuration interaction[2], perturbation theory[3], and coupled cluster[4]. If time permits, extensions of SUHF to excited states[5] will be discussed. Then, I will show how spin-projection can be combined with variational algorithms in quantum computing[6].

1) C. A. Jiménez-Hoyos et al., *J. Chem. Phys*. **2012**, *136*, 164109. 2) a) T. Tsuchimochi, S. Ten-no, *J. Chem. Phys*. **2016**, *144*, 011101. b) T. Tsuchimochi, S. Ten-no, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1741. 3) a) T. Tsuchimochi, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys*. **2014**, *141*, 164117. b) T. Tsuchimochi, S. L. Ten-no, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 6688. 4) a) T. Tsuchimochi, S. L. Ten-no, *J. Chem.*

© The Chemical Society of Japan

Phys. **2018**, *149*, 044019. b) T. Tsuchimochi, S. L. Ten-no, *J. Comp. Chem.* **2019**, *40*, 267. 5) a) T. Tsuchimochi, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 124103. b) T. Tsuchimochi, *in preparation*. 6) a) T. Tsuchimochi, Y. Mori, S. L. Ten-no, *Phys. Rev. Res.* **2020**, *2*, 043142. b) T. Tsuchimochi et al., *Phys. Rev. Res.* **2022**, *4*, 033100.

© The Chemical Society of Japan

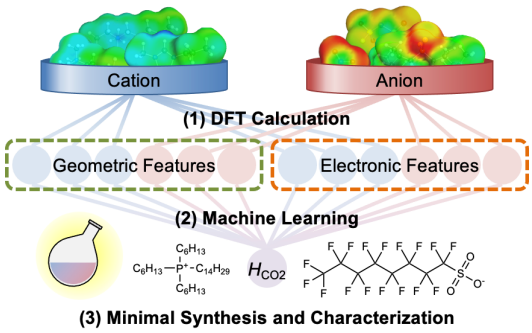
Challenge for Predicting Thermodynamic Properties of the Functional Liquid Materials based on Molecular Fragment Information

([1]*Chuo University*, [2]*JST ACT-X*) ○Nahoko Kuroki[1,2]

Keywords: Functional Liquid Materials; Molecular Dynamics; Intermolecular Interactions

A quantum chemical understanding of the thermodynamic properties of candidate solvents is essential for the design of optimal liquid materials suitable for chemical engineering processes such as separation-extraction and gas absorption, as well as for the elucidation of the biomolecular research crucial for medical and drug discovery. The high computational costs of the *ab initio* molecular simulations, however, have hindered the theoretical design of candidate functional liquids before experimental tasks. With the background, we have applied a new molecular simulation method based on molecular fragment theory, effective fragment potential molecular dynamics (EFP-MD), which is promising for *ab initio* prediction for macroscopic thermodynamic properties of functional liquid materials from the wave functions of the constituent molecular fragments.

Ionic liquids (ILs) are expected to be applied as CO_2 absorbents. Theoretically, however, there are 10^{18} different combinations of cations and anions, and it is unrealistic to evaluate whether an arbitrary mixture of them will yield the intended properties based on experimental studies alone. We have shown that EFP-MD can evaluate IL structures more than 200 times faster than CPMD.[1] Furthermore, by combining EFPs with machine learning (ML), it has become possible to promote a materials informatics approach for maximizing the gas-absorbing capacities of the candidate liquids. Guided by ML results, it was experimentally proven that phosphonium-based ILs are promising as good CO_2 absorbents.[2]



This method can also be applied to biomolecular science. Recently, we applied EFP-MD to explain the diffusion of osmotically regulated molecules. The difference in microscopic intermolecular interactions between the osmotically regulated molecule and the molecule which has similar structure, but opposite physiological functions, was quantitatively evaluated.[3] Understanding the solution dynamics will contribute to artificial chaperone design in next-generation medicine.

1) N. Kuroki, H. Mori, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1009. 2) N. Kuroki, Y. Suzuki, D. Kodama, F. A. Chowdhury, H. Yamada, H. Mori, *J. Phys. Chem. B* **2023**, 127, 2022. 3) N. Kuroki, Y. Uchino, T. Funakura, H. Mori, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 19417.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：フッ素が織りなす分子変換・材料開発の新展開

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-1pm] フッ素が織りなす分子変換・材料開発の新展開

座長、シンポジウム関係者：市川 淳士、森澤 義富、網井 秀樹

フッ素化合物に関する研究は、基礎から応用まで、世界中で活発に行われている。フッ素の特性は、他の元素では機能発現が困難であることから、これまでにも企業等でのフッ素化合物の実用化に至った事例が多い。一方で、フッ素化合物は未だに謎が多いことは事実である。フッ素化合物の化学の本質をより深く理解し、その反応性の解明、新しい合成法の開拓、界面や微細構造の解析、シミュレーションが行われ、さらにはこれらに基づいて新しい物質・材料の創製を目指す研究が活発に行われるようになってきた。本企画シンポジウムでは、有機化学・無機化学・物理化学・高分子化学・材料化学の幅広い分野で、フッ素の特性を活かした分子変換と材料開発の研究の最前線を紹介する。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

日本語

13:05 ~ 13:30

[A1423-1pm-01]

パーフルオロアルキル化合物の物性を分子構造から理解する

○長谷川 健[1] (1. 京都大学)

日本語

13:30 ~ 13:50

[A1423-1pm-02]

新規トリフルオロメチル化ホウ酸リチウム塩錯体の化学的特性とリチウムイオン電池用電解質への応用

○高橋 幹弘[1]、部坂 勇人[1]、河端 渉[1]、片山 祐[3]、堤 宏守[2] (1. セントラル硝子株式会社　機能化学研究所、2. 山口大学　創成科学研究科、3. 大阪大学　産業科学研究所)

日本語

13:50 ~ 14:15

[A1423-1pm-03]

フルオロハイドロジェネートイオン液体

○萩原 理加[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学)

14:15 ~ 14:25

休憩

日本語

14:25 ~ 14:50

[A1423-1pm-04]

α-フルオロカルボカチオンを中間体とする有機合成反応

○市川 淳士[1] (1. 相模中央化学研究所)

日本語

14:50 ~ 15:10

[A1423-1pm-05]

高性能触媒によって成し遂げられたフルオロアルケンのメタセシス反応

○髙平 祐介[1] (1. AGC株式会社)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

15:10 ~ 15:35

[A1423-1pm-06]

フルオロアルケンをビルディングブロックとする含フッ素高分子の合成

○福元 博基[1] (1. 茨城大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

パーフルオロアルキル化合物の物性を分子構造から理解する

（京大化研）○長谷川 健
Understanding the material properties of perfluoroalkyl compounds from the primary chemical structures (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Takeshi Hasegawa

Organic fluorine compounds having perfluoroalkyl groups are collectively called PFAS, ranging from small molecules to polymers, and are essential materials for semiconductor manufacturing and fuel cells because of their unique properties represented by the water and oil repellency and low dielectric permittivity. On the other hand, there are concerns about their accumulation and toxicity in the environment and human body, and finding a solution that balances the environment and industry is a pressing issue worldwide. The delay in understanding the physical and chemical aspects of PFAS has been a stumbling block for solving the problem. Recently, experimental and computational results have revealed that the Stratified Dipole-Array (SDA) model is useful to understand physical properties by unifying the dipole moment, molecular polarizability, and molecular conformation, all of which have been suggested to be related so far, have an impact for the understanding of PFAS. Interdisciplinary research has begun across industry, government, and academia.
Keywords : Perfluoroalkyl substances (PFAS); Stratified Dipole-Arrays (SDA) model

有機フッ素化合物の中でもパーフルオロアルキル基をもつものは，小分子から高分子までまとめて PFAS と呼ばれる．PFAS は撥水撥油性や低誘電率に代表される，炭化水素にはまねのできない高機能で特異な物性により[1]，半導体製造や燃料電池などに不可欠の材料である．その一方，環境や人体での蓄積性や毒性が懸念され[2]，環境と産業のバランスの取れた解を見出すことが世界的な喫緊の課題となっている[3]．PFAS は有用な物質が多数開発された一方で，物性発現のメカニズムを分子論的に理解するという点では非常に遅れており，とくに物理化学的な理解の遅れが問題解決の足かせになっている．最近，階層双極子アレー(SDA)モデル[1,4]を用いると，従来から関連が示唆されていた双極子モーメント，分子分極率，分子コンフォメーションのすべてが統一的に絡み合って，物性理解に使えることが実験と計算の蓄積で明らかになり，PFAS の理解に重要な指針を与えて産官学を超えた学際研究が始まっている．

1. T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 903.
2. S. F. Nakayama, M. Yoshikane, Y. Onoda, Y. Nishihama, M. Iwai-Shimada, M. Takagi, Y. Kobayashi, T. Isobe, *Trends Anal. Chem.* **2019**, *121*, 115410.
3. T. Hasegawa, S. Nakayama, *ChemRxiv* **2023**.
4. T. Hasegawa, T. Shimoaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, T. Takagi, T. Kanamori, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1421.

© The Chemical Society of Japan

新規トリフルオロメチル化ホウ酸リチウム塩錯体の化学的特性とリチウムイオン電池用電解質への応用

(セントラル硝子株式会社[1]・山大院　創成科学研究科[2]・阪大　産業科学研究所[3])
○高橋 幹弘[1]、部坂 勇人[1]、河端 渉[1]、片山 祐[3]、堤 宏守[2]

Chemical Properties of Novel Trifluoromethylated Lithium Borate and Their Application to Electrolytes for Lithium Ion Batteries ([1]*CENTRAL GLASS CO., LTD.*, [2]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,* [3]*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*) ○Mikihiro Takahashi,[1] Hayato Hesaka,[1] Wataru Kawabata,[1] Yu Katayama,[3] Hiromori Tsutsumi,[2]

Lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$) is widely used as an electrolyte in lithium-ion batteries. However, its low thermal stability and hydrolysis resistance (reacting with water in the presence of air to generate hydrofluoric acid) are major drawbacks. By contrast, lithium tetrafluoroborate ($LiBF_4$) exhibits excellent thermal stability and a hydrolysis resistance slightly higher than that of $LiPF_6$. However, its applicability as an electrolyte is limited owing to its low ionic conductivity. Therefore, in this study, we developed CF_3-incorporated lithium borate (1)–(5) with high ionic conductivities by delocalizing the negative charge on boron and increasing the dissociation of Li^+. We investigated the basic properties of these lithium borates, such as thermal stability, hydrolysis resistance, ionic conductivity, and potential window, as well as their applicability as electrolytes in lithium-ion batteries.

Chemical and electrochemical stability analyses of the synthesized lithium borates (1)–(5) revealed their high thermal stability from 140 to 350 °C; in contrast, $LiPF_6$ remains thermally stable only up to ~70 °C. Lithium borates (1) and (2) did not hydrolyze even in water owing to the steric hindrance of the CF_3 group. Although the introduced CF_3 group improved the dissociation of Li^+, it did not enhance the ionic conductivity. The increase in viscosity of the solution due to the increase in molecular weight on the anionic side is thought to be the reason for the decrease in conductivity. Lithium borate (3) exhibited the highest ionic conductivity, demonstrating an excellent balance between the effect of the increased molecular weight (increase in viscosity: negative effect) and delocalization of the negative charge on boron (increase in dissociation: positive effect) due to the introduction of CF_3.

Then, 1.0 M electrolytes were prepared using (3), which showed the highest ionic conductivity, and (2), which showed a high hydrolysis resistance, and charge–discharge cycling test was conducted. As the charge–discharge cycles progressed, the resistance of (1) significantly increased, while (2) exhibited capacity reduction and a high resistance, which were attributed to the reductive decomposition of these lithium borates at the negative electrode. To suppress the reductive decomposition, 1 wt% of lithium bisoxalato borate (LiBOB) was added to the electrolyte, and the cycling test was repeated. The results showed that the solid-electrolyte interphase formed by LiBOB on the graphite negative electrode drastically influenced the cell performances; the cycle capacities of (2) and (3) surpassed that of $LiBF_4$, while their cell resistances dropped below that of $LiBF_4$.

Keywords : Trifluoromethyl; Borate; Lithium ion battery; Electrolyte

© The Chemical Society of Japan

ヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）はリチウムイオン電池用電解質に広く利用されているが、低い熱安定性や加水分解耐性が課題である。一方、テトラフルオロホウ酸リチウム（$LiBF_4$）は優れた熱安定性と、$LiPF_6$ に比べて高い加水分解耐性を示すがイオン伝導度の低さから電解質としての利用は限られている。そこで我々は、イオン伝導度の向上を狙い、$LiBF_4$ に CF_3 基を導入したホウ酸リチウム塩錯体(1)－(5)を開発した（**図 1**）。本研究では、(1)－(5)の熱安定性や耐加水分解性、更にはイオン伝導度や電位窓といった基本特性を明らかにすると共に、電解質への応用を検討した。

合成した(1)－(5)の基本特性を調査した。その結果、$LiPF_6$ の約 70℃と比較しての高い耐熱性が見られた。また、CF_3 基の立体障害により、(1)、(2)は高い加水分解耐性を示した。CF_3 基導入により、Li^+解離度が向上する傾向は見られたが、必ずしもイオン伝導度の向上には繋がらず、アニオンの分子量増大に伴う溶液の粘度上昇がイオン伝導度の低下を引き起こした。そして、最終的には、CF_3 基の導入に伴う分子量の増加（粘度の増加：負の効果）とホウ素上の負電荷の非局在化（Li^+解離度の向上：正の効果）の影響のバランスに優れた(3)が最も高いイオン伝導度を示した。

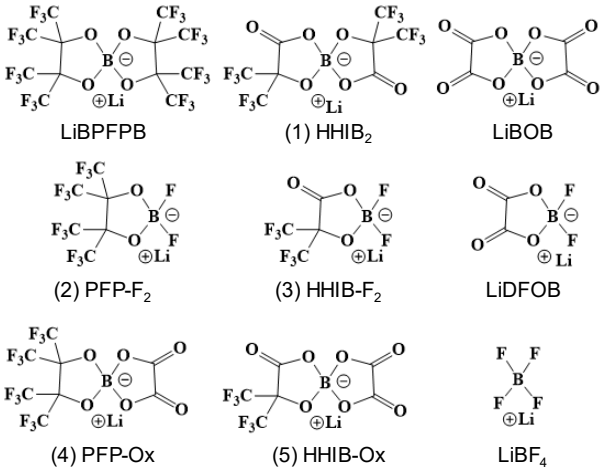


図 1　比較評価を行ったホウ酸リチウム

加水分解耐性が高い(2)とイオン伝導度が最も高い(3)をそれぞれ用いて電解液を調整し、コイン型電池を使用して充放電サイクル試験を実施した。サイクル試験では(2)にて顕著な容量減少と抵抗増加、(3)にて容量は良好も抵抗増加が確認された。この原因は負極での(2)、(3)の還元分解だと推測されたため、還元分解抑制のためにビスオキサラトホウ酸リチウム（LiBOB）を電解液に 1wt%添加して再試験を行った。その結果、LiBOB によって負極上に形成された不働態被膜が大きな効果を発揮し、(2)、(3)を電解質として用いた電池の容量を向上させ、抵抗を大幅に低減させた。(**図 2**)

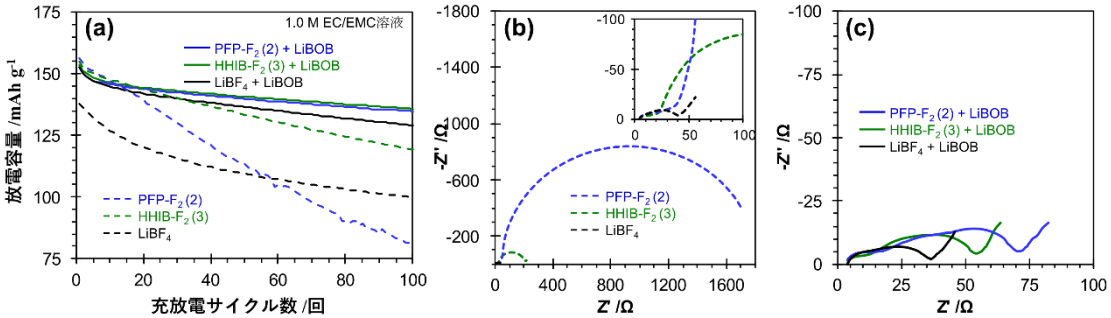


図 2　(a) サイクル試験時の容量推移。 (b) サイクル試験後の交流インピーダンス（LiBOB 無し）。(c) サイクル試験後の交流インピーダンス（LiBOB 有り）。

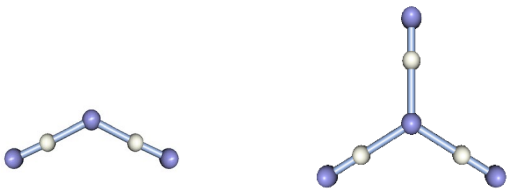
© The Chemical Society of Japan

フルオロハイドロジェネートイオン液体

（京大院エネ科）○萩原理加・松本一彦
Fluorohydrogenate Ionic Liquids (*Graduate School of Energy Science, Kyoto University*)
○Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto

Fluorohydrogenates of some onium cations, $Cat(FH)_nF$ ($n < 2.3$), exhibit excellent stability without liberating HF at ambient condition. Some of the oligo-fluorohydrogenate anions such as $(FH)_2F^-$ and $(FH)_3F^-$ co-exist in the salt changing their abundances to give the corresponding *n* values. These anions exchange HF among them rapidly to give a single signal in ^{1}H- and ^{19}F-NMR spectra. These salts possess low viscosities in the order of 10^0 to 10^1 mPa·sec and high ionic conductivities of the order of 10^1 to 10^2 mS·cm^{-1} at room temperature. Applications of fluorohydrogenates as electrolytes for electrolytic production of elemental fluorine and energy conversion devices such as fuel cells will be introduced.
Keywords : fluorohydrogenate, ionic liquid, molten salt, electrolyte

フッ化物アニオンに数個のフッ化水素分子が水素結合したフルオロハイドロジェネートアニオンは、一部のオニウムカチオンと結合すると安定化し、液体状態を維持する。フッ化水素の解離圧力は常温常圧下では実質的に無視できる。真空下で存在できる安定塩には、$(FH)_2F^-(C_{2v})$ および $(FH)_3F^-(D_{3h})$ という 2 種類のフルオロハイドロジェネートアニオンが含まれている(下図)[1]。フルオロハイドロジェネートイオン液体 は、他のイオン液体に比べて粘度が比較的低く、イオン伝導率が高い。PGSE-NMR 測定により、フアニオン間の配位子 HF の交換速度が高いことが明らかになっている[2]。$C_2C_1im(FH)_{2.3}F$ は 室温で粘性率 4.9 mPa·sec 導電率 100 mS cm^{-1} を示す[3]。さらにフルオロハイドロジェネートイオン液体の電解質としての応用例をいくつか紹介する。



$(FH)_2F^-$　　$(FH)_3F^-$

1) Ion-ion interactions and conduction mechanism of highly conductive fluorohydrogenate ionic liquids, T. Enomoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4324 (2011).
2) Ionization state and ion migration mechanism of room temperature molten dialkylimidazolium fluorohydrogenates, Yuria Saito, Kenichi Hirai, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yoshiro Minamizaki, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2942 (2005).
3) A highly conductive room temperature molten fluoride: EMIF·2.3HF. R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Electrochem Soc*., **149**, D1 (2002).

© The Chemical Society of Japan

α-フルオロカルボカチオンを中間体とする有機合成反応

（相模中研）市川 淳士
Synthetic Organic Reactions via α-Fluorocarbocations (*Sagami Chemical Research Institute,* ○Junji Ichikawa

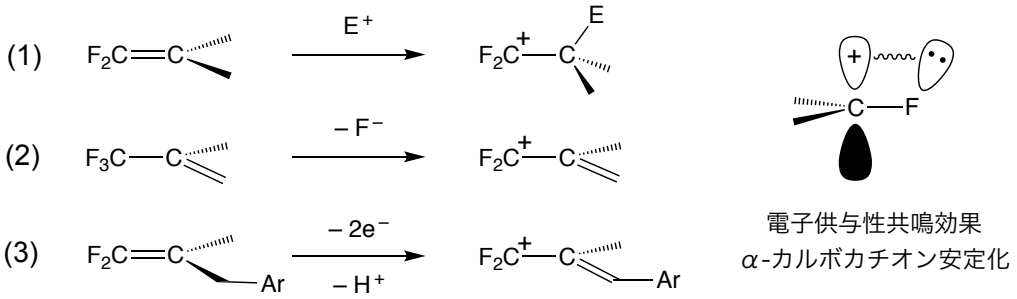
The fluorine substituent provides α-carbocation stabilization not found in the other halogens. This is because fluorine lone pairs are placed in 2p orbitals similar to the empty orbital of the carbocation. Since 2000, there has been a growing body of research on bond-forming reactions involving α-carbocations. Notably, the development of organic reactions involving CF_2 cations (RCF_2^+), stabilized by two fluorine substituents, has gained prominence. These CF_2 cations exhibit moderate stability and increased electrophilicity as cations, as well as leaving group ability as fluoride ions.

In this presentation, the focus will be on selective bond-forming reactions utilizing CF_2 cations. The synthetic methods will be discussed and categorized based on cation generation into three types: (1) electrophilic addition to difluoroalkenes, (2) fluoride abstraction from CF_3-substituted compounds, and (3) oxidation of difluoroalkenes.

Keywords : Fluorine; Carbocations; Bond Activation; Fluoride Abstraction; Elimination

フッ素置換基の際立つ特徴のひとつに、α–カルボカチオン安定化効果がある。この効果は一見その高い電気陰性度と相容れないようだが、フッ素の非共有電子対がカルボカチオンの空軌道と同じ2p軌道にあることが鍵であり、他のハロゲンには見られないフッ素に特異的な安定化効果を産み出す。

かつては物理有機化学における研究対象であったα–フルオロカルボカチオンも、2000年以降、とりわけ二つのフッ素置換基により安定化されたCF_2カチオン（RCF_2^+）を経由する結合形成反応が相次いで報告され、有機合成反応が展開されている。CF_2カチオンの特徴は、（ⅰ）適度な安定性と高い求電子性を兼ね備え、また（ⅱ）フッ素置換基が脱離基としても働く点にある。本講演では、こうしたCF_2カチオンを中間体とする選択的な結合形成反応を中心に取りあげ、CF_2カチオンの発生手法を、（１）ジフルオロアルケンへの求電子付加、（２）CF_3置換化合物からの脱フッ化物イオン、（３）ジフルオロアルケンの酸化の３種に分類し、紹介する。



1) 渕辺耕平, 藤田健志, 市川淳士, CSJ カレントレビュー47 : フッ素の特性が織りなす分子変換・材料化学, 化学同人, 2024, Part II, Chap. 10, pp. 91–97.

© The Chemical Society of Japan

高性能触媒によって成し遂げられたフルオロアルケンのメタセシス反応

（AGC 株式会社）○髙平 祐介

Fluoroalkene metathesis reactions enabled by highly efficient catalysts

(*AGC Inc.*) ○Yusuke Takahira

In the modern era of synthetic organic chemistry, the history of fluoroalkene metathesis reactions highlights the crucial roles of highly efficient catalysts in this emerging transformation. This presentation overviews a number of breakthroughs in the research field of fluoroalkene metathesis reactions along with the catalysts behind-the-scenes.

Keywords: fluorine, fluoroalkene (fluoroolefin), metathesis, molybdenum catalyst, ruthenium catalyst

適切な金属触媒を作用させることによって有機分子中にありふれた部分構造である炭素－炭素二重結合を組み替えて別の分子を作り出すことができるメタセシス反応は、その発見当初、具体的にどのような構造の金属化合物が触媒として機能するか、まったくわかっていなかった。こうした中、Chauvin が金属原子を含む四員環中間体（メタラシクロブタン）を経る反応機構を提唱したことで、「金属－炭素二重結合を有する化合物」という触媒設計指針が浮かび上がった。その後、この設計指針に合致するモリブデン触媒を Schrock が、ルテニウム触媒を Grubbs が相次いで開発したことを契機として、メタセシス反応は瞬く間に普及することになる。2005 年に Chauvin、Grubbs、Schrock の 3 氏に対してノーベル化学賞が授与されたことはメタセシス反応開発の歴史におけるハイライトの一つであろう。今では、天然物合成などの基礎研究で利用されるだけでなく高機能樹脂や医薬品の工業的製法として使用されるなど学術的価値と産業的価値を兼ね備える有機合成反応として認知されている。

さて、炭素－炭素二重結合を構成する炭素原子にフッ素原子が結合した化合物はフルオロアルケン（またはフルオロオレフィン）と総称され、例えば環境に優しい冷媒や溶剤として利用される産業上有用な化合物である。だが実際には電子不足なアルケンであるフルオロアルケンは反応性が低く、多くの場合、所期のメタセシス反応がうまく進行しないのである[1,2]。本講演では、試行錯誤の末に達成された実際のブレイクスルー研究を取り上げながら、フルオロアルケンのメタセシス反応とそれを可能にした高性能触媒について概説する[3–7]。

© The Chemical Society of Japan

1) S. Fustero, A. Simón-Fuentes, P. Barrio, G. Haufe, *Chem*. *Rev*., **2015**, *115*, 871.
2) A. Nouaille, J. Lorkowski, X. Pannecoucke, M. Mauduit, T. Poisson, S. Couve-Bonnaire, *ACS Catal*., **2021**, *11*, 12307.
3) M. J. Koh, T. T. Nguyen, H. Zhang, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature*, **2016**, *531*, 459.
4) Q. Liu, Y. Mu, T. Koengeter, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nat*. *Chem*. **2022**, *14*, 463.
5) T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew*. *Chem*. *Int*. *Ed*., **2001**, *40*, 3441.
6) Y. Takahira, Y. Morizawa, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*., **2015**, *137*, 7031.
7) K. Mori, M. Akiyama, K. Inada, Y. Imamura, Y. Ishibashi, Y. Takahira, K. Nozaki, T. Okazoe, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*., **2021**, *143*, 20980.

© The Chemical Society of Japan

フルオロアルケンをビルディングブロックとする含フッ素高分子の合成

（茨城大院理工）福元 博基
Synthesis of fluorine-containing polymers using a fluoroalkene as a building block (*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) Hiroki Fukumoto

Fluoroalkenes such as tetrafluoroethylene are useful monomers for synthesis of fluorine-containing polymers, however, they are hazardous and difficult to handle. Recently, our group found a new approach to efficient synthesis of fluorine-containing polymers using a octafluorocyclopentene (OFCP) as a building block. We also found that a kind of fluoroalkenes originating from several commercially available hydrofluorocarbons (HFCs) can also be monomers for synthesis of fluorine-containing polymers.
Keywords : Fluorine-containing Polymer; Fluoroalkene; Octafluorocyclopentene; Heat Resistance; Transparency

テトラフルオロエチレンなどのフルオロアルケンは含フッ素高分子の原料として有用である一方、毒性が高く扱いづらいなどの短所がある。我々は低毒性の環状フルオロアルケンであるオクタフルオロシクロペンテン（OFCP）（Fig. 1）の取り扱いやすさと様々な求核試薬に対する付加脱離型の反応（求核ー脱フッ素化反応）[1]に着目し、OFCPを原料とする様々な含フッ素高分子の短工程かつ安全な合成法を確立した。本講演では、OFCPをビルディングブロックとする含フッ素高分子合成に関する我々の最近の成果を紹介する（Fig. 2）[2]。



Fig. 1 Structure of OFCP.

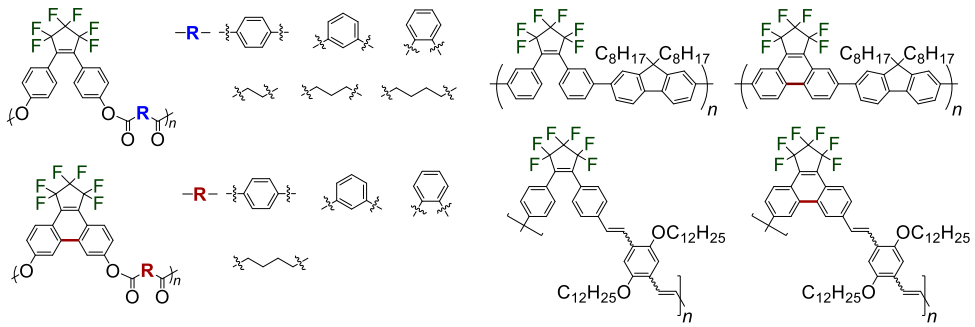


Fig. 2 Examples of the synthesized fluorine-containing polymers using OFCP as a starting material.

また、一部のハイドロフルオロカーボンを原料とするフルオロアルケンもまた含フッ素高分子のモノマーとして有効であることも見出したので併せて説明する。

1) S. Yamada, T. Konno, H. Ishihara and H. Yamanaka, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 125.
2) H. Fukumoto, M. Ando, T. Shiota and T. Kubota, *Macromolecules* **2017**, *50*, 865; S. Kataoka, H. Fukumoto, T. Kawasaki-Takasuka, T. Yamazaki, T. Nishimura, T. Agou and T. Kubota, *J. Fluorine Chem.* **2019**, *218*, 84; O. Gotsu, T. Shiota, H. Fukumoto, T. Kawasaki-Takasuka, T. Yamazaki, T. Yajima, T. Agou and T. Kubota, *Molecules* **2018**, *23*, 3337; H. Fukumoto, K. Shiitsuka, K. Yamada, S. Yamada, T. Konno, T. Kubota and T. Agou, *Polym. Int.* **2022**, *71*, 117.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：光化学の新展開：動的エキシトンからのアプローチ

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 G02(階段教室 小)

[G02-1pm] 光化学の新展開：動的エキシトンからのアプローチ

座長、シンポジウム関係者：家 裕隆、梶 弘典、今堀 博、小堀 康博

光化学は、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料など現代社会において多様な貢献を期待されている。その根幹を司るドナー・アクセプター(D・A)相互作用では、今まで電荷移動を、クーロン相互作用による「静的エキシトン」として捉えてきた。しかし、D・A 系ではそれ以外にも、核や格子の運動、スピンと軌道の相互作用などが動的効果として時間発展的に働いている。本特別企画では、動的エキシトンに関連する有機合成，理論化学, 材料化学の新進気鋭の研究者から最先端の研究成果を紹介いただき、動的効果を含む電荷移動状態操作の理解と利用を通じて、動的エキシトンに基づく新機能実現に向けた分子設計指針を議論する。

日本語
13:00 ~ 13:20
[G02-1pm-01]
有機分子の高速室温りん光：その機構と分子設計
○谷 洋介[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大ICS-OTRI)

日本語
13:20 ~ 13:44
[G02-1pm-02]
熱活性化遅延蛍光分子の進展：有機ELからフォトンアップコンバージョン
○中野谷 一[1] (1. 九州大学)

日本語
13:44 ~ 14:08
[G02-1pm-03]
動的エキシトン制御を志向した低分子有機半導体開発
○山田 容子[1] (1. 京都大学)

日本語
14:08 ~ 14:32
[G02-1pm-04]
有機薄膜太陽電池における効率的な電荷生成実現に向けた材料設計
○尾坂 格[1] (1. 広島大学)

日本語
14:32 ~ 14:56
[G02-1pm-05]
電荷キャリアと励起状態の動的挙動：時間分解測定によるアプローチ
○佐伯 昭紀[1] (1. 大阪大学)

日本語
14:56 ~ 15:16
[G02-1pm-06]
動的エキシトン観察手段としての実時間シミュレーション：有機太陽電池における電荷分離過程を例に
○浦谷 浩輝[1,2] (1. 京大院工、2. JSTさきがけ)

日本語
15:16 ~ 15:40
[G02-1pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

光が駆動する触媒システムの構築と有機合成への応用

○金井 求[1] (1. 東京大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

有機分子の高速室温りん光：その機構と分子設計

（阪大院理[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○谷 洋介[1,2]

Fast Room-Temperature Phosphorescence of Organic Molecules: Mechanism and Molecular Design

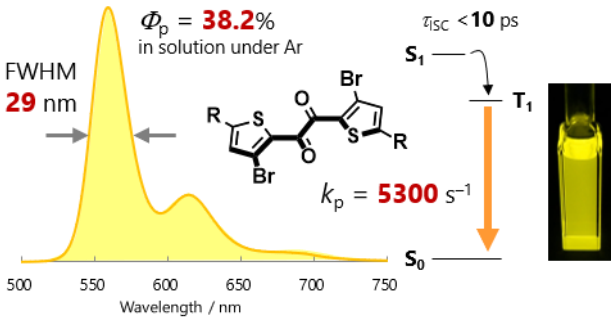
([1]*Graduate School of Science, Osaka Univ.*, [2]*ICS-OTRI, Osaka Univ.*) ○Yosuke Tani[1,2]

Room-temperature phosphorescence (RTP) of metal-free organic molecules is a radiative transition from triplet excited state to singlet ground state, which is strictly spin-forbidden. Consequently, the phosphorescence rate constant k_p is small even when heavy atoms and carbonyl functionalities are incorporated. Overcoming this limitation by molecular design will expand the potential of phosphorescence materials. Herein, we carefully evaluate the solution-phase RTP of thienyl diketones and unveil the significant k_p of ~5000 s^{-1}. The mechanism and molecular design for fast RTP will be proposed in the presentation, based on ultrafast spectroscopy, quantum chemical calculation, and some control experiments.

Keywords : Room-temperature Phosphorescence; Ultrafast Spectroscopy; Quantum Chemical Calculation; 1,2-Diketones; Intensity Borrowing

りん光は、一般的には三重項励起状態から一重項基底状態への遷移に伴う発光である。量子力学的に禁制であるこのスピン反転過程が自在に制御できれば、学術的に興味深いだけでなく、発光機能としても魅力的である。しかし、金属原子を含まない有機分子ではスピン禁制が厳しく、りん光の速度定数 k_p は極めて小さい。

我々はこれまで、チエニルジケトン誘導体が固体や無溶媒液体状態で様々に室温りん光（RTP）を示すことを見出してきた[1)]。しかし、凝縮系特有の複雑さのため、その詳細なメカニズムは明らかでなかった。今回我々は溶液中における RTP 特性を詳細に評価し、その k_p が 5000 s^{-1} 程度と極めて大きく、白金ポルフィリン錯体に迫ることを明らかにした[2)]。溶液中の RTP 量子収率は 38%と世界最高の値を示し、項間交差の時定数は 10 ps 以下と高速であることも分かった。発表では、時間分解分光や単結晶X線構造解析、量子化学計算、および対照分子の分光測定などの結果から、チエニルジケトンの高速 RTP の機構と分子設計指針を提案する。



1) a) Tani, Y.; Terasaki, M.; Komura, M.; Ogawa, T. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 11926–11931; b) Tani, Y.; Komura, M.; Ogawa, T. *Chem. Commun*., **2020**, *56*, 6810–6813; c) Komura, M.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Chem. Sci.*, **2021**, *12*, 14363–14368; d) Takewaki, Y.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Front. Chem.*, **2022**, *9*, 812593; e) Komura, M.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Ogawa, T.; Tani, Y. *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 5302–5308.

2) Tani, Y.; Miyata, K.; Ou, E.; Oshima, Y.; Komura, M.; Terasaki, M.; Kimura, S.; Ehara, T.; Kubo, K.; Onda, K.; Ogawa, T. *ChemRxiv* **2023**. doi: 10.26434/chemrxiv-2023-h17m5.

© The Chemical Society of Japan

熱活性化遅延蛍光分子の進展：有機 EL からフォトンアップコンバージョン

（九大院工[1]・九大 OPERA[2]）中野谷 一[1,2]

Promising applications of Thermally-activated delayed fluorescence: from OLED to photon-Upconversion ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*OPERA, Kyushu University*) ○Hajime Nakanotani,[1,2]

Thermally-activated delayed fluorescence (TADF) molecules can harvest the excited triplet energy as a bright emission through a reverse intersystem crossing to the singlet excited state. Extensive research has been made mainly for their application in organic light-emitting diodes (OLEDs). To expand applications for OLEDs beyond just displays, we recently demonstrated a highly efficient TADF-based NIR-OLED (external EL quantum efficiency ~1% with EL peak wavelength of over 900 nm) that can be used as a light source for three-dimensional sensing of object's surfaces. As a proof-of-concept for future application of NIR-OLEDs, the NIR-OLEDs were integrated with dense CMOS circuits to make a micro-NIR-OLED projector, and we have demonstrated the three-dimensional sensing of an object's shape using the projected NIR-EL (*Ref.1*). The NIR-OLEDs could create new possibilities beyond display applications, such as for security and sensing applications, including communications and personal authentication.

In addition to OLED application, we have recently focused on the possibility of "molecular heat pump" using the spin conversion ability of TADF molecules as a new application of TADF. In particular, we report the anti-Stokes photoluminescence (ASPL) derived from hot-band absorption in a series of multi-resonance-type TADF (MR-TADF) molecules (*Ref.2*). The MR-TADF molecules exhibited an anti-Stokes shift of approximately 0.1 eV with a high PL quantum yield in the solution state (Fig.2). Our demonstration underlines that MR-TADF molecules have become a novel class of ASPL materials for various future applications, such as light-driving cooling systems.

In this presentation, I will discuss our current progress in the application of TADF-OLED, and photon-upconversion properties of TADF molecules in more detail.

Keywords : Thermally-activated delayed fluorescence; Near-infrared organic light-emitting diodes; anti-Stokes photoluminescence

熱活性化遅延蛍光（TADF）過程の利用により、電気または光励起により生成された励起三重項エネルギーを、一重項励起状態への逆項間交差過程を経て発光として回収することができる。TADF 分子に関する研究は、主に有機 EL ディスプレイへの応用を目指した研究が精力的に進められているが、我々は近年、有機 EL 素子の新たな可能性を拡張すべく、TADF 分子を用いた近赤外有機 EL 素子の開発に注力して研究を進めている。これまでに、900 nm 以上の波長域で外部量子効率 1%を超える TADF-NIR-OLED を開発することに成功した。また、開発した NIR-OLED をマイクロ OLED 用駆動回路基板と融合することで、小型かつ軽量な世界初の NIR-OLED プロジェクターを試作し、NIR-EL の投射により物体表面の三次元形状を計測することにも成功している（*Ref.1*）。これらの結果は、NIR-OLED のセンシング光源としての有用性を

© The Chemical Society of Japan

示す結果である。

また TADF 分子の新たな応用として、熱-光変換能を利用する熱回収の可能性に着目し、TADF 分子のフォトンアップコンバージョン特性についても検討を進めている。これまでに、ある種の多重共鳴型 TADF（MR-TADF）分子が、hot-band 吸収機構に基づくアンチストークス発光を示すことを見出した（*Ref.2*）。特に、CzBN 分子（Fig.2）は、溶液状態で 98%と高い PL 量子収率を示すとともに、およそ 0.1 eV のアンチストークスシフトを示した。アンチストークスシフトシフトは基底状態から励起一重項状態への 1-0 振動遷移によく対応している。これらの結果は、一連の MR-TADF 分子が、光励起による分子冷却などの将来応用に向けての有望な材料系であることを示す。

本発表では、センシング光源としての TADF-NIR-OLED の可能性および、TADF 分子のフォトンアップコンバージョン（アンチストークス発光）特性について、それらの詳細を紹介する。

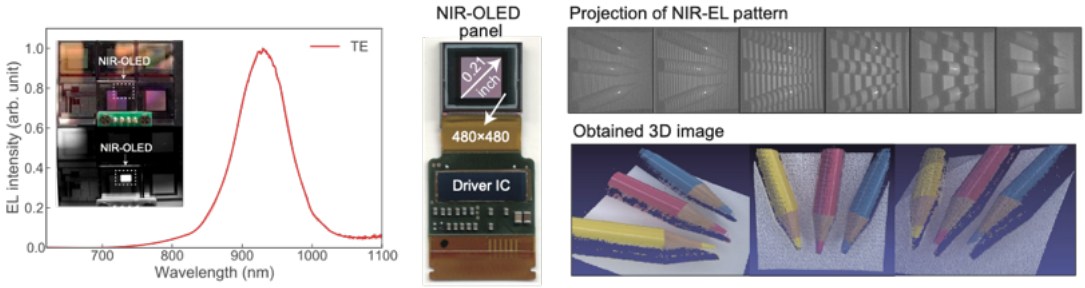


Fig.1 Three-dimensional sensing of object surfaces using the NIR-OLED projector: EL spectra of the NIR-OLEDs at 100 mA cm^{-2} (left), Photograph of the NIR-OLED projector (middle), Photograph of the projection of NIR-EL, and obtained three-dimensional data for colored pencils (right).

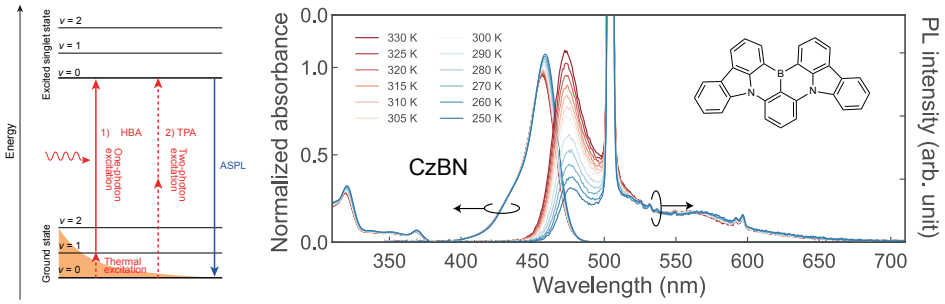


Fig.2 ASPL properties of MR-TADF molecules: The schematic energy diagram of anti-Stokes luminescence (left), temperature dependence of the ground state absorption and ASPL spectra of CzBN in toluene (right). Inset: molecular structure of CzBN.

1) N. Yamada, H. Nakanotani, et al., *Science Advances.* **2024**, *10*, eadj6583.
2) S. Kohata, H. Nakanotani, et al., *Angew. Chem.*, **2023**, 62, e202312326.

© The Chemical Society of Japan

動的エキシトン制御を志向した低分子有機半導体開発

（京大化研）○山田 容子
Development of Small-Molecule Organic Semiconductors Oriented towards Dynamic Exciton Control (*ICR, Kyoto University*) ○Hiroko Yamada

The high design freedom of organic semiconductors leads to diverse electronic properties. However, most small-molecule organic semiconductors are concentrated in acene and thienylacene structures. In addition to the molecular structure, control of the packing structure is key to realizing high charge transfer in small-molecule organic semiconductors, and a two-dimensional π-stack structure should be preferentially formed.

In order to expand the diversity of organic semiconductors, we have been developing tetrabenzoporphyrin (BP) derivatives and controlling their packing structures in films and single crystals[1,2]. Herein, we demonstrate that BP derivatives can afford field-effect hole mobilities of > 4 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ upon careful tuning of substituents[3]. We prepared a series of 5,15-disubstited tetrabenzorporphyrins (CnDMS-MBP) as shown in Fig. 1a. The *n*-octyl and *n*-dodecyl groups gave the best balance between high solution processability and minimal π–π stacking disruption, leading to superior hole mobilities in solution-processed thin films. The resulting thin films show high thermal stability wherein the field-effect hole mobility stays above 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ even after heating at 160 °C in air (Fig. 1b), reflecting the tight packing of large BP units. These findings will serve as a good basis for extracting a full potential of 2D extended π-frameworks, and thus for increasing the structural or functional diversities of high-performance organic semiconductors.

I will focus on the recent results about BP derivatives as p-type organic semiconductors for organic field-effect transistors[4].

Keywords : Organic Semiconducotor; Tetrabenzoporphyrin; Single Crystals; Organic Thin-Film Transistors

有機半導体の高い設計自由度は、多様な電子特性をもたらす。しかし低分子有機半導体の多くがアセンやチエニルアセン構造に集中しており、さらなる開発の余地が残されている。低分子有機半導体で高い電荷移動を実現するためには、分子構造に加え、パッキング構造の制御が鍵であり、二次元πスタック構造を優先的に形成することが望ましい。

有機半導体の多様性を拡大するため、我々はテトラベンゾポルフィリン（BP）誘導体の開発と薄膜構造制御に取り組んでいる。メソ位に置換基を持たない BP は、溶媒に難溶なため、溶媒に可溶な前駆体 CP を塗布成膜した後、加熱により逆 Diels-Alder 反応で BP 薄膜に変換するが、face-on と edge-on 配向が混在した多結晶膜となるため、電荷移動度は 0.1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ オーダーに留まる。そこで必要最小限の置換基導入による、塗布プロセスによるパッキング構造の制御を目指し [1,2]、5,15 位に dimethyl-alkylsilylethynyl(CnDMS：n = 4, 8, 12, 16)基を有する結晶性の高い BP 誘導体およびその銅錯体を合成した(Fig. 1(a))[3]。C8DMS-CuBP および C12DMS-CuBP は、長鎖アルキ

© The Chemical Society of Japan

ル基の導入によりヘリングボーン構造を形成し、基板上で end-on 構造をとることから、有機薄膜トランジスタで 4 cm^2 V^{-1} s^{-1} 以上のホールキャリア移動度を示した。さらに塗布成膜により得られた薄膜は、160 ℃まで加熱しても 1 cm^2 V^{-1} s^{-1} 以上の電荷移動度を示した (Fig. 1(b))。これらの知見は、2 次元拡張 BP の高性能有機半導体としての可能性を示唆しており、有機半導体の多様性につながる重要な知見である。さらに最近非対称に置換基を導入することで、優先的に 2 次元パッキング構造の単結晶を得ることに成功したので合わせて報告する [4]。

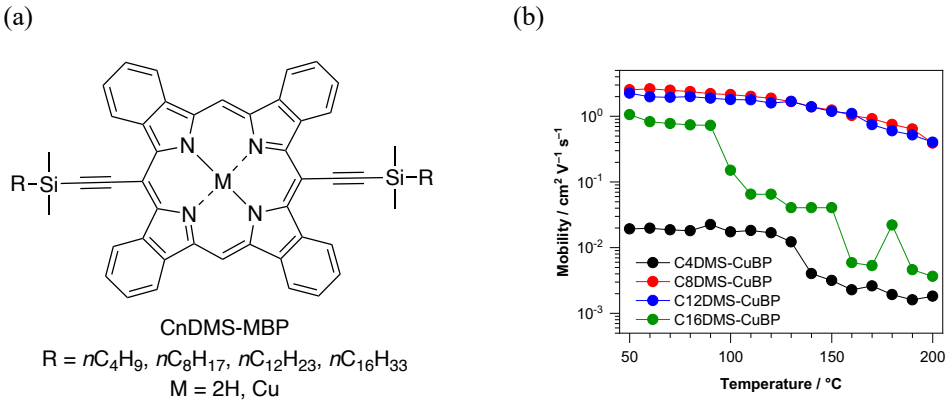


Fig. 1(a) The structure of 5,15-disubstited tetrabenzorporphyrins and (b) field-effect hole mobility of C*n*DMS-CuBP thin films against thermal stress.

1) Engineering thin films of a tetrabenzoporphyrin toward efficient charge-carrier transport: selective formation of a brickwork motif. K. Takahashi, B. Shan, X. Xu, S. Yang, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Aratani, M. Suzuki*, Q. Miao*, H. Yamada*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 8211-8218.
2) Single crystal field-effect transistor of tetrabenzoporphyrin with a one-dimensionally extended columnar packing motif exhibiting efficient charge transport properties. J. Zhu, H. Hayashi*, M. Chen, C. Xiao, K. Matsuo, N. Aratani, L. Zhang, H. Yamada*, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2527.
3) Exploration of alkyl-group effects on the molecular packing of 5,15-disubstituted tetrabenzoporphyrins toward efficient charge-carrier transport. E. Jeong, T. Ito, K. Takahashi, T. Koganezawa, H. Hayashi, N. Aratani, M. Suzuki*, H. Yamada*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 32319-32329.
4) An unsymmetrical 5,15-disubstituted tetrabenzoporphyrin: effect of molecular symmetry on the packing structure and charge transporting property. K. Miyazaki, K. Matsuo, H. Hayashi, M. Yamauchi, N. Aratani, H. Yamada, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 7354-7358

© The Chemical Society of Japan

有機薄膜太陽電池における効率的な電荷生成実現に向けた材料設計

（広大院先進理工）尾坂 格
Materials design for efficient charge generation in organic photovoltaics (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) Itaru Osaka

In recent years, the power conversion efficiency of organic photovoltaics has been significantly improved. However, there still remains some important issues such as the reduction of voltage loss, more specifically the trade-off between voltage loss and photocurrent generation for the further improvement of the efficiency. In this presentation, I will show and discuss design and synthesis of new π-conjugated polymers to realize high photocurrent generation under small voltage loss, i.e., driving force for charge separation.
Keywords：Organic Photovoltaics; π-Conjugated Polymers; Organic Semiconductors; Charge Generation; Voltage loss

近年、材料技術の進歩により、有機薄膜太陽電池（OPV）のエネルギー変換効率は飛躍的に向上している。しかし依然として、電圧損失の改善や、電圧損失と電荷生成のトレードオフ解消という課題は残っている[1)]。シリコンやペロブスカイト太陽電池では、光吸収により速やかに自由電荷が生成されるが、OPV では、光吸収により励起一重項状態を形成後、分子間電荷移動（CT）状態を経由して自由電荷が生成される。励起一重項状態と CT 状態間のエネルギー差（LUMO または HOMO 準位のエネルギー差に相当）は、電圧損失として加わるため、OPV はシリコン太陽電池等に比べて電圧損失が大きい。電圧損失を低減するためには、このエネルギー差を最小化すればよいが、一方でこのエネルギー差は電荷分離のドライビングフォースであるため、電圧損失が小さくなれば電荷生成効率は低下する。そのため、OPV のさらなる高効率化には、電荷分離のドライビングフォースが低いドナー・アクセプター系において、効率的な電荷生成を実現するための材料設計指針を見出すことが重要である。我々のグループではこれまでドナー材料となるπ共役系ポリマーの開発を進めてきた（Figure 1）[2-3)]。本講演では、特にこの課題解決に向けたドナーポリマーの開発について、我々の取り組みを紹介し議論したい。

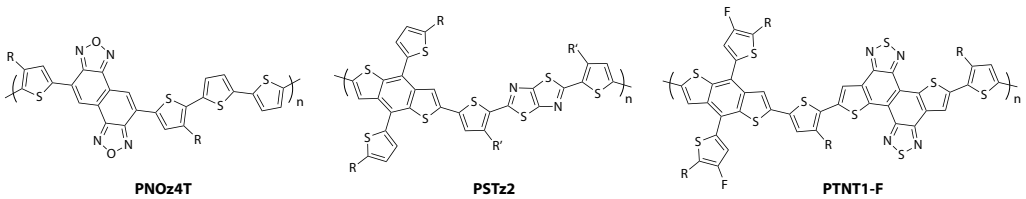


Figure 1. π-Conjugated polymers developed in our group.

1) M. Saito, et al., *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20213–20237. 2) K. Kawashima, et al., *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 10085. 3) M. Saito, *et al.*, *Commun. Mater.* **2023**, *4*, 72.

© The Chemical Society of Japan

電荷キャリアと励起状態の動的挙動：時間分解測定によるアプローチ

（阪大院工 [1]）○佐伯 昭紀 [1]
Dynamics of Charge Carriers and Excited States: An Approach of Time-Resolved Spectroscopy
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Akinori Saeki[1]

A non-fullerene small molecular acceptor (NFA) is a prominent molecule that shows moderate electron mobility and a narrow bandgap complementary to middle-bandgap p-type conjugated polymers, which leads to great improvement in the performance of organic photovoltaic (OPV) cells. However, little is known about the relaxation of charge carriers, which is key to efficient charge transport. Herein, we report simultaneous time-of-flight (TOF) and time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements. In addition to the conventional TOF mobilities, relaxation of the hole and electron mobility was evaluated by TRMC under an external electric field. Interestingly, the slower relaxation of the electrons compared to the holes in PBDB-T:Y6 is in line with the preferred normal device structure.
Keywords :　Organic Solar Cells; Charge Carrier Relaxation; Microwave Conductivity

非フラーレン系低分子アクセプター（NFA）は適度な電子移動度を示し、ミドルバンドギャップの p 型共役高分子と相補的な狭いバンドギャップを有することで有機薄膜太陽電池（OPV）の性能を大きく向上させている。しかし、効率的な電荷輸送の鍵となる電荷キャリアの緩和については不明な点がある。そこで、ベンゾジチオフェン系ポリマー（PBDB-T）:可溶性 C_{70} フラーレン（PCBM）および PBDB-T:NFA(ITIC または Y6)ブレンドをベンチマークとして、飛行時間（TOF）および時間分解マイクロ波伝導度（TRMC）の同時測定を行った [1-4]。従来の TOF 移動度に加えて、外部電場下での正孔および電子移動度の緩和を TRMC で評価した。PBDB-T:ITIC は PBDB-T:PCBM よりもはるかに速い緩和を示したが、PBDB-T:Y6 の緩和はかなり緩やかであった。これは、光吸収の発現から推定されるエネルギー的な乱れと一致する。興味深いことに、PBDB-T:Y6 では正孔に比べて電子の緩和が遅いことは、順構造デバイスで高い性能が得られることと一致している。我々の研究は、ポリマー：NFA ブレンドのエネルギー論的理解を深め、効率的な NFA 特性を実現するための基礎を提供するものである。

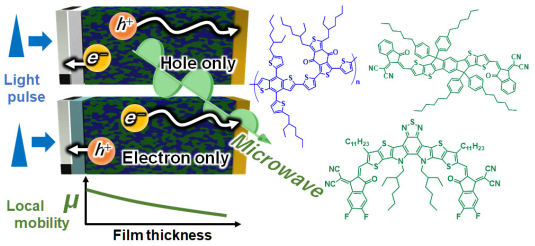


Fig. 1. Graphic abstract of TOF-TRMC.

1) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307. 2) Y. Shimata, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 18351. 3) F. Hamada, A. Saeki, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 3528. 4) S. Li, R. Nishikubo, T. Wada, T. Umeyama, H. Imahori, A. Saeki, *Polym. J.* **2023**, *55*, 463.

© The Chemical Society of Japan

動的エキシトン観察手段としての実時間シミュレーション：有機太陽電池における電荷分離過程を例に

（京大院工[1]・JST さきがけ[2]）◯浦谷 浩輝[1,2]

Real-time simulation as an observation tool for dynamic excitons: a case study on charge separation processs in an organic solar cell ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*PRESTO, JST*) ◯Hiroki Uratani[1,2]

To explore the fundamental science and material functions related to dynamic excitons, we need observation tools that can reveal excited-state ultrafast dynamics in detail. Computational simulation is one of the promising observation tools, because of the capabilities of analyzing and visualizing excited-state dynamics with the spatial resolution of single atom and the temporal resolution of attoseconds. In the presentation, we will introduce an example of real-time simulation that tracked the exciton dissociation process in the donor–acceptor interface of an organic solar cell (OPV).

The target of the present study is the interface between an archetypical donor, P3HT, and an acceptor, $PC_{61}BM$. The structure of interface was generated using molecular dynamics (MD) calculations, and a model structure for the simulation of exciton dissociation was extracted from the obtained interface structure (Fig. 1). The simulation was conducted using non-adiabatic MD method, which can track the propagation of the structure and electronic state simultaneously, because exciton dissociation involves both structural and electronic dynamics. In the simulation, the system was electronically excited by applying an oscillating electric field, and the subsequent electronic and structural dynamics was tracked.

Fig. 2 shows the time trace of charge density distribution obtained from the simulation, where the positive (yellow) and negative (blue) charges are located on the donor and acceptor, respectively, indicating that exciton dissociation progressed. The negative charge on the acceptor was localized at the early stage (100 fs), but dissipated with time over the entire acceptor region. In the presentation, we will discuss the detailed analyses of the simulation results, focusing on the pathway of electron transfer, the role of nuclear motion, and factors that enhance the exciton dissociation, and so forth.

Keywords : Exciton, Dynamics, Organic solar cell, Computational chemistry

動的エキシトンに関する基礎的理解や機能開拓にあたっては、励起状態の超高速ダイナミクスの詳細を捉えられる観察手段が不可欠である。計算機シミュレーションは時空間分解能の制約を受けず、1 原子レベルの空間解像度とアト秒レベルの時間解像度を両立した解析及び可視化が可能であるため、強力な観察手段の一つである。本発表では、有機太陽電池（OPV）のドナー・アクセプター界面におけるエキシトン解離過程を実時間シミュレーションにより追跡した例[1)]を紹介する。

本研究では、典型的なドナーである P3HT 及びアクセプターである $PC_{61}BM$ の界面を対象とした。分子動力学（MD）計算によりドナー・アクセプター界面の構造を再現し、これを切り出すことでシミュレーション用のモデル系を得た（Fig. 1）。エキシトン解離過程は構造だけでなく電子状態の変化を伴う過程であるため、電子状態と構

© The Chemical Society of Japan

造の時間発展を同時に計算する手法である非断熱 MD 法の一種 [2]に基づいてエキシトン解離過程のシミュレーションを行った。シミュレーションにおいては、レーザーパルスを模した振動電場を印加することで系を電子励起し、これに続く電子状態及び構造のダイナミクスを追跡した。

シミュレーションから得られた電荷密度分布の時間変化を Fig. 2 に示す。ドナー側に正電荷（黄）、アクセプター側に負電荷（青）がそれぞれ分布しており、エキシトン解離の進行を見てとれる。また、アクセプター側の負電荷ははじめ（100 fs 時点では）局在しているが、時間とともにアクセプター領域全体に拡散していくことがわかる。当日は、シミュレーション結果の詳しい解析を通し、電子の移動経路、エキシトン解離における原子核の運動の役割、エキシトン解離を促進する要因などを議論する予定である。

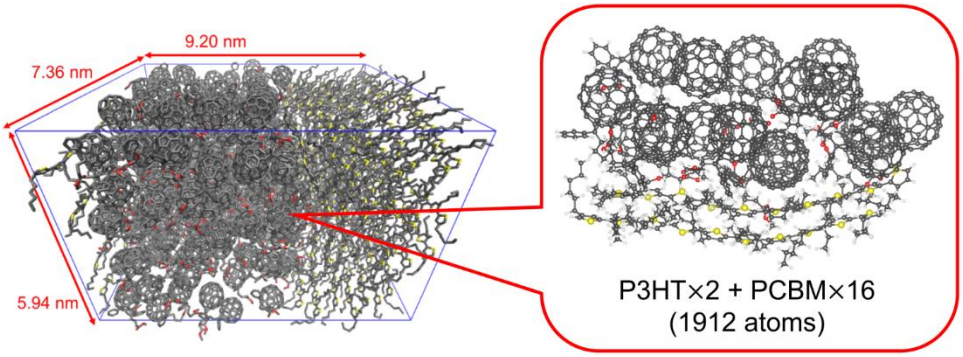


Fig. 1 P3HT/$PC_{61}BM$ interface structure and the extracted model.

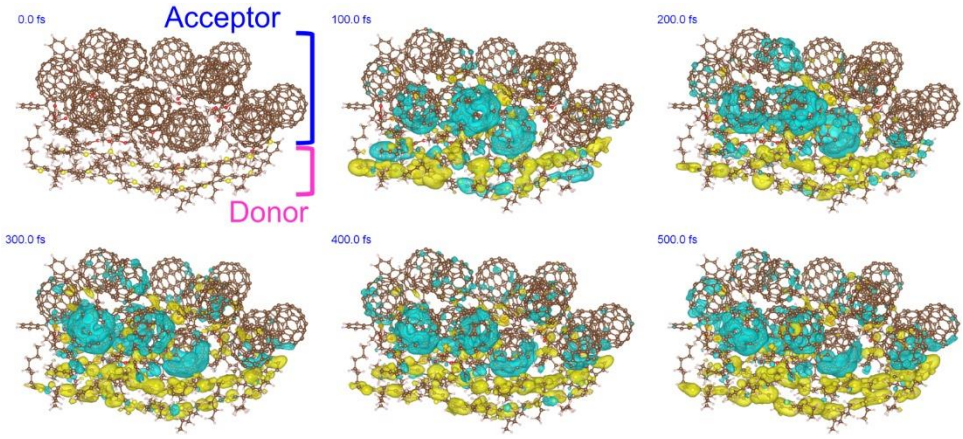


Fig. 2 Snapshots of charge density distributions. Yellow and blue indicate positive and negative charge densities, respectively.

1) H. Uratani and H. Nakai, *J. Phys. Chem.Lett.* **14**, 2292 (2023).
2) H. Uratani and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 7384 (2021).

© The Chemical Society of Japan

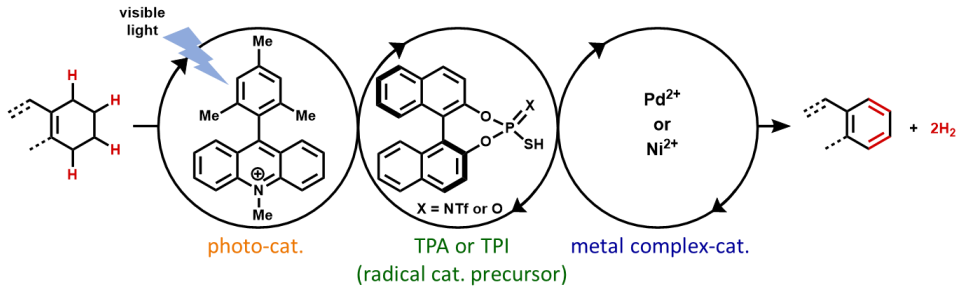
光が駆動する触媒システムの構築と有機合成への応用

（東大院薬 [1]）○金井 求 [1]
Visible light-driven catalyst system for organic synthesis ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*) ○Motomu Kanai[1]

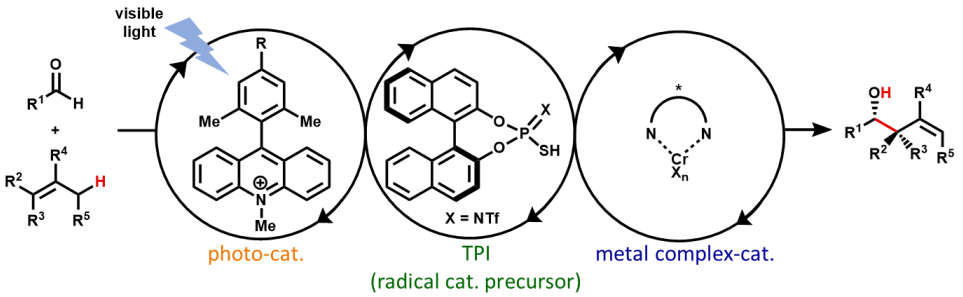
Our research interest includes the methodology development for the catalytic functionalization of simple and abundant hydrocarbons, producing value-added synthetic intermediates. The homolytic cleavage of a C–H bond by radical catalysis is feasible to initiate the overall catalytic cycle. We found that a thiyl radical derived from TPA or TPI is useful for the cleavage of C–H bonds with the bond dissociation energies of ca. 80–90 kcal/mol. Such C–H bonds include allylic, benzylic, α-hydroxy, and formyl C–H bonds. The binaphthyl core of TPA and TPI, acting as a redox tag, is essential for the radical catalysis. I will present catalytic acceptorless dehydrogenation and allylation of aldehydes through the cleavage of C–H bonds of hydrocarbons.
Keywords : Catalysis; Hydrocarbon; C–H bond; Acceptorless dehydrogenation; Allylation

我々は、入手容易な炭化水素を触媒的に官能基化し、付加価値の高い合成中間体を与える方法論の開発に取り組んでいる。その過程で、TPA または TPI から誘導されるチイラジカルが、80－90 kcal/mol 程度の結合解離エネルギーを持つアリル位、ベンジル位、水酸基α位、ホルミル基等の C－H 結合の開裂に有用であることを見出している。TPA と TPI のビナフチルコアは酸化還元タグとして働き、ラジカル触媒作用に不可欠である。本講演では、炭化水素の C－H 結合の切断を介した触媒的脱水素化反応とアルデヒドのアリル化反応について議論する。

1. Catalytic acceptorless dehydrogenation of hydrocarbons



2. Catalytic addition of hydrocarbon alkenes to aldehydes



© The Chemical Society of Japan

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 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]、冨田 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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

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]*Facultyof 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 separatory, 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。

© The Chemical Society of Japan

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]・冨田峻介[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 Tomita[1]

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.

© The Chemical Society of Japan

腸内環境から考えるデジタルヘルスケアの現状と未来

（医薬健栄研[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 Kunisawa[1]

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）

© The Chemical Society of Japan

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; Biomanufactruing

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が、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、ヒトの健康と関るよ微生物たち(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。

© The Chemical Society of Japan

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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 MOEMPFSA（$MOEMP^+$: 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

© The Chemical Society of Japan

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].

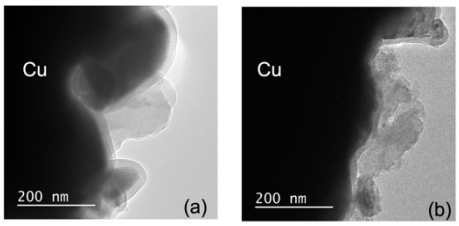


Fig. 1. TEM images of the SEI on a Cu TEM grid prepared by immersion in (a) *x*LiFSA-BMPFSA and (b) *x*LiFSA-MOEMPFSA at *x* = 1.0 in contact with Li foil for 24 h.

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，MOEMPCl 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.

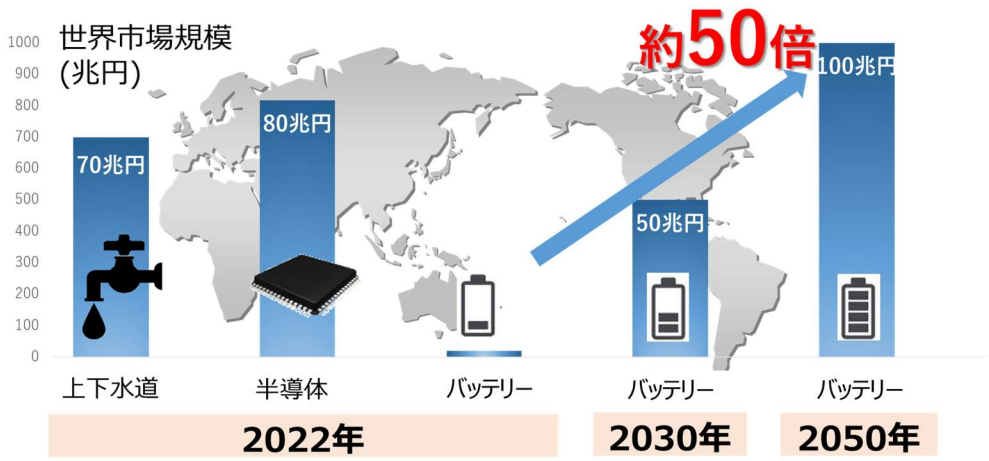
© The Chemical Society of Japan

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。





© The Chemical Society of Japan

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).

© The Chemical Society of Japan

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 track, 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).

© The Chemical Society of Japan

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

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・スペーサー・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。

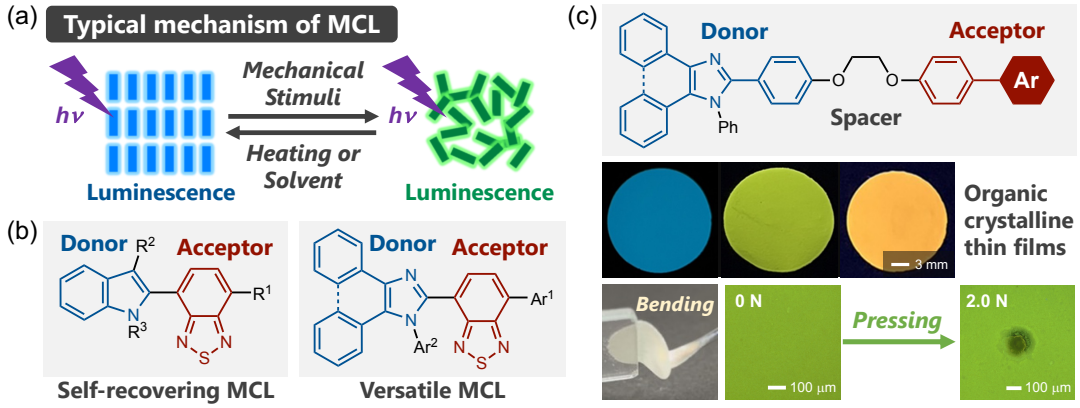


Fig. 1 (a) Typical mechanism of MCL. (b) Donor–acceptor-type MCL compounds. (c) Stress sensing by luminescent organic crystalline thin films.

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.

© The Chemical Society of Japan

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、光線の方向に直径約 5 μm で間隔が約 10 μm 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て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

© The Chemical Society of Japan

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

© The Chemical Society of Japan

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

([1]*KONICA MINOLTA, INC.*)
○Shoichi Yamamoto[1]

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 (VO_2(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 calculations[1)], electromagnetic optical calculations[2)], 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, VO_2(M) nanoparticles were obtained by a continuous hydrothermal flow synthesis (CHFS) method[3)]. 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 seconds[4)]. The method also allows precise control of particle size (< 30nm) and confirmed the formation of mixed crystals through chemical doping.

VO_2(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（VO_2(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

© The Chemical Society of Japan

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、VO_2(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、VO_2(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 VO_2(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、スマートウィ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

© The Chemical Society of Japan

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]。

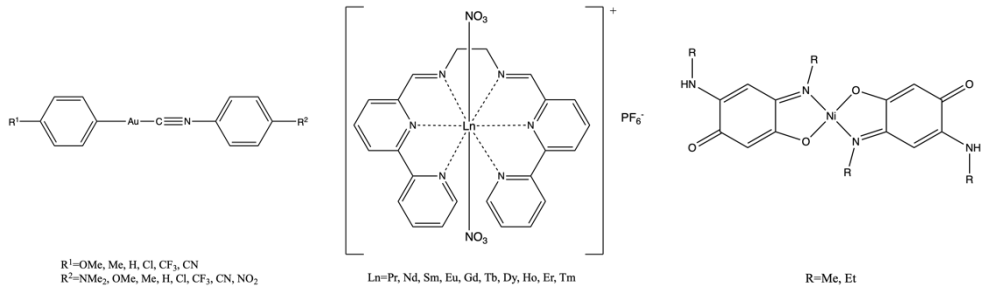


Figure 1: 金イソシアニド錯体（左）、ランタニド錯体（中央）、ニッケル−キノノイド錯体（右）の構造式

○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ニル分子（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。

© The Chemical Society of Japan

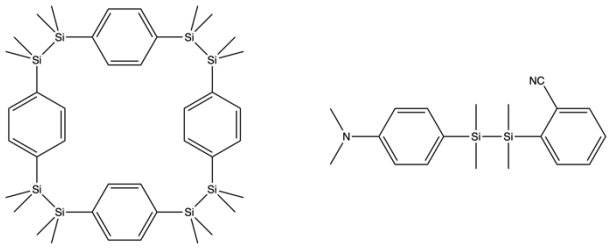


Figure 2: 環状ジシラニル化合物（左）およびジシラン分子（右）

◯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。

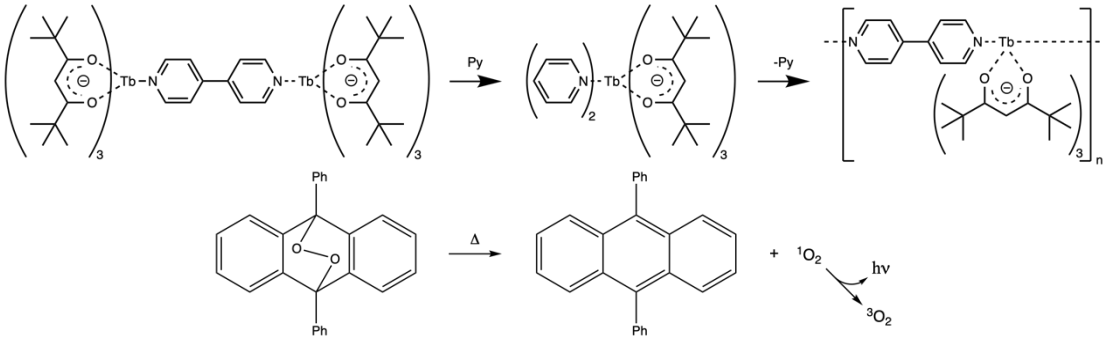


Figure 3: テルビウム錯体のポリマー化（上段）と 9,10-ジフェニルアントラセンペルオキシドの化学発光反応（下段）

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. Matsuhashi, 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.

© The Chemical Society of Japan

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

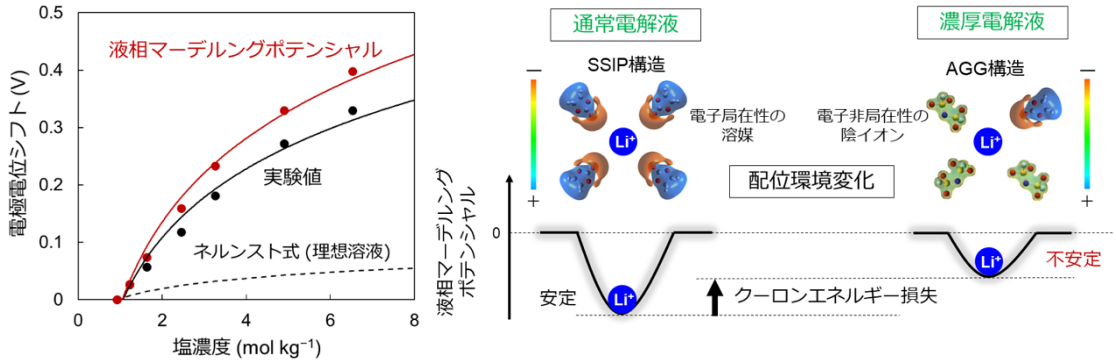
© 2024 公益社団法人日本化学会

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 available[3)].
Keywords : Electrode Potential; Liquid Madelung Potentail; 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「液相マーデ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)]。



液相マーデルングポテンシャルによるリチウム電極電位シフトの定量解釈と
電位アップシフトのメカニズムを表す模式図

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デ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

© The Chemical Society of Japan

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

© The Chemical Society of Japan

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、[抵抗] $\propto$ ρL/A は極めて小さくなる。これにより、例え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、粉砕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.

© The Chemical Society of Japan

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イ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

© The Chemical Society of Japan

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。

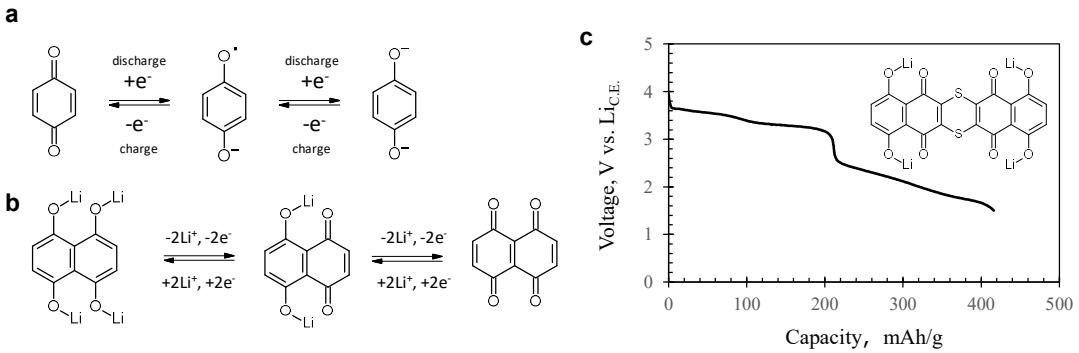


Figure 1: Charge/discharge reactions of (a) 1,4-benzoquinone and (b) naphthazarin Li salt, along with (c) an initial discharge curve of a naphthazarin dimer.

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、^{1}H-NMR、IR、UV-Vis 等の分光法に加え、^{7}Li-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。

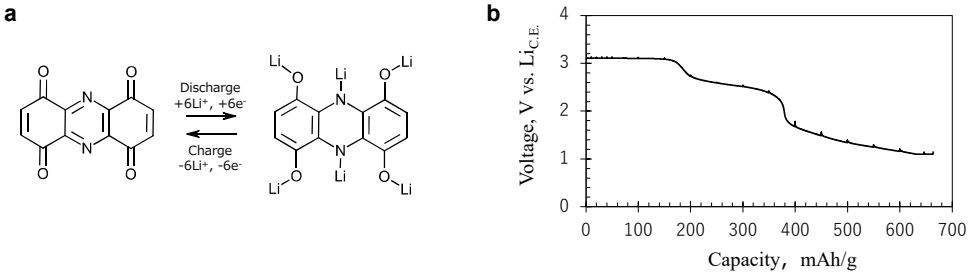


Figure 2: (a) Charge/discharge reaction of phenazine-1,4,6,9-tetrone and (b) its initial discharge curve.

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.

© The Chemical Society of Japan

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 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、大簱 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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

希土類元素を利用した新規光機能性材料の開発

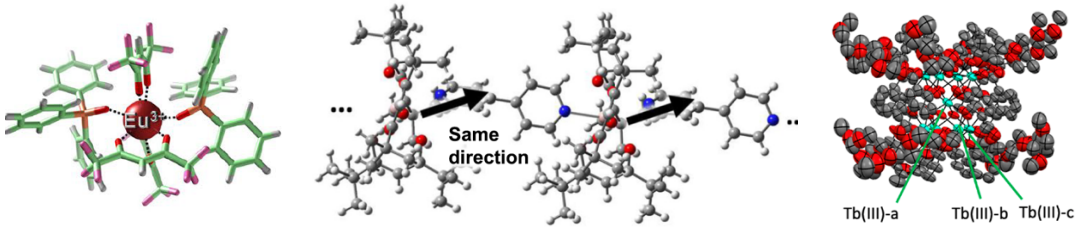
（北大院工，北大 WPI-ICReDD）○長谷川　靖哉

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- 4 f 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.

© The Chemical Society of Japan

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 ([1]*Center for Data Science, Waseda Univresity*) ○Takuya Taniguchi[1]

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

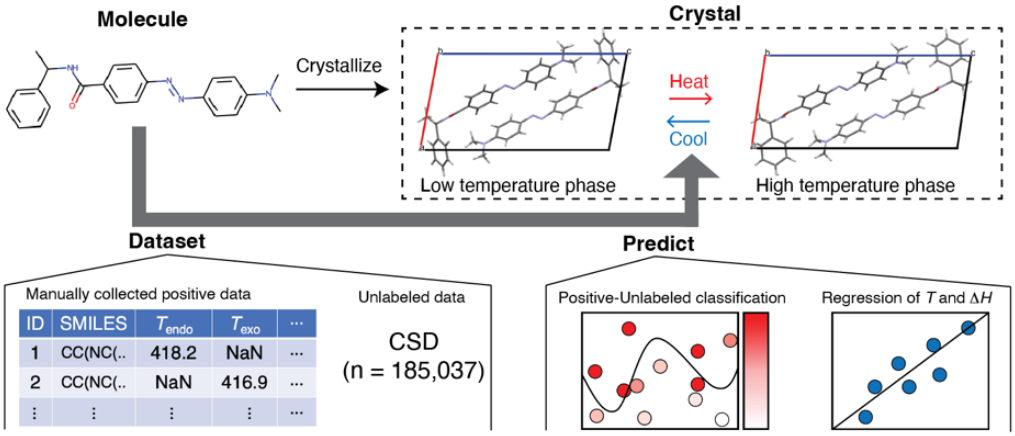


図 1. 機械学習による構造相転移の予測

© The Chemical Society of Japan

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。

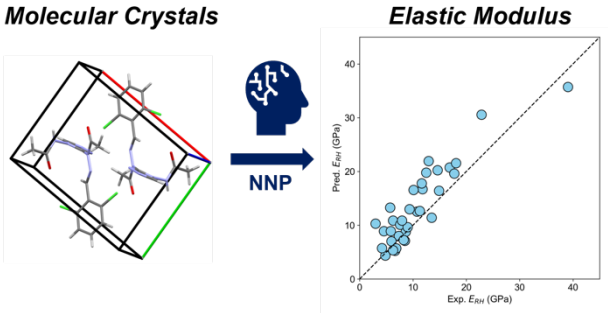


図 2. ニューラルネットワークポテンシャルによる分子結晶の弾性率予測

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.

© The Chemical Society of Japan

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

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 imaging[1]. 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 movies[2].
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).

© The Chemical Society of Japan

"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 $[(CS_2)_2]^{+\cdot}$, and (2) collision-induced fission of the oblate superatomic core in $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$.
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$[(CS_2)_2]^{+\cdot}$（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$[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$（図 1b）が有する偏平超原子コアの衝突誘起開裂[2]

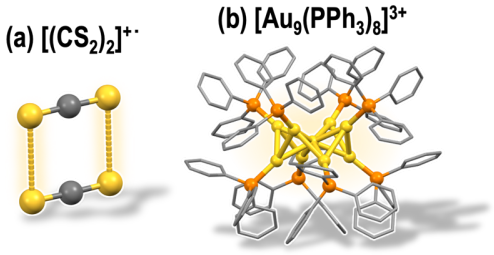


Fig. 1 Target cluster ions in this study. (a) $[(CS_2)_2]^{+\cdot}$ and (b) $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$.

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

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

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]

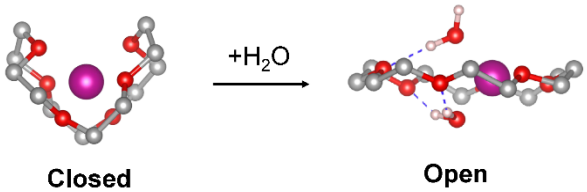
Cooperative hydration effect on ion recognition probed by cryogenic ion spectroscopy

([1]*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Keisuke Hirata[1]

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.

© The Chemical Society of Japan

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 WaTUS[1]）○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 H_2O 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 (SiO_2), 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 silica[2] as well as Al-doped silica[3], 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 weaken 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 SiO_2 and Al_2O_3. 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-coordicated Al at Si/ Al domain boundaries.

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

© The Chemical Society of Japan

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 × 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< 3000cm^{-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。

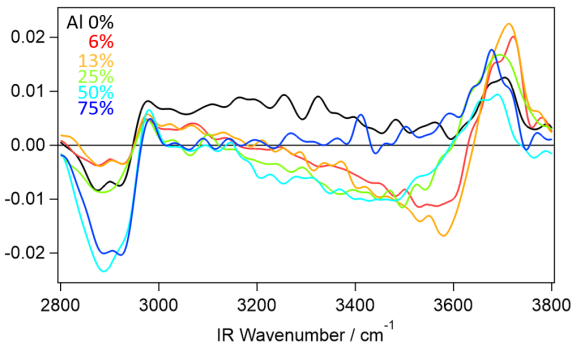


Figure 1. HD-VSFG spectra of adsorbed water on undoped and Al-doped SiO_2.

[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.

© The Chemical Society of Japan

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、

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

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

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

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

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

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

© The Chemical Society of Japan

は、$\alpha = 50\ \mathrm{cm}^{-1}$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-NH_2 , 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).

© The Chemical Society of Japan

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 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

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、低次元マテリアル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、低次元マテリアルの合成、集積、物性、デバイスに関わる第一線研究者を招き、低次元マテリアル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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

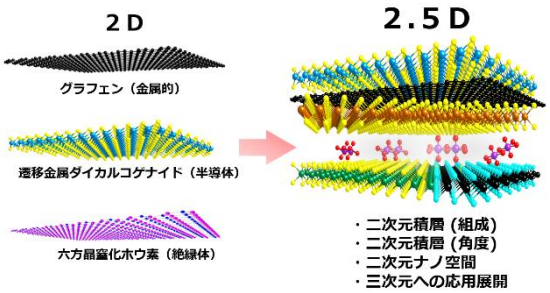
２．５次元物質が拓く新たな学術と先端応用

（九大ｸﾞﾛｰﾊﾞﾙｲﾉﾍﾞｰｼｮﾝｾﾝﾀｰ・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.

© The Chemical Society of Japan

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 Takahashi[1], Takuro Hosomi[1], Wataru Tanaka[1], Jiangyang Liu [1]

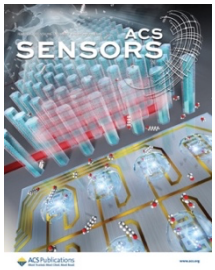
Low dimensional materials have proven their unique and useful properties and functionalities for various device applications. One of interesting features in such low dimensional materials is the significant amplification of interactive events with surrounding molecules on surfaces due to the high surface/volume ratio. Here, I report robust artifitial 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

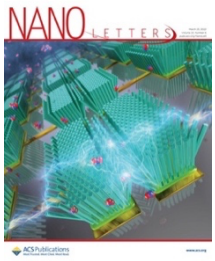
本シンポジウムの趣旨でもあるように、低次元ナノマテリアルならではの様々な機能を特徴的なナノデバイスや素子へと発展・展開することは興味深い研究テーマである。低次元ナノマテリアルならではの特徴として、その高い比表面積を介してナノ構造表面における周辺分子群との相互作用が電流やその他の物性値として容易に抽出・検出可能であることが挙げられる。人工嗅覚システムへの低次元ナノマテリアルの展開はその際たる例であり、現在世界で熾烈な研究開発競争が繰り広げられている。生物の嗅覚システム（嗅覚受容体）は極めて洗練されており、幅広い濃度範囲で類似の構造異性体を持つ様々な匂い分子群を識別しているが、その材料脆弱性のため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

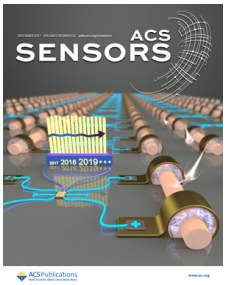
© The Chemical Society of Japan

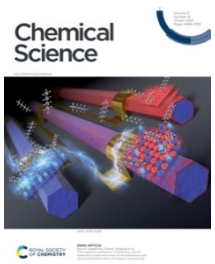
かの研究例を示しながら紹介する。

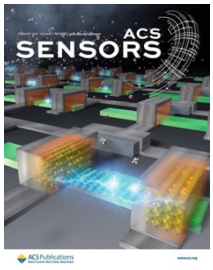
1) Nanoscale Thermal Management of Single SnO_2 Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor, ***ACS Sensors***, 1, 997 (2016).
2) Rational Method to Monitor Molecular Transformations on Metal Oxide Nanowire Surfaces, ***Nano Letters*** 19, 2443 (2019).
3) Thermally Robust and Strongly Oxidizing Surface of WO_3 Hydrate Nanowires for Electrical Aldehyde Sensing with Long-Term Stability, ***Journal of Materials Chemistry A***, 9, 5815 (2021).
4) Impact of Surface Cu^{2+} of ZnO/$(Cu_{1-x}Znx)O$ 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 SnO_2 Nanofilm Channel Geometry on a 1024 Crossbar Chemical Sensor Array, ***ACS Sensors,*** 7, 460 (2022).











© The Chemical Society of Japan

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 Nishino[1]

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．

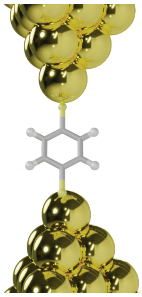


Fig. 1. Schematic of a single-molecule junction.

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.

© The Chemical Society of Japan

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

([1]*IMaSS, Nagoya University*) ○Minoru Osada[1]

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ーラメイド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.

© The Chemical Society of Japan

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 琢麿、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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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
([1]Tokyo Institute of Technology, [2]Tohoku University)
Kan Hatakeyama[1], Hiroki Ishikawa[1], Shinya Takaishi[2], Yuta Nabae[1], Teruaki Hayakawa[1]

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・

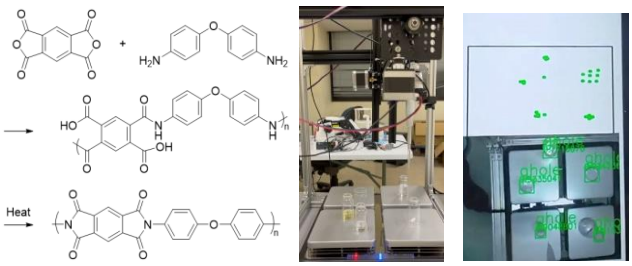
© The Chemical Society of Japan

金銭的コスト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**.

© The Chemical Society of Japan

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）〇緒明 佑哉
Exploration and Enhanced Performances of Functional Organic Materials by Small-Data-Driven Materials Informatics (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) 〇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 spars 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場合が多いこと、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。

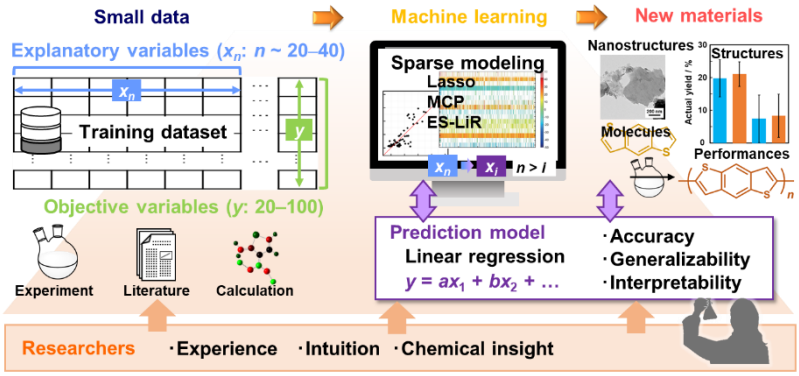


Fig. 1. Schematic illustration of our materials informatics combining machine learning and chemical insight for small data.[1)]

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

© The Chemical Society of Japan

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]。

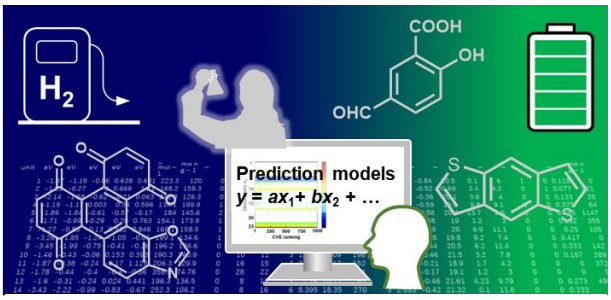


Fig. 2. Exploration of new anode active materials and metal-free electrocatalysts using SpM-S.[7,8,11]

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.

© The Chemical Society of Japan

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 Hayashi[1]

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 10^5 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 Tg 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.

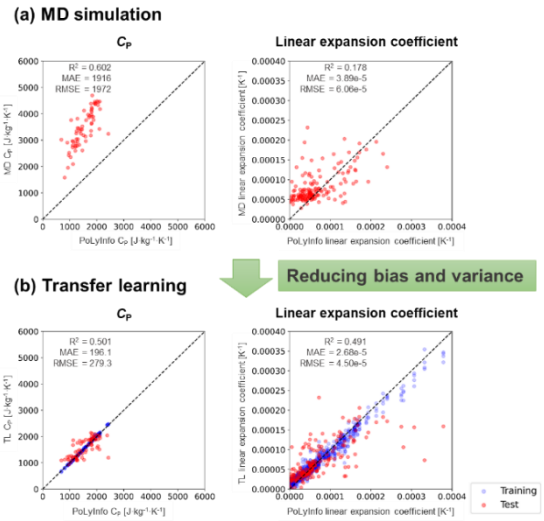


Figure 1. Calibration of MD calculated values by the transfer learning.

© The Chemical Society of Japan

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.

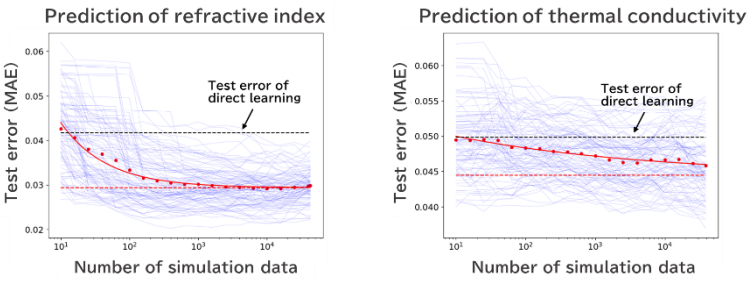


Figure 2. Scaling law of transfer learning using simulation data.

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

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リング則を観測した。このスケーリング則は、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、高屈折率と高アッベ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

© The Chemical Society of Japan

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 [1]
Development of OLED materials with Inverted Singlet and Triplet Excited States ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Naoya Aizawa[1]

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）。

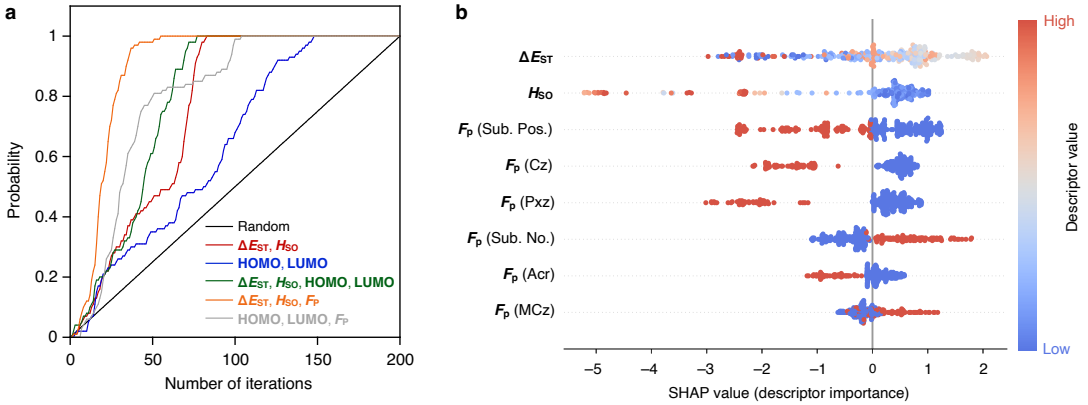


図 1. **a**, 様々な特徴量を用いたベイズ最適化の結果（縦軸：最大の k_{RISC} を見出す確率、横軸：計算更新回数）**b**, SHAP (SHapley Additive exPlanations)による特徴量解析

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

© The Chemical Society of Japan

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]・KISTEC[2]) ◯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.

© The Chemical Society of Japan

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―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―

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―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―

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 Liu[1] (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 Dong[1] (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 Lu[1], Nathan Davison[1] (1. Newcastle University)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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 Liu[1]
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 ketenyl 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.

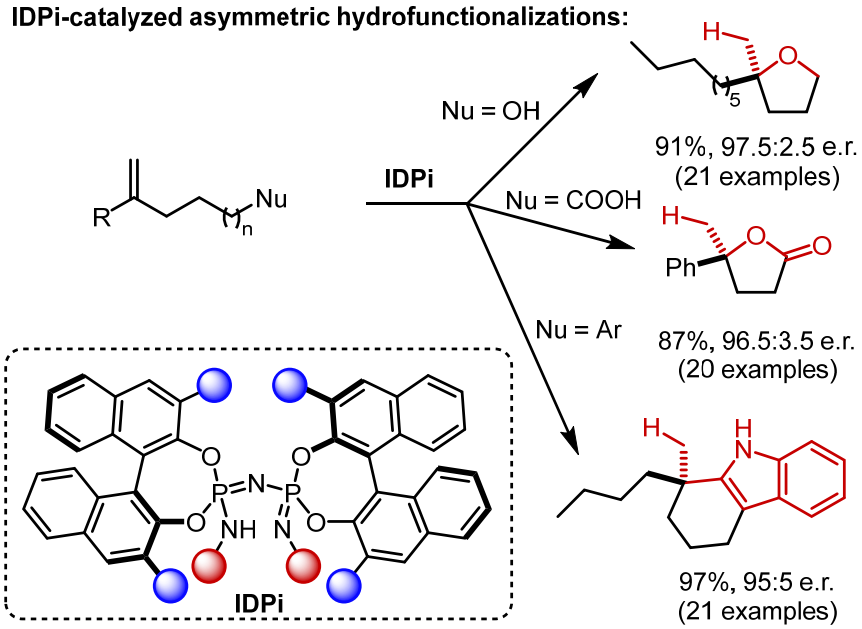
1) Hu, C.; Wang, X.-F.; Wei, R.; Hu, C.; Ruiz, D. A.; Chang, X.-Y.; Liu, L. L., *Chem* **2022**, 8, 2278-2289. 2) Wei, R.; Wang, X.-F.; Hu, C.; Liu, L. L., *Nat. Synth.* **2023**, 2, 357-363. 3) Wei, R.; Wang, X.-F.; Ruiz, D. A.; Liu, L. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202219211. 4) Wang, 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

© The Chemical Society of Japan

Organocatalytic Asymmetric Hydrofunctionalizations

([1]*Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD), Hokkaido University*)
○Nobuya Tsuji[1]
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]



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.

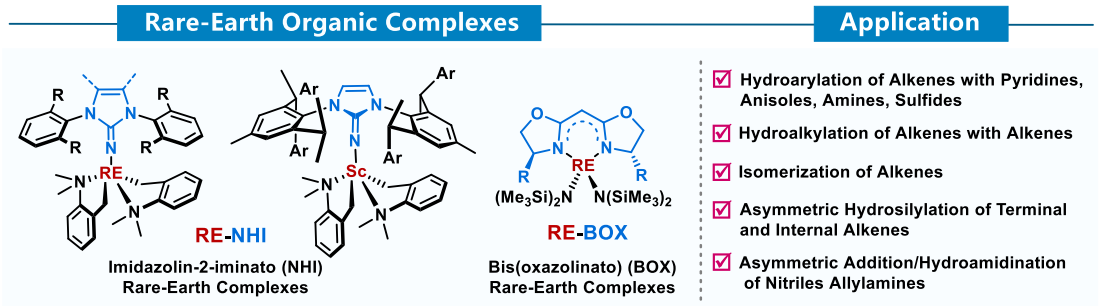
© The Chemical Society of Japan

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/hydroamidination 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.

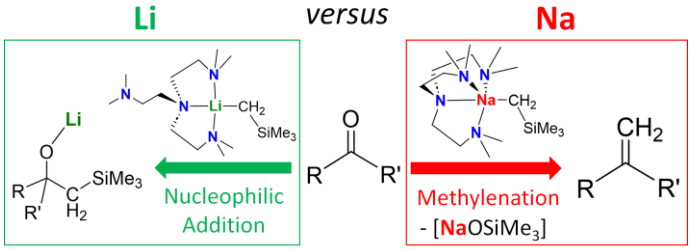
© The Chemical Society of Japan

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

([1]*Chemistry - School of Natural and Environmental Sciences, Newcastle University, UK.*)
○Erli Lu,[1] Nathan Davison,[1]
Keywords: Alkali Metal; Organosodium; Olefination; Electride; Reduction

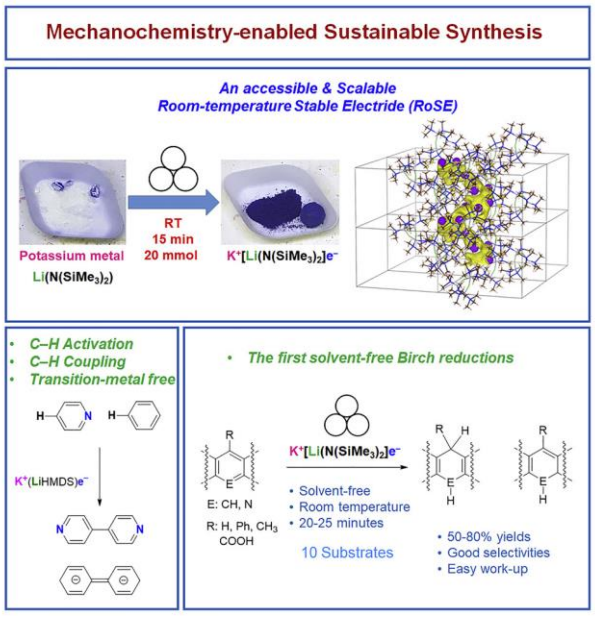
Despite their long history, ubiquitous natural presence (e.g., NaCl) and widespread applications in synthetic chemistry (e.g., ^{n}BuLi), our understanding of alkali metal chemistry is far from well-developed. Herein, we are reporting new frontiers in this field:

(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-NH_3(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.

© The Chemical Society of Japan

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、嶌越 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 CO_2 Reduction Using Mononuclear Metal Complexes as Self-photosensitized Catalysts

○Jieun Jung[1] (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]

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

○Sareeya Bureekaew[1]、Ladawan Pukdeejorhor[1]、Kanyaporn Adpakpang[1]、Yollada Inchongkol[1]、Taya Saothayanun[1] (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

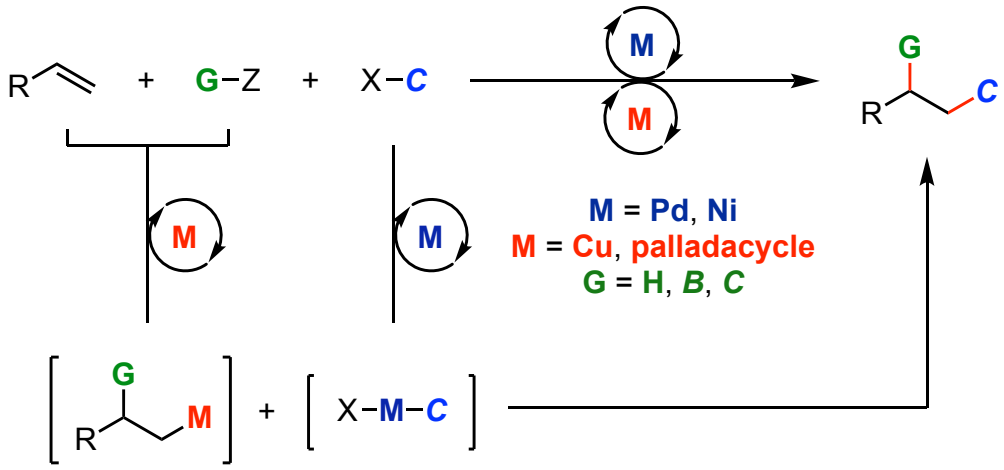
© 2024 公益社団法人日本化学会

Organic Synthesis by Cooperative Metal Catalysis

(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kazuhiko Semba
Keywords: *Cooperative Catalysis*, *Transition-Metal Catalyst, Synthetic Organic Chemistry*

Csp^3-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 Csp^3-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 O_2, 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.

© The Chemical Society of Japan

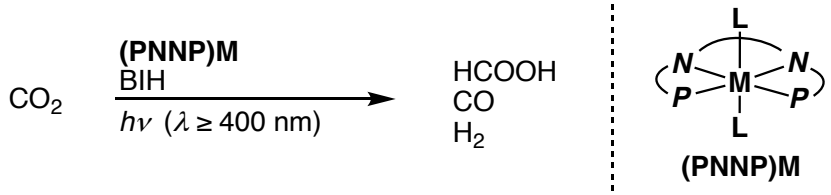
Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mononuclear Metal Complexes as Self-photosensitized Catalysts

([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Jieun Jung[1]

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

Photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO_2) is recognized as an important research area owing to problems related to the depletion of fossil fuels and environmental problems. Typical examples of CO_2 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 CO_2 reduction. The (PNNP)Ir and (PNNP)Ru complexes[1,2] are able to reduce CO_2 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 CO_2 reduction that allows the use of a broader range of visible light. CO_2 photoreduction proceeded under irradiation with blue (λ_0 = 405 nm), green (λ_0 = 525 nm), or red (λ_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.

© The Chemical Society of Japan

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 ($2H_2O + 4h\nu \rightarrow 2H_2 + O_2$) 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 $[Ru^*(bpy)_3]^{2+}$, 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 $[Ru^*(bpy)_3]^{2+}$ [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 $[Ru^*(bpy)_3]^{2+}$ under highly alkaline conditions.

A large amount of H_2 (turnover number = 40000 at pH = 12.8) evolved when using a $[Ru(bpy)_3]^{2+}$/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.

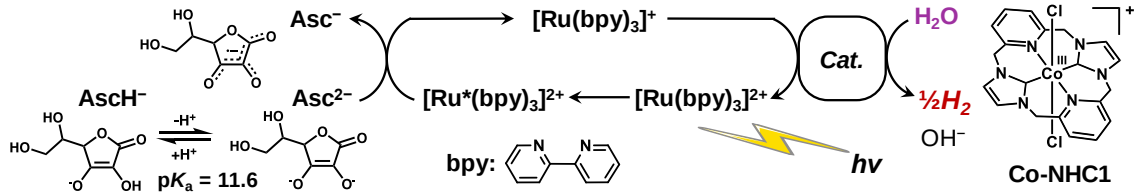


Figure 1. Photochemical hydrogen evolution from alkaline water.

[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.

© The Chemical Society of Japan

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]

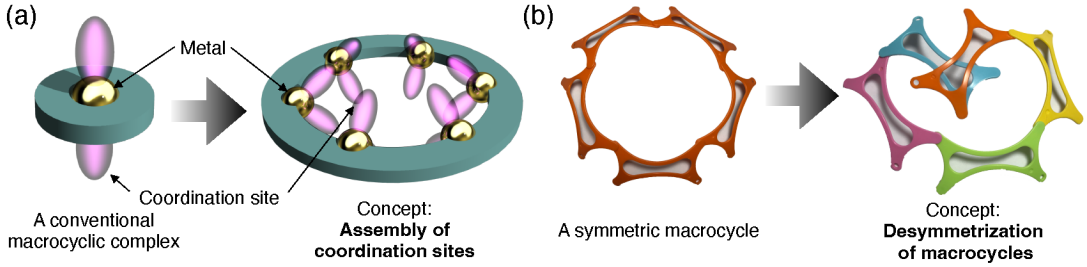


Figure 1. (a) Assembly of coordination sites. (b) Desymmetrization of macrocycles.

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 $[\mathbf{1}Pd_6L_6](OTf)_6$ (L: exchangeable ligand) has six inward coordination sites. Because of the planarity of one monomeric [Pd(pap)L] unit, $[\mathbf{1}Pd_6L_6](OTf)_6$ 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**).

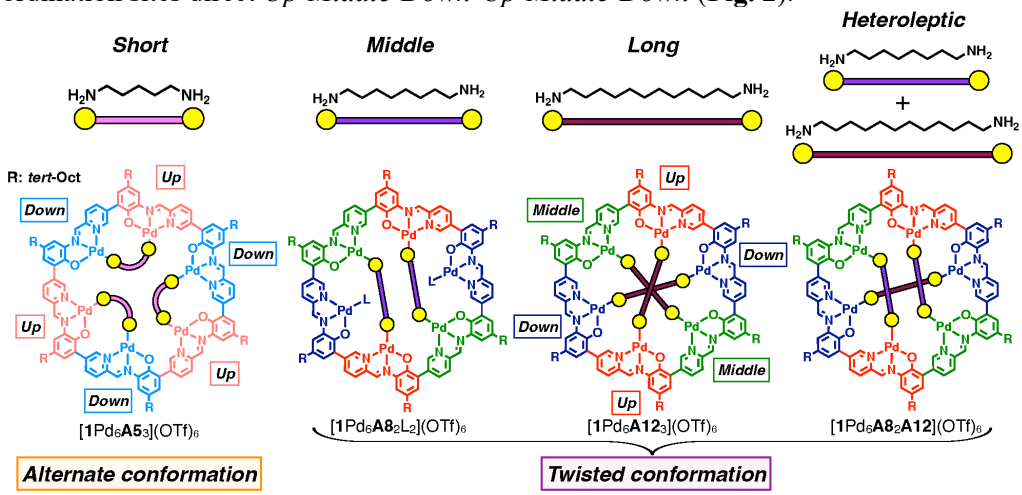


Figure 2. Site-selective ligand bridging of $[\mathbf{1}Pd_6L_6](OTf)_6$ and its conformational regulation.

© The Chemical Society of Japan

It was found that α,ω-diaminoalkanes $H_2N(CH_2)_nNH_2$ (**A*n***) bridged the inner coordination sites of [**1**Pd_6L_6](OTf)$_6$ in different binding modes according to the number of methylene groups (*n*). **A4**–**A7** linked adjacent pap units to form [**1**Pd_6**A*n***$_3$](OTf)$_6$ (*n* = 4–7) with *Alternate* conformation. **A8** connected 2 next pap units to yield [**1**Pd_6**A8**$_2L_2$](OTf)$_6$ with *Twisted* conformation. **A12** connected diagonal Pd centers to result in [**1**Pd_6**A12**$_3$](OTf)$_6$, again with *Twisted* conformation. Furthermore, in the case of **A8**:**A12** = 2:1, heteroleptic bridging was achieved to give [**1**Pd_6**A8**$_2$**A12**](OTf)$_6$ (**Fig. 2**).

Pyridylbenzoxazole (pbo) trimer and its unsymmetric conversion[3)]

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**).

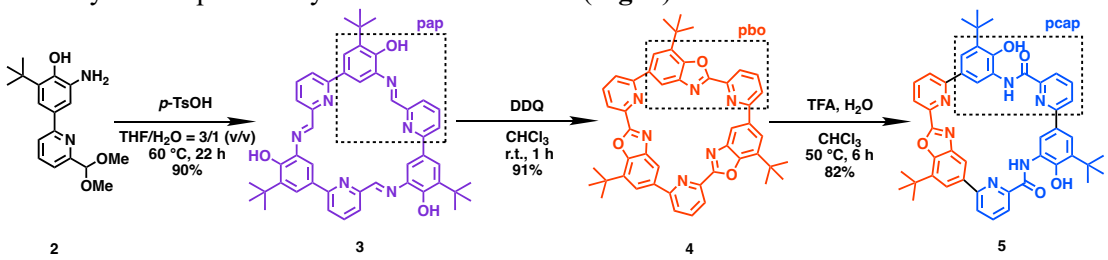


Figure 3. Synthesis of pcap-pbo mixed macrocycle **5** utilizing dynamic covalent bond

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**).

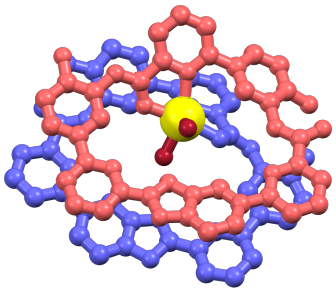


Figure 4. Structure of [**5**$_2$Zn(H$_2$O)$_2$]$^{2+}$ determined by X-ray crystallography

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.

© The Chemical Society of Japan

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

([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University*)
○Satoshi Muratsugu[1]

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 $Cr_{0.19}Rh_{0.06}CeO_z$), 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 $Cr_{0.19}Rh_{0.06}CeO_z$ 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 $Cr_{0.19}Rh_{0.06}CeO_z$ (denoted as *r*-$Cr_{0.19}Rh_{0.06}CeO_z$) 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.

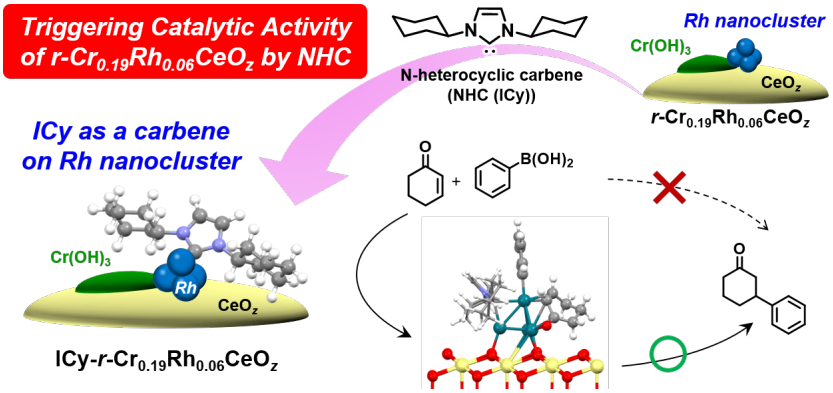


Figure 1. A schematic image of the attachment of a NHC ligand on *r*-$Cr_{0.19}Rh_{0.06}CeO_z$ and the emergence of catalytic 1,4-arylation.[2]

© The Chemical Society of Japan

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—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—

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—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—

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ブロモ環化反応

○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 Li[1] (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 Xu[1] (1. Southern University of Science and Technology, China)

15:30 ~ 15:40
閉会挨拶

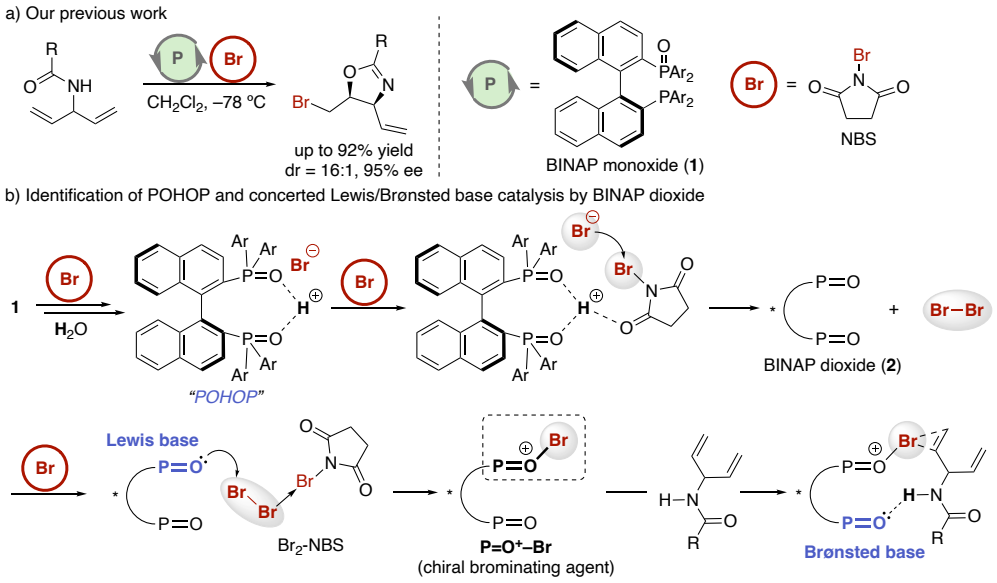
© 2024 公益社団法人日本化学会

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

(1. *School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*) ○Kenji Yamashita[1]
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 (Br_2) simultaneously. While the resulting Br_2 is activated by NBS through halogen bonding interaction to form a more reactive brominating reagent (Br_2-NBS),[2] **2** serves as a bifunctional catalyst, acting as both a Lewis base that reacts with Br_2-NBS to form a chiral brominating agent (**P=O$^+$–Br**), and also as a Brønsted base for activating the substrate.[3]

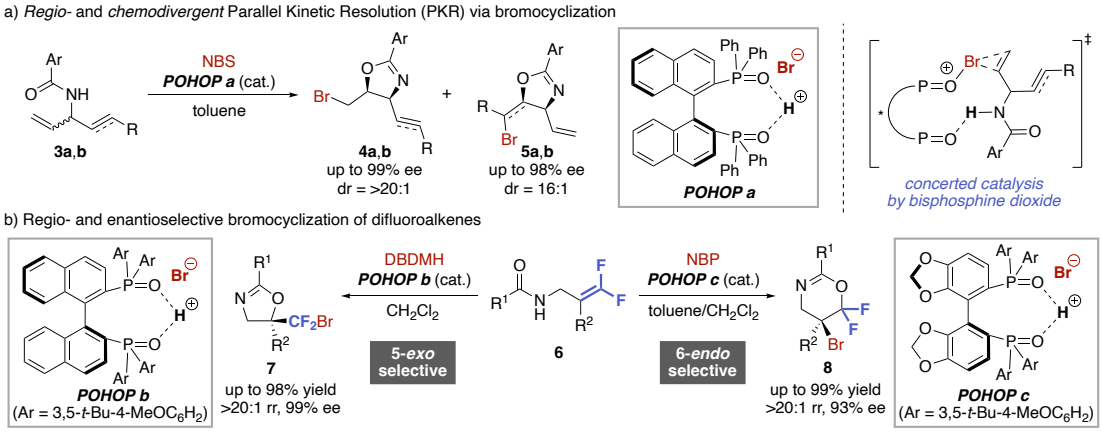
Scheme 1. Bifunctional Catalysis of Chiral Bisphosphine Oxide



© The Chemical Society of Japan

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 **P=O$^+$–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



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.

© The Chemical Society of Japan

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 Li[1]

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

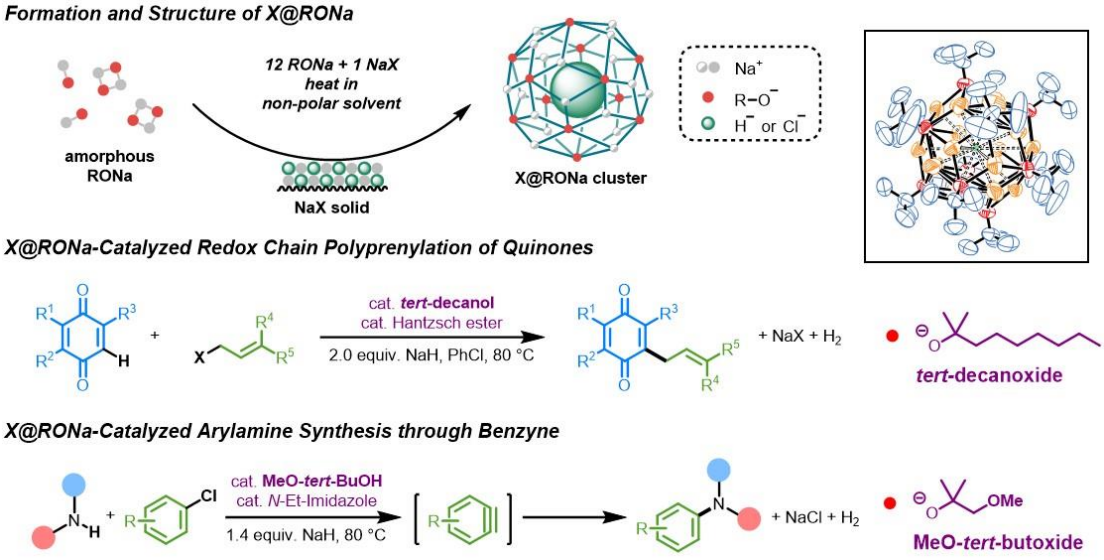
Sodium salts are able to aggregate into various types of polymeric or molecular substances depending on anions. We discovered that sodium *tert*-butoxide formed thermodynamically favored dodecameric anion-encapsulating molecular clusters $(NaO\textit{t}\text{-Bu})_{12}NaX$, or X@*t*-BuONa, where X is the encapsulated anion. The synthesis could be as simple as heating NaO*t*-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.

© The Chemical Society of Japan



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

© The Chemical Society of Japan

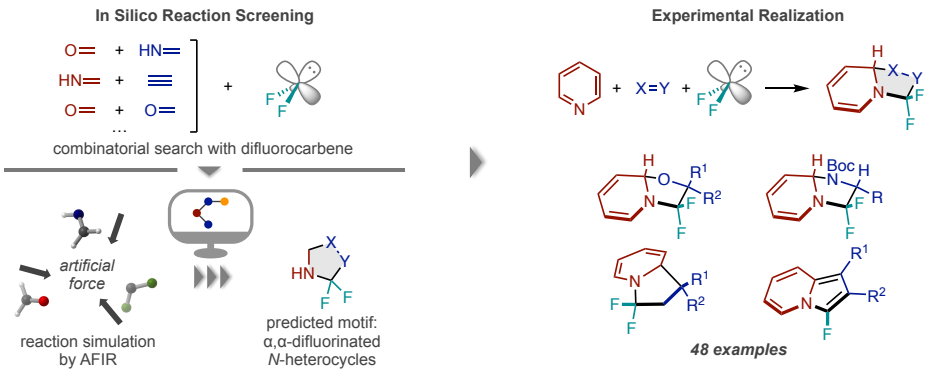
Computation-based Strategy for the Development of Fluoroalkylation Reactions with Difluorocarbene

(*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.

© The Chemical Society of Japan

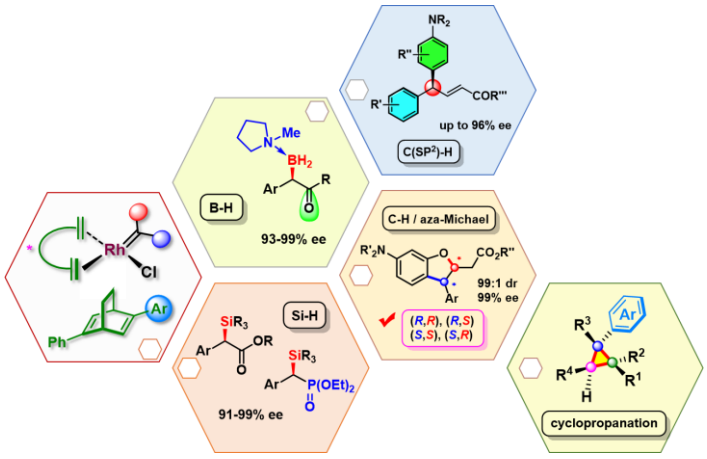
Asymmetric Carbene-Transfer Reactions Catalyzed by Low Coordination State Rhodium(I)

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)/C_1-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(sp^3)-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.

© The Chemical Society of Japan

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 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 Wu[1] (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 Liu[1] (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

© 2024 公益社団法人日本化学会

○Quan Chen[1] (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

© 2024 公益社団法人日本化学会

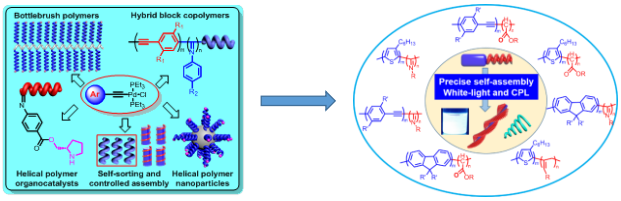
One-handed Helical Polymers: From Controlled Synthesis to Chiral Functions

(*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., *a*-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.

© The Chemical Society of Japan

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

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*JST 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 analogues[10] using acid-promoted intramolecular alkyne benzannulations[11] 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.

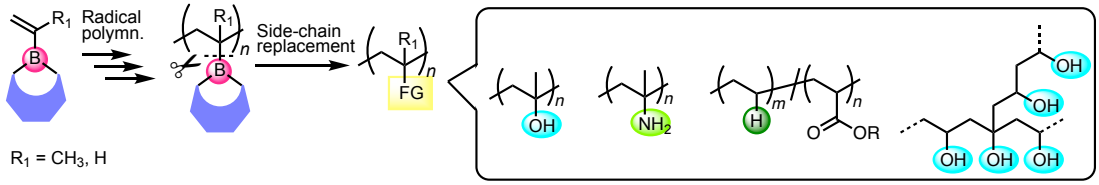
1) J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503. 2) Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 14101. 3) T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4696. 4) W. Zheng, T. 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.

© The Chemical Society of Japan

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.

© The Chemical Society of Japan

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.

© The Chemical Society of Japan

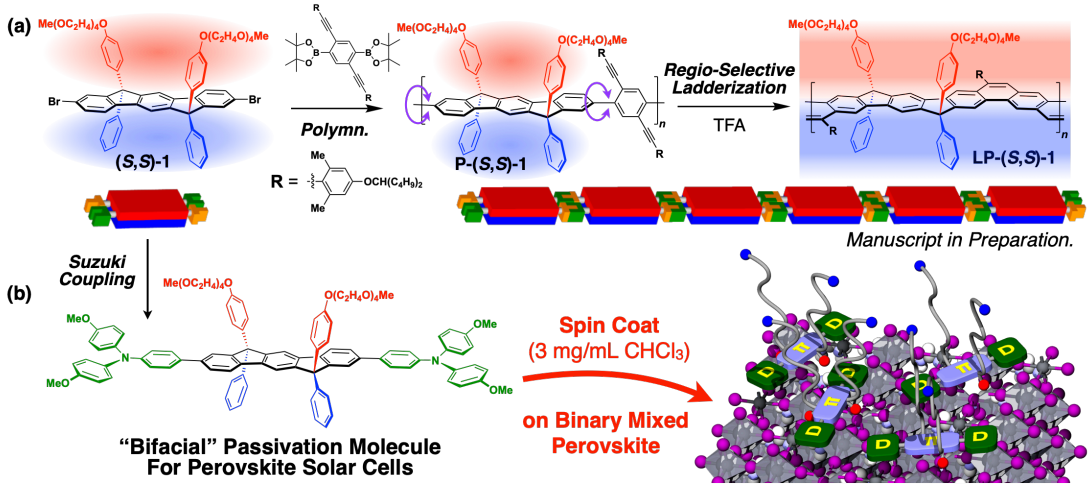
Bifacial Polymers: From Concept to Synthesis, Property and Applications

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [2]*JST-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 trifuluoroacetic 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.

© The Chemical Society of Japan

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

([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Masanori Nagao[1]

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 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.

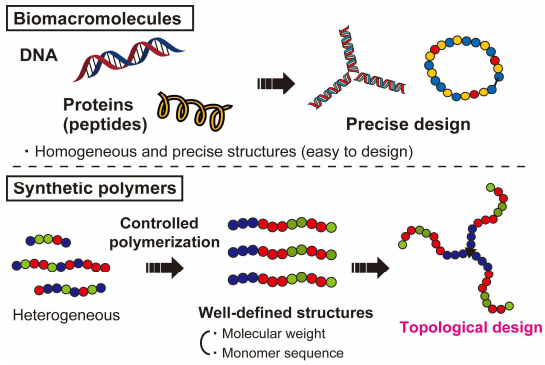


Figure 1. Comparison of biomacromolecules and synthetic polymers.

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

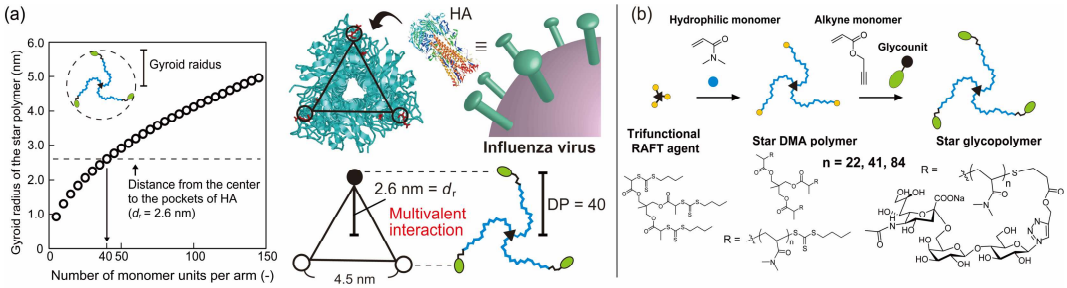


Figure 2. (a) Illustration of hemagglutinin and the designed star polymer. (b) Schematic illustration of the synthesis of star polymers by RAFT polymerization and functional modification onto the polymer terminals.

© The Chemical Society of Japan

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 ^{1}H 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.

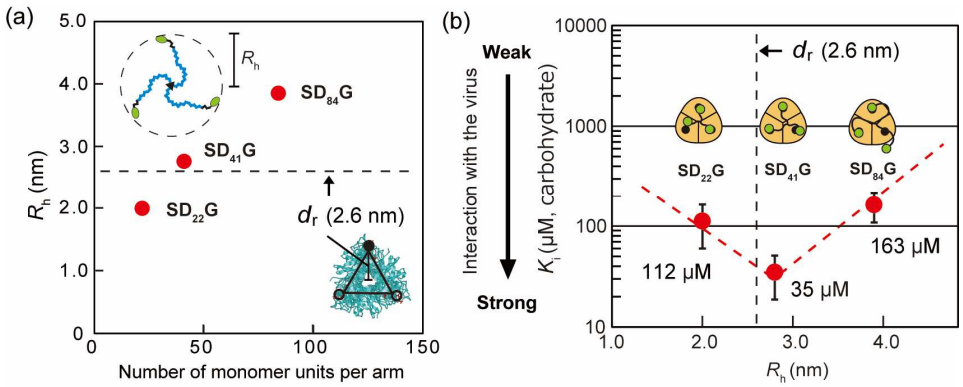


Figure 3. (a) Hydrodynamic radius (R_h) of star glycopolymers with different numbers of monomer units per polymer arm. (b) K_i against hydrodynamic radius (R_h).

© The Chemical Society of Japan

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 interpretating 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 re-formation, 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.

© The Chemical Society of Japan

Bio-based polymer design based on oligosaccharide

([1]*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Takuya Isono[1]

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-, A_2BA_2-, A_3BA_3-, $A(BA)_2$-, and $A_2(BA)_2$-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 A_2BA_2- and A_3BA_3-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 celloologosaccharide 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.

© The Chemical Society of Japan

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―有機結晶ディビジョン―

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―有機結晶ディビジョン―

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 Zhang[1] (1. Nankai Unversity)

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 Wei[1] (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

© 2024 公益社団法人日本化学会

Flux Synthesis and Separation Application of Porous Organic Materials

Zhenjie Zhang[1] (1. Nankai Unversity)

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.

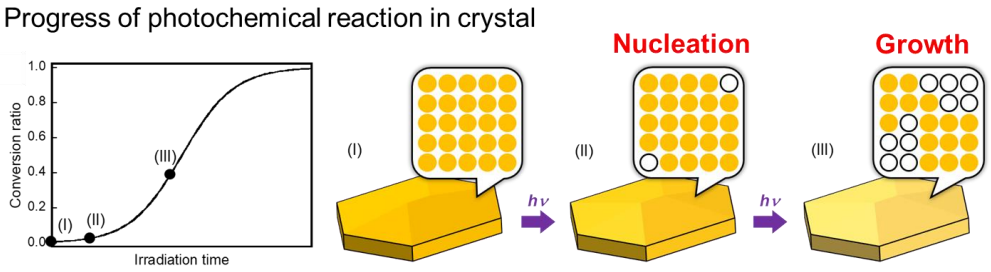
© The Chemical Society of Japan

Photomechanical effect and photochemical reaction kinetics in organic molecular crystals

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Daichi Kitagawa[1]
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]



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.

© The Chemical Society of Japan

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

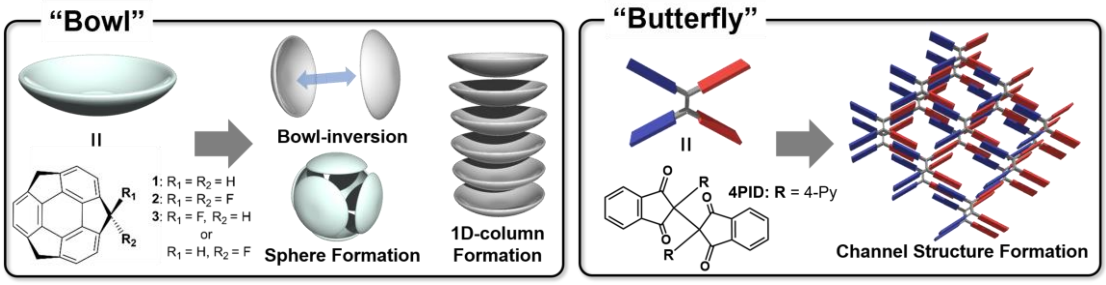
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI, Osaka University*) ○ Yumi Yakiyama[1,2]

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 derivative[1] and butterfly-shaped indanedione dimers[2] 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]



© The Chemical Society of Japan

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.

© The Chemical Society of Japan

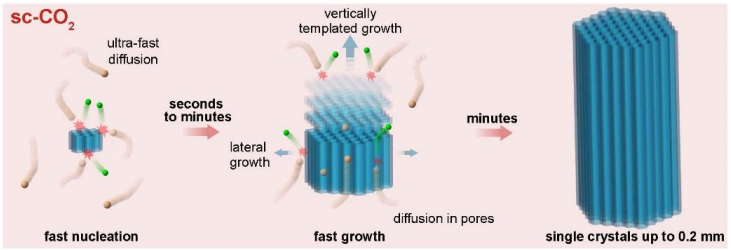
Ultra-fast supercritically-solvothermal polymerization for large-sized single-crystalline covalent organic frameworks

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

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 μm 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.

© The Chemical Society of Japan

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]

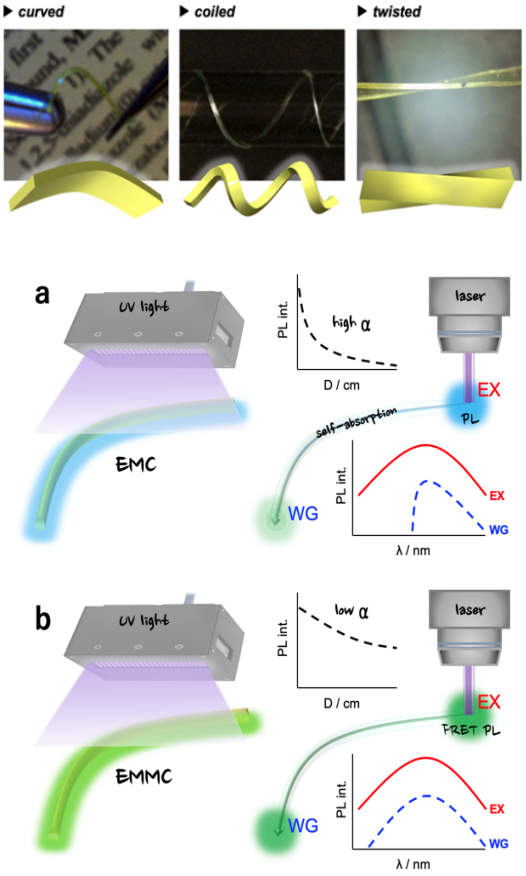
Optical waveguide properties of various luminescent microcrystals have been reported. Since isotropic diffusion of light is observed from a two-dimensional crystal compared to a one-dimensional crystal, we can understand its importance in crystal shape. The anisotropic optical waveguide crystal by Yong 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

© The Chemical Society of Japan

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 molecules [9].

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. Lienerth, 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.

© The Chemical Society of Japan

Toward Rational Control of Mechanochromic Luminescence by Organic Crystals

([1]*YOKOHAMA National University*, [2]*PRESTO, 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 bispyrene 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.

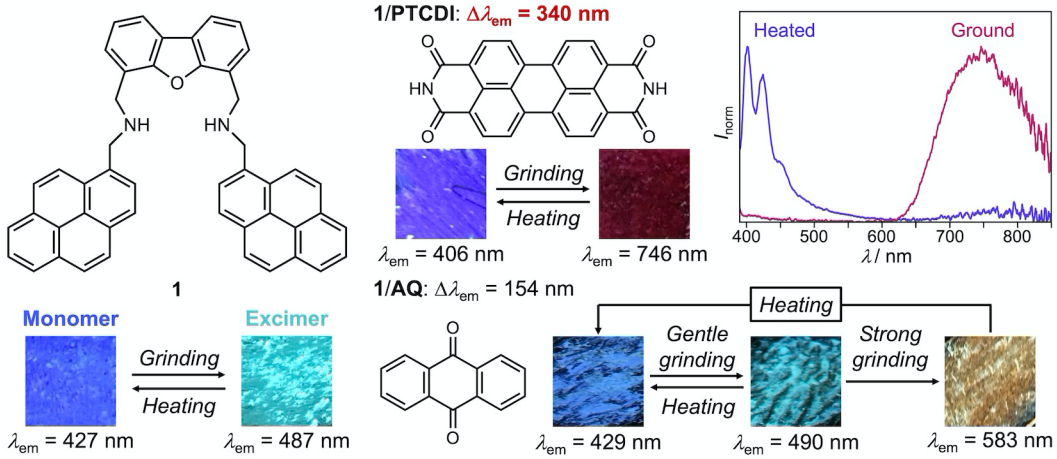


Figure 1. Wide-range MCL of **1**/**PTCDI** and two-step MCL of **1**/**AQ**.

© The Chemical Society of Japan

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 (λ_{em} = 502 nm) to yellow (λ_{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 (λ_{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.

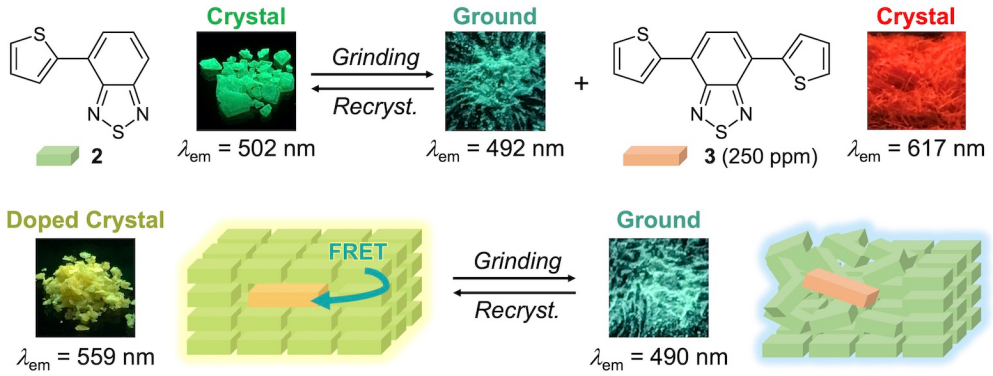


Figure 2. Extension of mechanoresponsive luminescence shift of **2** by doping with **3**.

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.

© The Chemical Society of Japan

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CO_2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

© 2024 公益社団法人日本化学会

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

分子空間制御に基づく太陽光利用 CO_2 分離・回収・資源化

（東京理大工 [1]）○今堀 龍志 [1]
CO_2 capture and utilization with sunlight based on control of molecular space ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Tatsushi Imahori[1]

To accomplish carbon neutral by 2050, carbon-recycle that captures CO_2 and utilizes it as a resource must be put to practical use. In particular, CO_2 capture and transformation to chemicals doubly reduce atmospheric CO_2 through CO_2 capture and replacement of use of fossil carbon resource. However, development of the carbon-recycle technologies to chemicals is limited. While various CO_2 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 CO_2 in the energy production process. CO_2 transformations to chemicals with less CO_2-emmition process are also limited. Our group is developing carbon-recycle technologies using sustainable sunlight. CO_2 capture and release technology with sunlight has been developed based on control of molecular space with photo-responsive structural changes. CO_2 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、CO_2 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 CO_2 を分離・回収し、化学品に作り替える技術は、大気中 CO_2 の直接的な削減と化石炭素資源の使用回避による CO_2 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 CO_2 削減技術であることから、CO_2 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 CO_2 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、CO_2 を間接的に排出してしまうため、低 CO_2 排出の理想的な CO_2 分離・回収技術の開発には至っていない。分離・回収した CO_2 を化学品に作り替える技術は、CO_2 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、高温高圧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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 の吸収と放出を切り替える光応答性固液相転移 CO_2 吸収剤によって、太陽光による CO_2 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・高圧条件を用いない省資源・省エネ型の C-C 結合形成 CO_2 変換反応を開発した。

© The Chemical Society of Japan

太陽光を利用した CO_2 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 CO_2 の吸収・放出を操る光応答性固液相転移 CO_2 吸収剤を設計開発した（図 1）[1]。CO_2 吸収と CO_2 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 CO_2 吸収と放出を行い、CO_2 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 CO_2 排出の CO_2 分離・回収が可能となる。

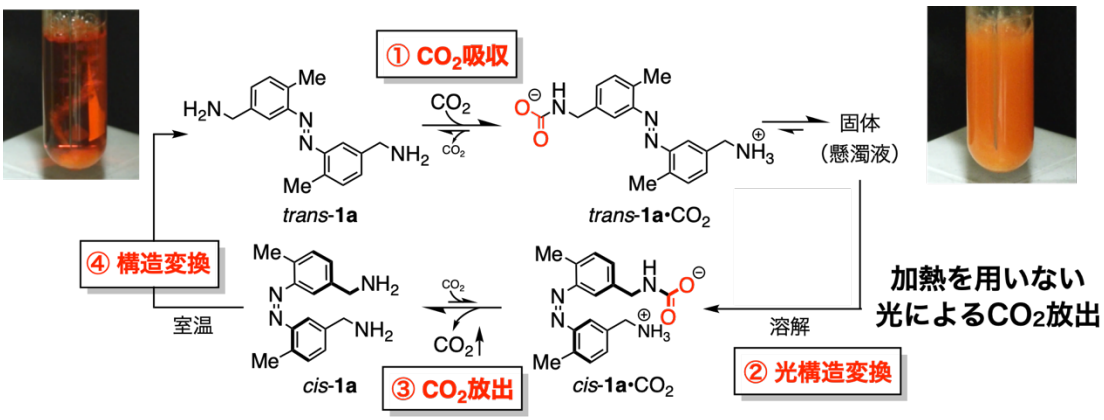


図 1. 光応答性固液相転移 CO_2 吸収剤による CO_2 吸収・放出

太陽光を利用した C-C 結合形成 CO_2 変換反応

分離・回収した CO_2 を低 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 排出の理想的な CO_2 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 CO_2 の光酸化還元触媒 C-C 結合形成反応も例が少ない。

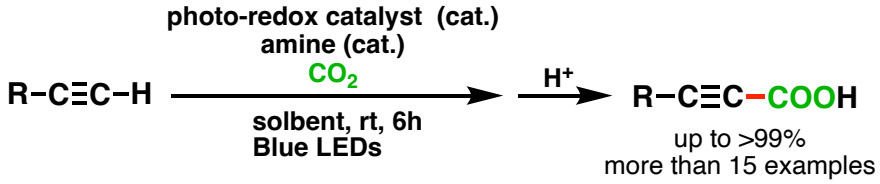


図 2. 可視光酸化還元触媒による末端アルキンと CO_2 の C-C 結合形成反応

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

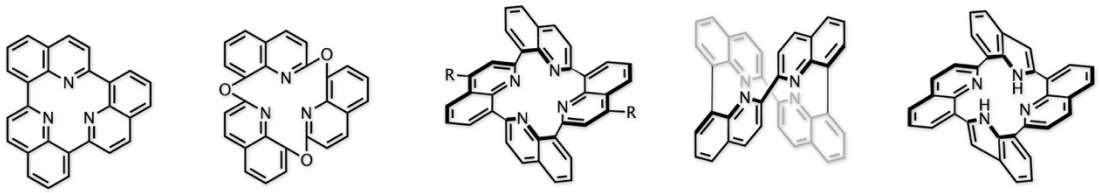
© The Chemical Society of Japan

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 (*[1]Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University*, *[2]Institute 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.

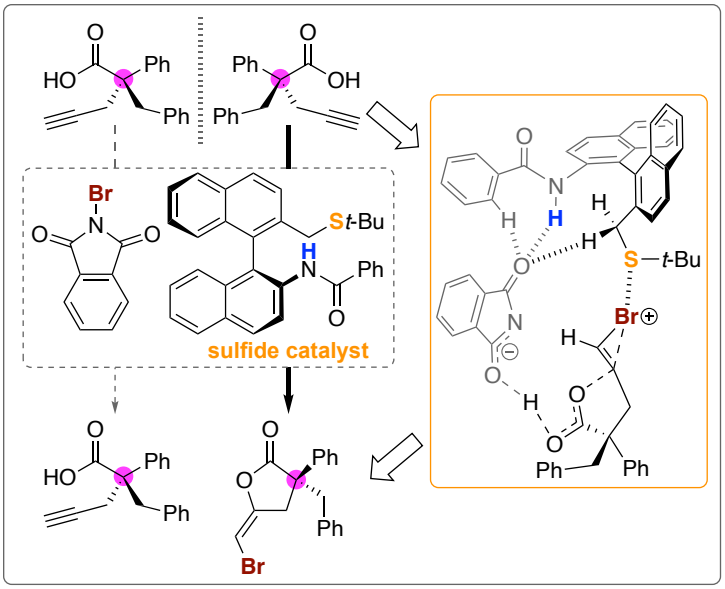
© The Chemical Society of Japan

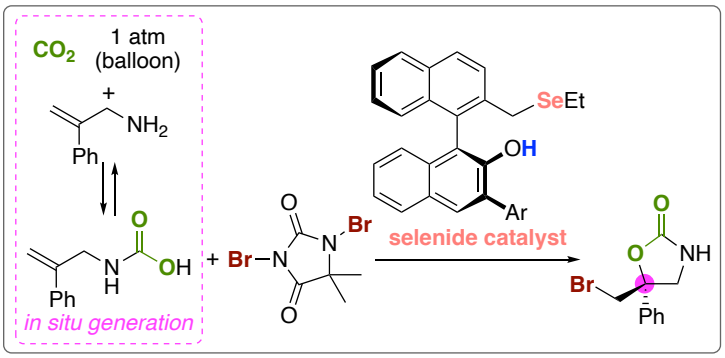
キラル二官能性カルコゲナイド触媒の特徴を探る

（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ニド触媒が、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.

© The Chemical Society of Japan

遷移金属錯体触媒を用いる動的不斉反応

（理研 CPR[1]・理研 CSRS[2]）○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.

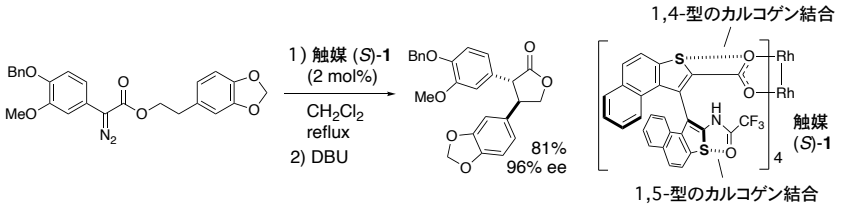
© The Chemical Society of Japan

カルコゲン結合を活用した触媒分子空間の制御

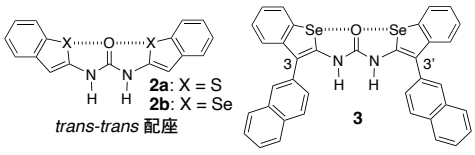
（京都薬大[1]）○古田 巧[1]
Controlled Molecular Space of Catalyst Supported by Chalcogen-bonding Interaction ([1]*Laboratory of Pharmaceutical Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University*) ○ Takumi Furuta[1]

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.

© The Chemical Society of Japan

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-NanoLSI[2]）○生越 友樹[1,2]
Creation of Molecular Space by Linking Pillar-shaped Macrocyclic Host Molecules "Pillar[*n*]arenes" ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]WPI-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ため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

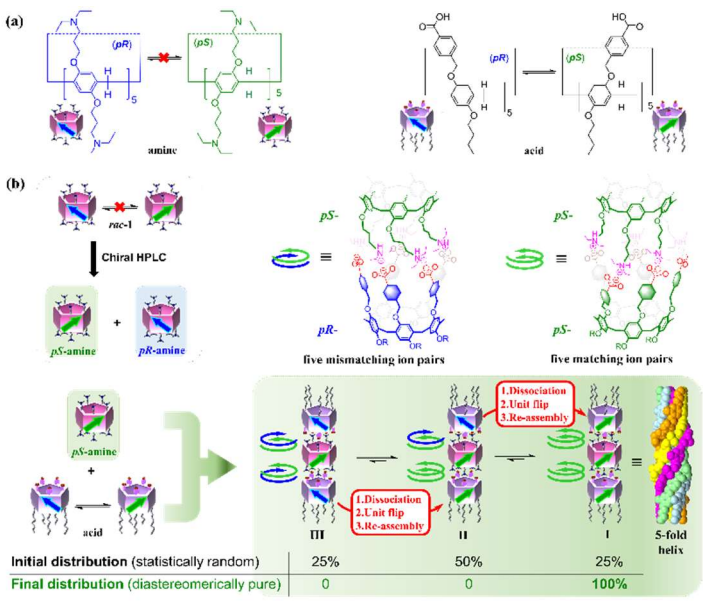


Figure 1 (a) Chemical structures and planar chirality of pillar[5]arenes. (b) The illustration of the process of statistically random to diastereomerically pure discrete trimeric nanotube through chirality transfer by matching ten ion pairs between *pS*-amine and acid.

© The Chemical Society of Japan

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ー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%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)]

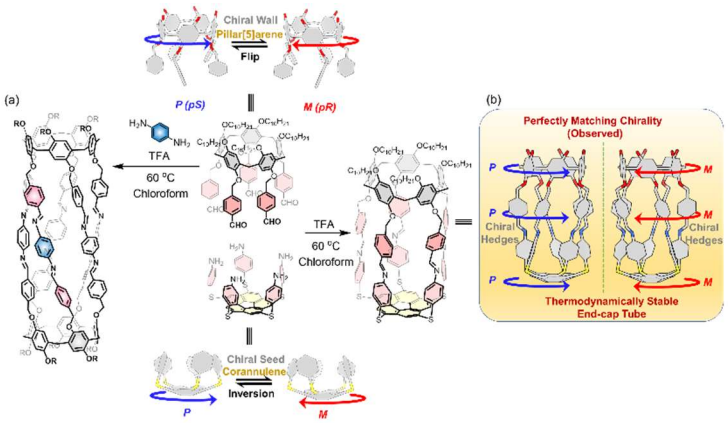


Figure 2 Preparation of (a) tubular dimer and (b) end-capped tube through dynamic covalent bindings. Thermodynamically stable end-capped tube with matching chirality was selectively formed.

5 個のアミノ基を有するコラニュ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）。コラニュレンにも *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.

© The Chemical Society of Japan

分子空間を操ることで生みだした超分子材料機能

（阪大院理[1]・阪大 FRC[2]・阪大 ICS-OTRI[3]）○高島 義徳[1,2,3]
Supramolecular functional materials created by manipulating molecular space ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*FRC, Osaka University*, [3]*ICS-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・強靭化を行ってきた[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。

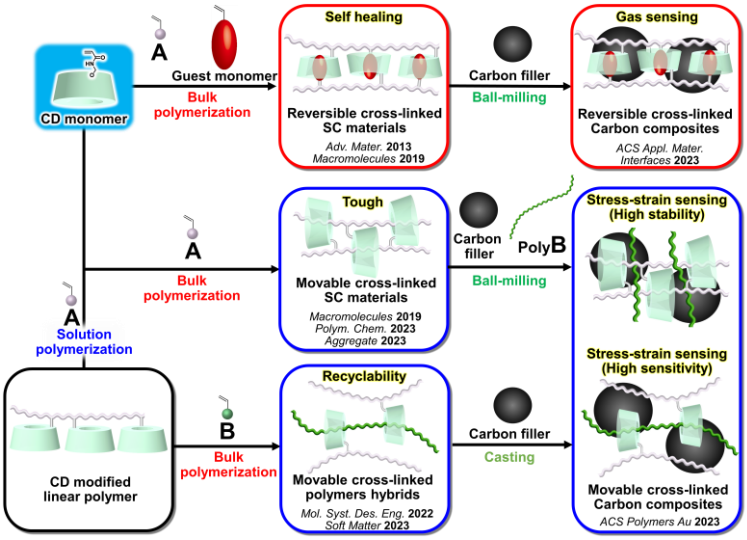


Fig. 1. Preparation of **(a)** gas sensing by reversible cross-linked carbon composites and **(b)** stress-strain sensing by movable cross-linked carbon composites with high stability and sensitivity.

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。

© The Chemical Society of Japan

【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、強靭性・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.

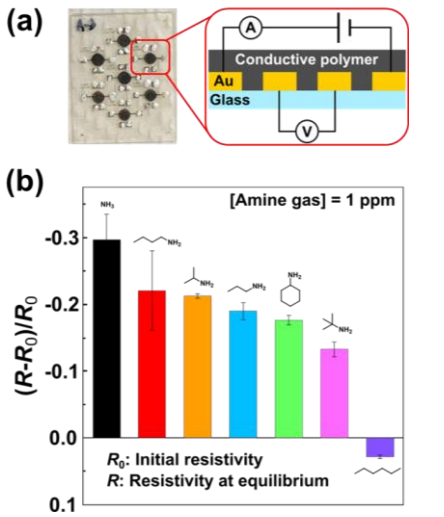


Fig. 2. **(a)** Photograph and schematic side view image of the gas-sensing devices. **(b)** Evaluation of gas sensing properties of the device with various gases.

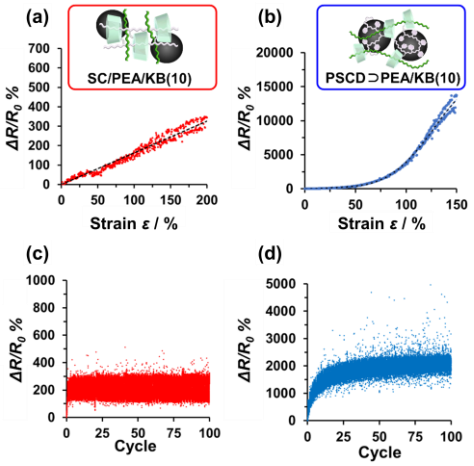


Fig. 3. Chemical components and $\Delta R/R_0$ of **(a)** SC/PEA/KB(10) and **(b)** PSCD ⊃ PEA/KB(10) upon tensile deformation. $\Delta R/R_0$ of **(c)** SC/PEA/KB(10) and **(d)** PSCD ⊃ PEA/KB(10) during 100 stretch-release cycles at 100% strain.

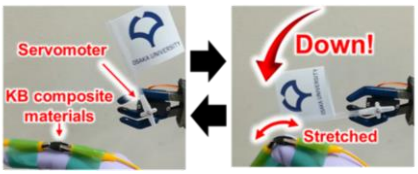


Fig. 4. Circuit and Photographs of stress-strain sensor and remote actuating system.

© The Chemical Society of Japan

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 ICReDD）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.

© The Chemical Society of Japan

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。

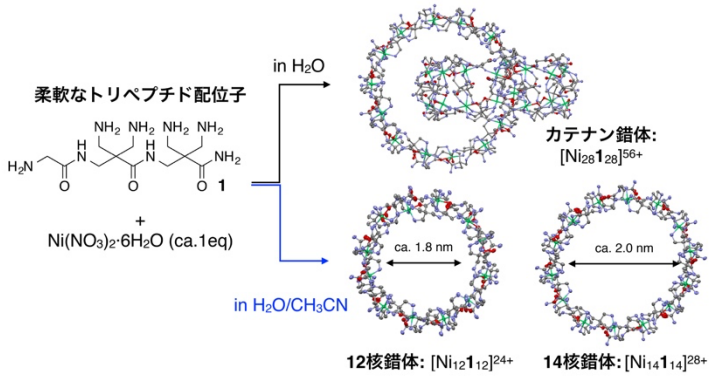


図１．柔軟なトリペプチド配位子から形成する３種類の巨大環状金属錯体

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.

© The Chemical Society of Japan

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

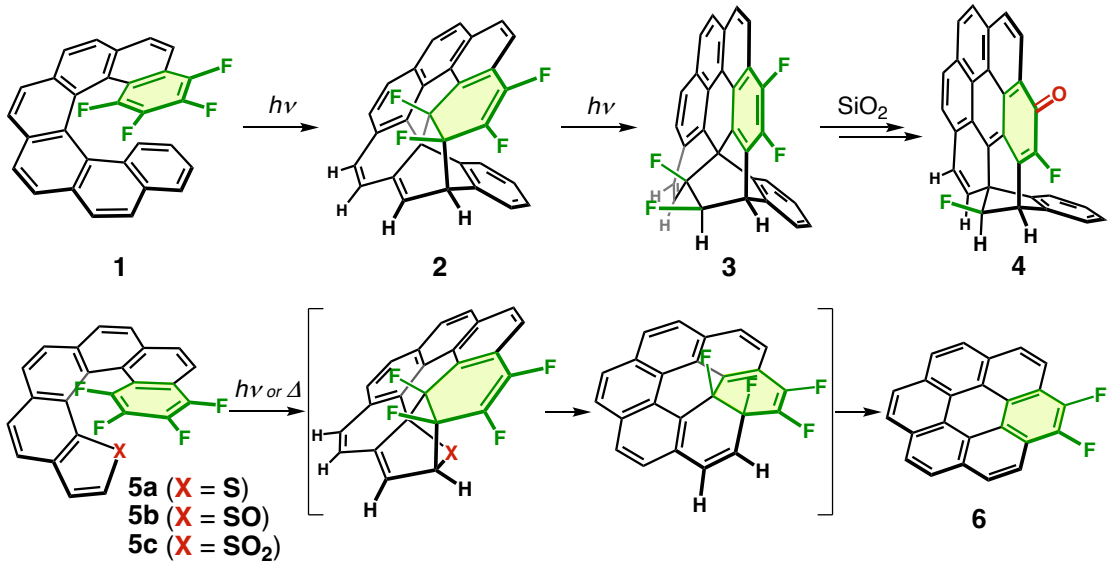
Multi-step skeletal transformation of fluorinated helicenes involving fluorine rearrangement and elimination (*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Takashi Murase

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.

© The Chemical Society of Japan

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

© 2024 公益社団法人日本化学会

○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

© 2024 公益社団法人日本化学会

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ージズ[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 surface[1-3] as well as charge collecting monomolecular layer materials[4] 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).

© The Chemical Society of Japan

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 Advance Industrial Science and Technology, AIST) ○Takurou 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 cm^2, 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、800cm^2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。

© The Chemical Society of Japan

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）とも約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

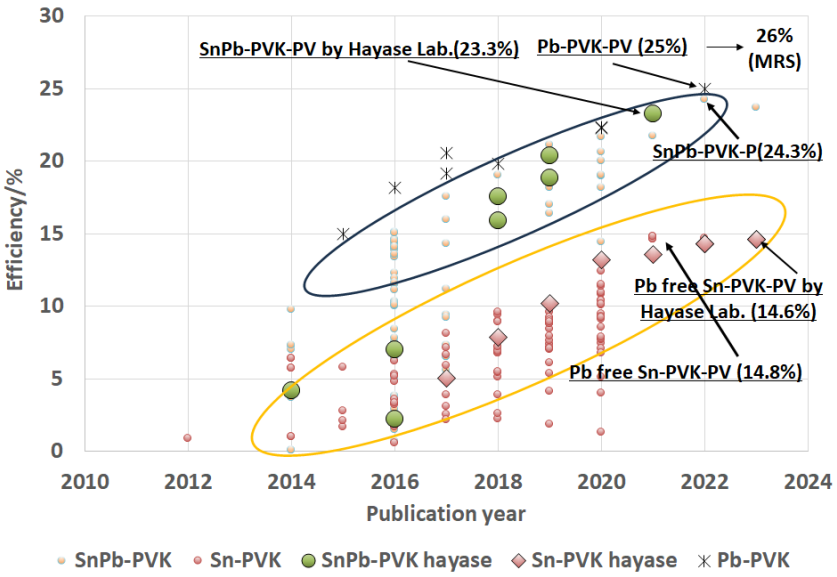


図１　鉛ペロブスカイト、錫ペロブスカイト、錫鉛ペロブスカイト太陽電池（PIN 逆構造に限定）効率の推移

© The Chemical Society of Japan

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 を含めて図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。

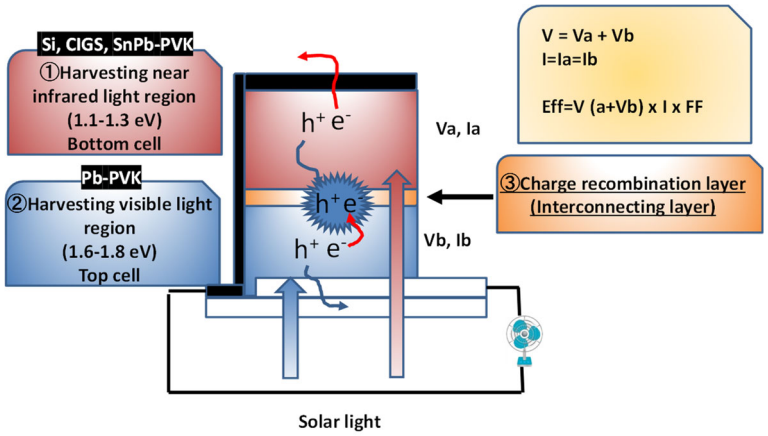


図２　ペロブスカイトタンデム太陽電池の構造

表１　ペロブスカイトタンデム太陽電池の効率

Tandem	Efficiency %	Area cm^2	Institute
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	Nanjin Univ.
Si(single) PV	26.8	274.4	Longi
Pb PVK PV	26.0	0.075	IoS/CAS

*29.1%, 0.049 cm^2　**33.9% 1 cm^2 (Longi)

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（図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.

© The Chemical Society of Japan

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

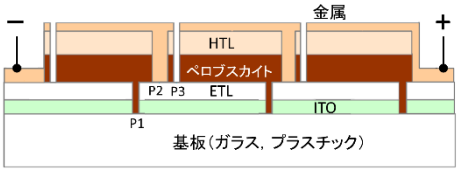
Development of lightweight flexible modules of perovskite solar cells

(*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 材料としてドープすること、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。



© The Chemical Society of Japan

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）〇森田健晴、早川明伸
Development for commercialization of film-type perovskite solar cells and Challenges for social implementation (Sekisui Chemical Co.,ltd) 〇Takeharu Morita, Akinobu Hayakawa[2]

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・ツゥ・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・ツゥ・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・ツゥ・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。

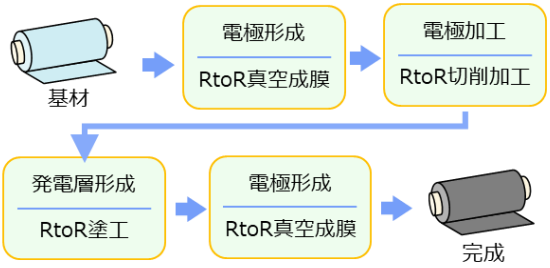


Fig. 1.　Roll-to-Roll Processing （RtoR）.

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

© The Chemical Society of Japan

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・ツゥ・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・ツゥ・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立したいと考えている。

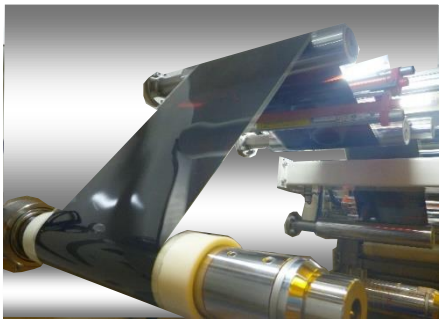


Fig.2　Roll-to-Roll Coating Machine（30cm width）

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。

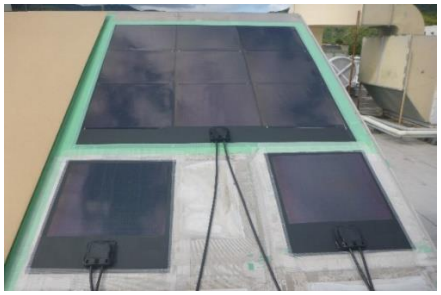




Fig.3　Outdoor Test@Research Labo.　@Office Building

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。

© The Chemical Society of Japan

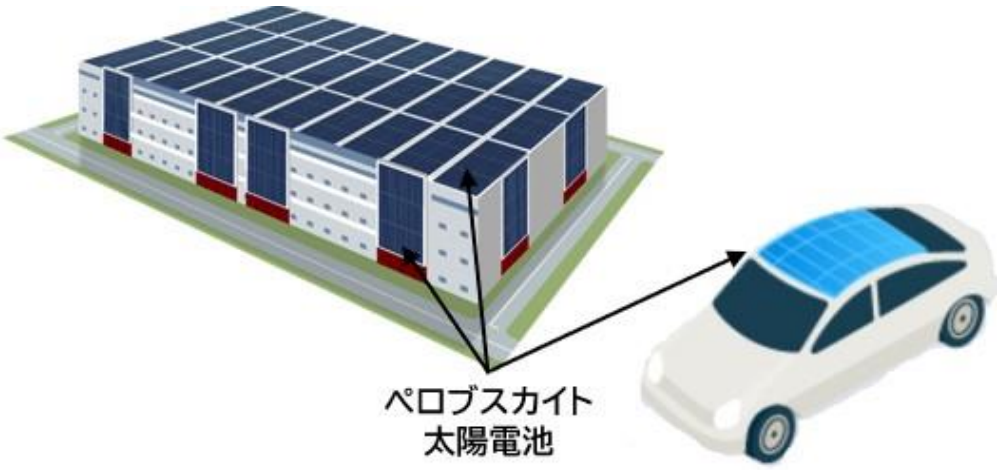
高効率・高耐久ペロブスカイト太陽電池モジュールの実用化技術開発

（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 Watanabe[2]

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。



© The Chemical Society of Japan

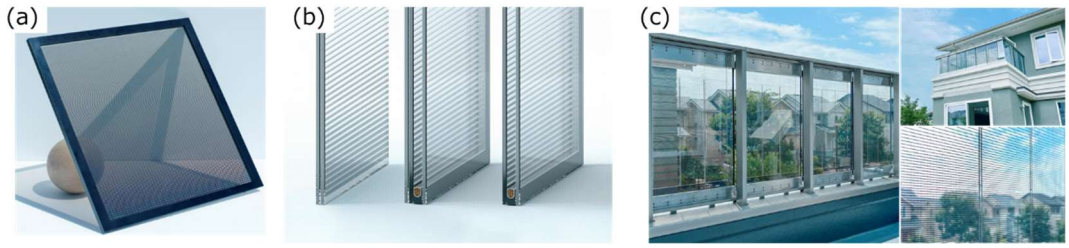
ガラス建材一体型ペロブスカイト太陽電池の開発

（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 804cm^2 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 804cm^2 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・く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

© The Chemical Society of Japan

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

([1]*EneCoat 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®」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}）が低くなってしまうが、弊社では光マネー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。

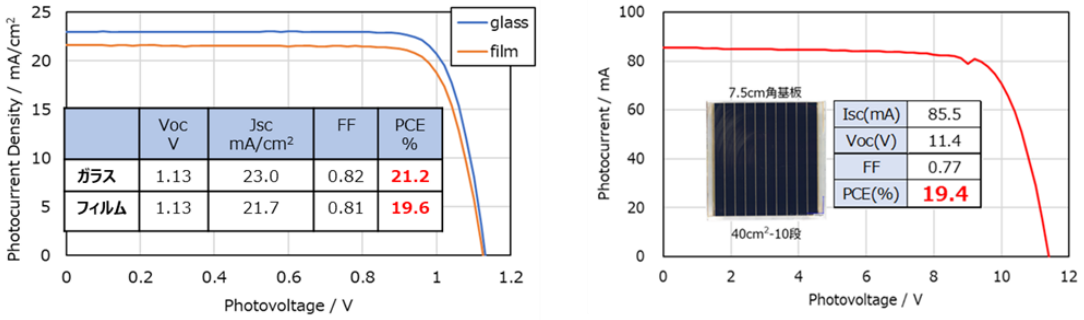


Figure 1 (left) compares typical forward *J–V* curves for glass-based and film-based 0.1 cm^2 solar cells, while Figure 1 (right) shows the forward *J–V* curves for a 7.5 cm^2 film-based module.

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

© The Chemical Society of Japan

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)

© 2024 公益社団法人日本化学会

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)

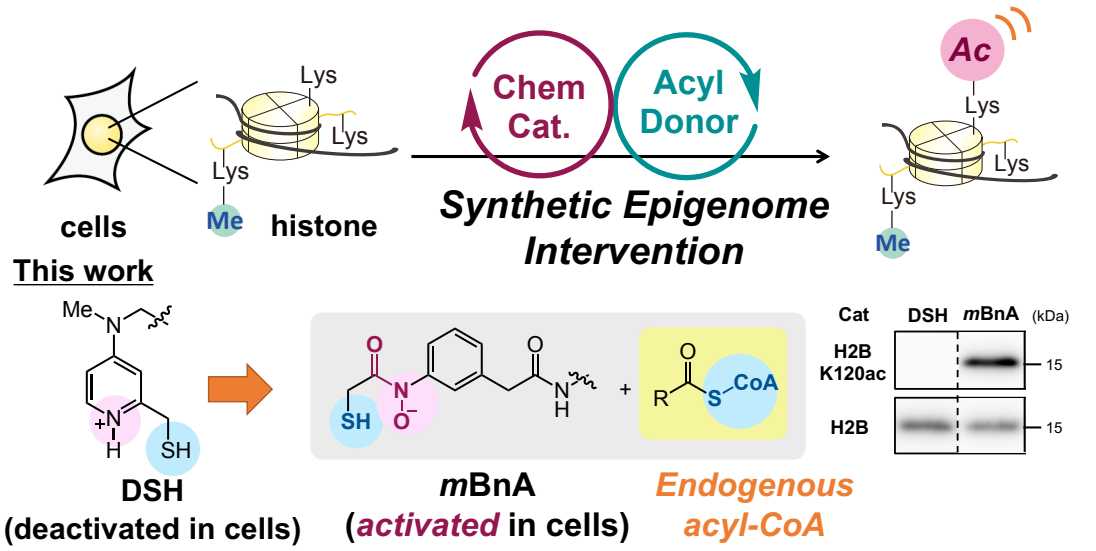
日本語
15:25 ~ 15:40
[G01-2pm-10]
破壊的イノベーション
○山本 尚[1] (1. 中部大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

A Catalyst for Epigenome Sensing and Regulation

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University*) ○Kenzo Yamatsugu[1]
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.



Nucleophilic catalysis + Dynamic covalent bond exchange

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.

© The Chemical Society of Japan

Radical-based Transformations through Reductive Carbon–Sulfonyl Bond Activation

([1]*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*)
○ Masakazu Nambo[1]
Keywords: Sulfone; Radical; C–SO_2 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–SO_2) 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–SO_2 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*

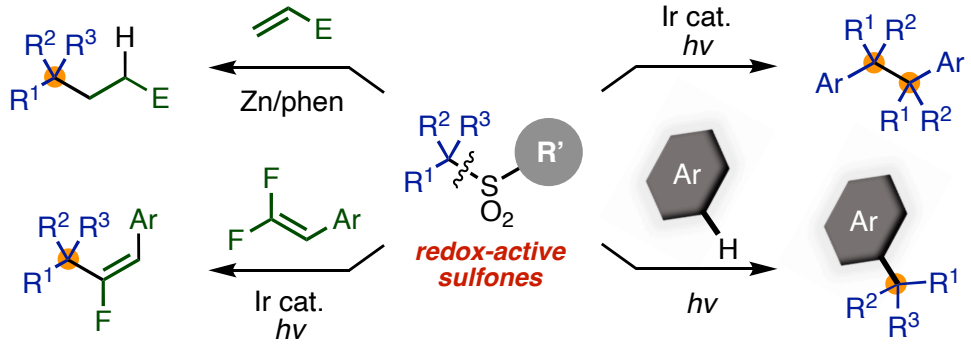
© The Chemical Society of Japan

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.

© The Chemical Society of Japan

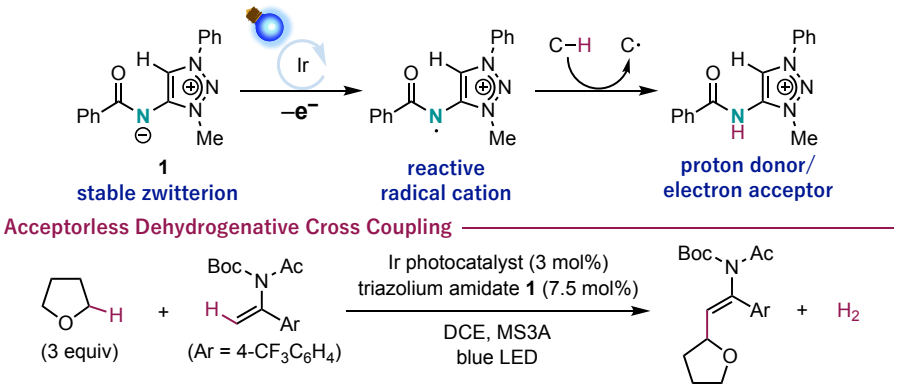
Photocatalytic Reactivity of Zwitterions

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

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.

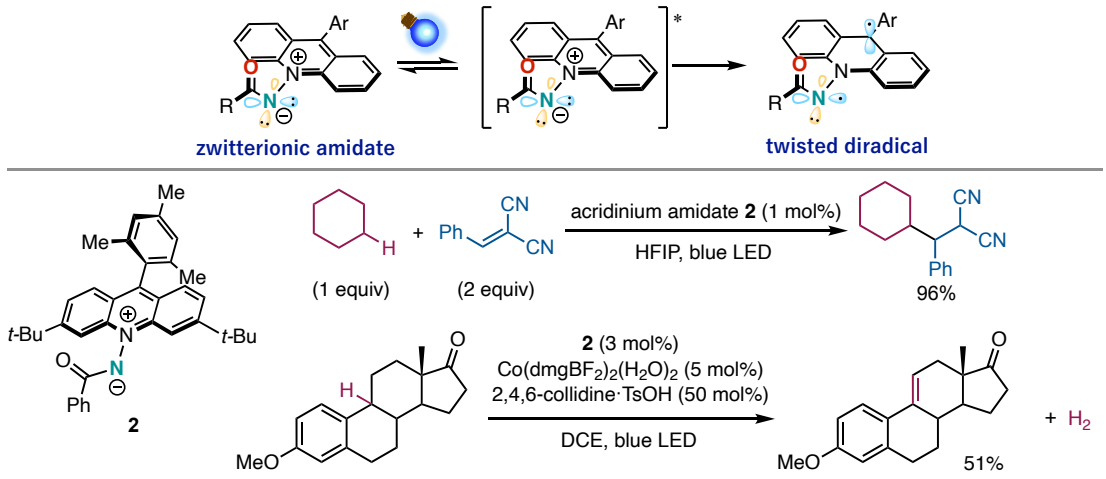
One of our recent studies is the catalyst and reaction development by harnessing the reactivity of electron-deficient radical cations generated from the stable zwitterions through photocatalytic SET. For instance, we have devised a bench-stable, zwitterionic 1,2,3-triazolium amidate **1** and achieved 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]



© The Chemical Society of Japan

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

© The Chemical Society of Japan

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 Tf_2O-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.

© The Chemical Society of Japan

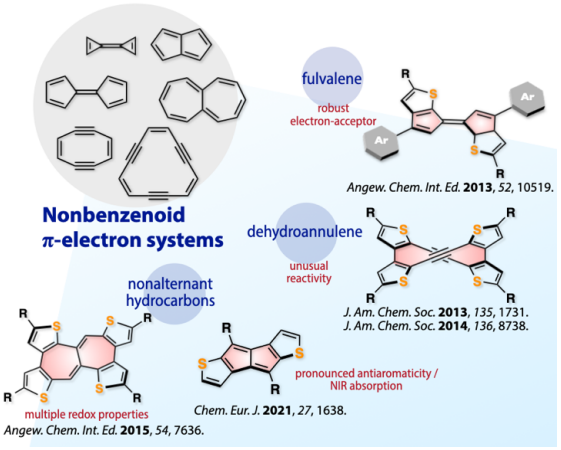
Exploring Novel Nonbenzenoid Hydrocarbons toward Unusual Yet Stable Optoelectronic Materials

([1]*WPI-iCeMS, Kyoto University*) ○Aiko Fukazawa[1]

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:

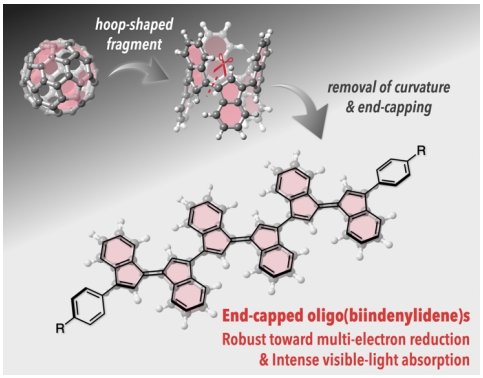
1. Strategy for the stabilization of labile nonbenzenoid π-conjugated systems without using bulky substituents. To address the first challenge in a stability issue, we have been focusing on the molecular design based on the annulation of weakly aromatic rings such as thiophene and phenanthrene on the 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 nonaromatic[2] and antiaromatic nonalternant hydrocarbons,[3,4] and fulvalene.[5] Notably, the annulation of thiophene rings rendered these nonbenzenoid



© The Chemical Society of Japan

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 C_{60}. 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*.

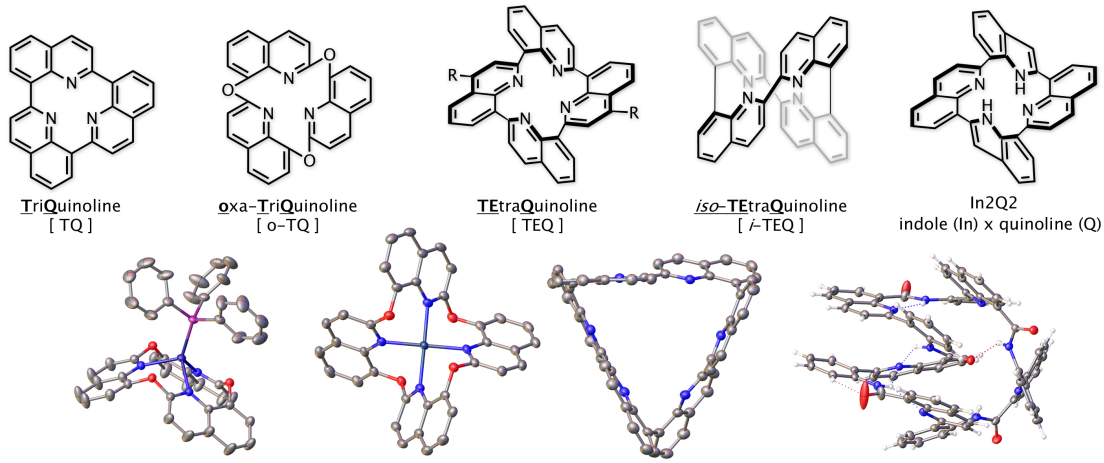
© The Chemical Society of Japan

New Research Playground After MBLA

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University*, [2]*Institute 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 fucntions.



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.

© The Chemical Society of Japan

Supramolecular Assemblies and Systems Based on Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds “Pillar[*n*]arenes”

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*WPI-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,

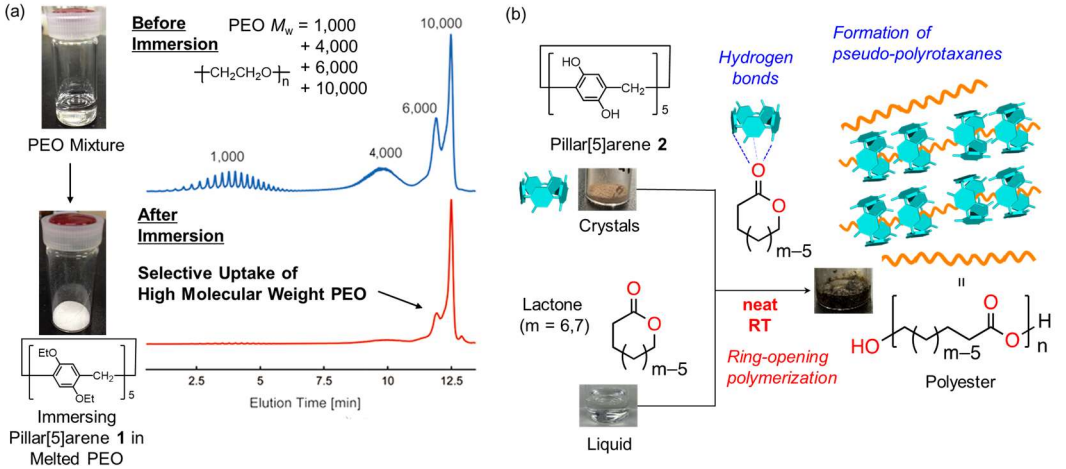


Figure 1 (a) High mass fractionation by crystalline pillar[5]arene **1**. Liquid chromatography traces of an equal-weight mixture of PEOs (upper) and host–guest complex crystals after the immersion in the mixture (lower). (b) Ring-opening polymerization of lactones with crystalline pillar[5]arene **2** and formation of pseudo-polyrotaxanes.

© The Chemical Society of Japan

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)]

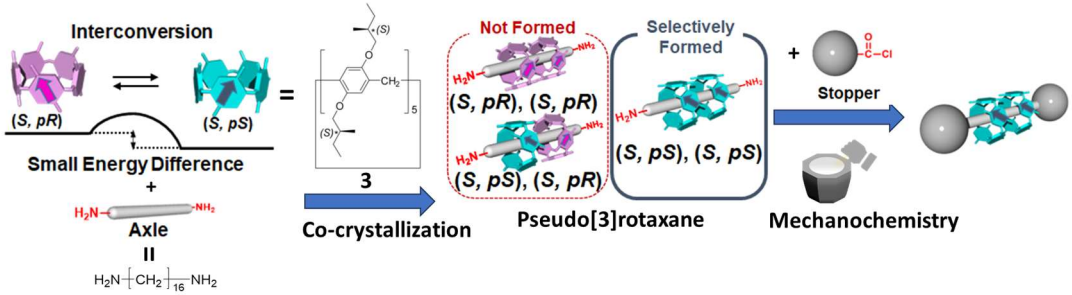


Figure 2 Selective formation of the [3]pseudorotaxane with two (*S*, *pS*)-**3** wheels by the co-crystallization and chiral [3]rotaxane formation by the mechanochemical reaction in the solid state.

1) *Nature Commun.* **2019**, *10*, 479. 2) *Angew Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212874. 3) *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15324.

© The Chemical Society of Japan

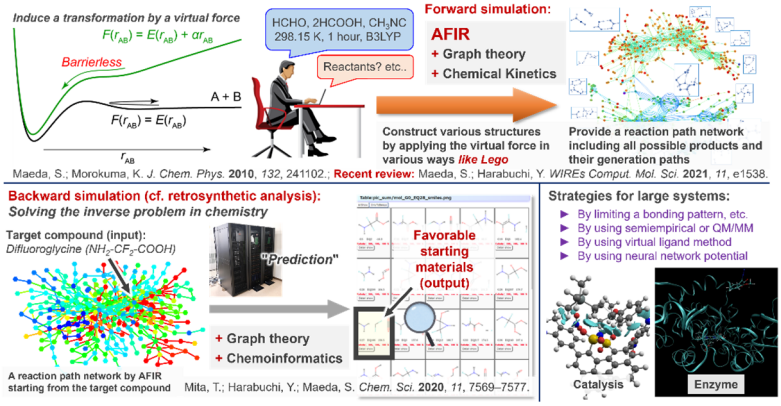
Reactivity Prediction Based on Quantum Chemical Calculations

([1]*Institute for Chemical Reaction Design and Discovery (WPI-ICReDD) and Department of Chemistry, Hokkaido University*) ○Satoshi Maeda[1]

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].



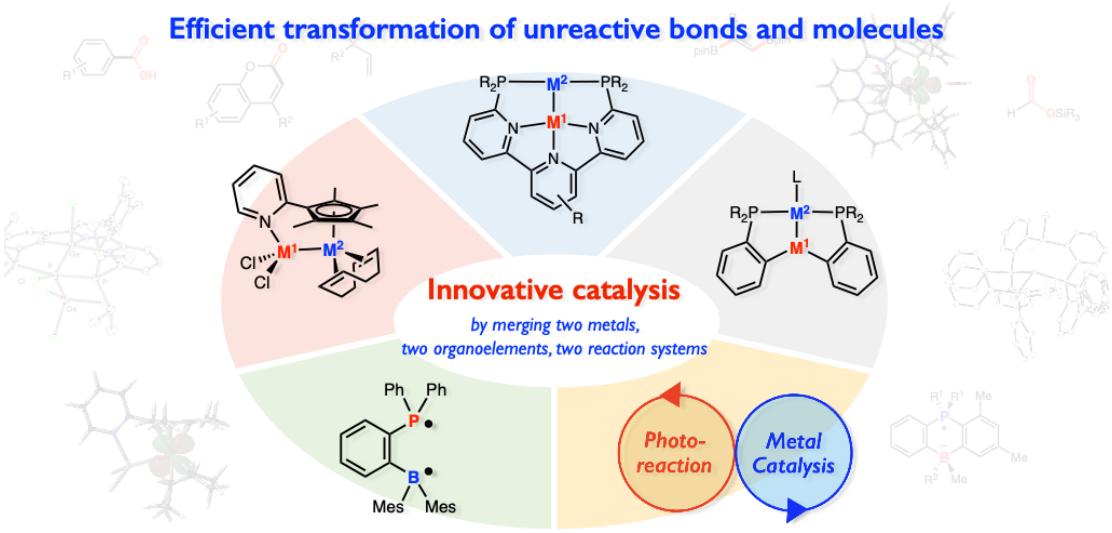
1) S. Maeda, Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538. 2) Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 553. 3) S. Maeda, Y. Harabuchi, H. Hayashi, T. Mita, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2023**, *74*, 287. 4) H. Hayashi, S. Maeda, T. Mita, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11601.

© The Chemical Society of Japan

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.

© The Chemical Society of Japan

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 Yamamoto[1]

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、数ヶ月から数年かかって考えて欲しい。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

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3am] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者：是津 信行

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが，新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学，マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか，材料開発現場では，概念や理論の構築に留まらず，MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは，多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に，ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する，ＭＩ応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

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 基調講演

9:10 ~ 10:00

[A1431-3am-01]

未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発

○北川 宏[1] (1. 京都大学)

10:00 ~ 10:10

[3A143101-03-3add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:10 ~ 10:50

[A1431-3am-02]

ハイスループット型赤外分光法による多元素ナノ合金の表面解析と触媒探索への応用

○羽田 政明[1]、西田 吉秀[1] (1. 名古屋工業大学)

日本語 依頼講演

10:50 ~ 11:30

[A1431-3am-03]

機械学習モデルとその直接的逆解析による多元素ナノ合金の触媒活性と合成条件の予測

○金子 弘昌[1] (1. 明治大学)

11:30 ~ 11:40

[3A143101-03-6add]

インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

未踏探索空間における革新的多元素ナノ物質の開発

（京大院理）○北川　宏
Exploring Innovative Multi-element Nanomaterials in Unknown Search Space (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Hiroshi Kitagawa

We aim to create new materials with innovative functions by drawing out the latent potential of chemical elements to the fullest extent through the synergy of multiple elements. So, we are expanding materials search space into unknown areas, such as multi-element compounds and metastable phases. In terms of multi-element system, one may discover a variety of new phases (e.g., crystalline or amorphous phase) and design materials positively using diverse types of defects. As for metastable phases, one may develop new materials through kinetic-control processes or nonequilibrium synthesis, realize desired crystalline phases and physical properties, enhance ion diffusion, battery capacity, and catalytic reaction, and control reversible phases. We have also developed effective methods to create materials, including computational science/data science/high-throughput screening methods/nonequilibrium processes/in-situ measurements that are directly connected to informatics. The outcomes of this research area will be integrated to construct the science of the advanced usage of elements and the foundation for creating new functional materials.
Keywords : Multi-element; Alloy; Nanomaterials; High-throughput Screening; Catalysis

我々は、元素の潜在能力を最大限に引き出すと共に、元素の組み合わせがもたらす膨大な物質探索空間を開拓することにより、複数元素のシナジー効果による革新的な機能・物性を有する新材料を創出することを目的としている。物質探索空間を主に多元素系や準安定相などの未踏領域に拡大し、高効率に物質探索を行う手法の開発を行っている。多元素化では、様々な相（結晶相、アモルファス相、固溶相、規則相など）の発見や、多様な欠陥種を含む物質の開発が期待される。準安定相では、速度論的制御法である非平衡合成による新物質相の発見や所望の結晶相や物性の実現、イオン拡散や電池容量、触媒能の促進、可逆的な相制御等が期待される。本シンポジウムでは、元素の高度利用を基軸に新材料を効率的に探索するため、計算科学/データ科学/高スループット評価/非平衡プロセス/インフォマティクスに直結させたその場計測などを含む材料創製インフォマティクスについて議論する。

我々は長年、水と油の関係にある金属元素同士を原子レベルで混ぜ合わせ、新しい物質をつくり出す研究を推進してきた。その研究戦略には、構成元素が原子レベルでランダムに一様に混じりあう合金（固溶合金）では、その組成比により連続的に電子状態、つまり、機能・物性を連続的に制御することが可能なことがあげられる。そのため、あらゆる元素を自在に混合して操る技術を構築できれば、目的の元素を他の元素の組み合わせで既存の元素を凌駕する新しい「元素」を生み出すことが可能となる。最近では、独自に開発した連続フロー型ソルボサーマル非平衡ナノ合金プロセスにより、任意の元素を任意の割合で混ぜる多元素ナノ合金の開発が実現化されようとしている。本講演では、当該科学技術を基盤に、材料創製インフォマティクスとハイスループット合成及びスクリーニングを用いた多元素ナノ合金の開発とそれら物性と機能について報告する。

© The Chemical Society of Japan

ハイスループット型赤外分光法による多元素ナノ合金の表面解析と触媒探索への応用

（名古屋工大）○羽田 政明・西田 吉秀

Surface Characterizations of Multi-element High-entropy Nanoalloys by High-throughput Infrared Spectroscopy and Practical Application to Catalyst Discovery (*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology*) ○Masaaki Haneda, Yoshihide Nishida

Infrared (IR) spectroscopy is well-known technique to obtain an information on the surface chemical state of catalyst material. In this case, IR spectra of probe molecule adsorbed on the catalyst surface are measured. In this presentation, the experimental results concerning the relationship between the catalysis and the surface chemical state, estimated by IR spectroscopy, of multi-element high-entropy nano-alloy catalysts will be introduced. Our recent investigations focusing on high-throughput IR spectroscopy performed for practical application to catalyst discovery will also be introduced.

Keywords : High-throughput Infrared Spectroscopy; Catalyst Surface Characterization; Multi-element High-entropy Nano-alloy Catalyst

赤外分光法は分子の振動情報を得る手法で、様々な材料の構造解析に利用されている。一方、固体表面で進行する触媒反応を理解するためには、触媒材料の表面を選択的かつ高感度で観察することが重要である。この場合、表面に吸着させたプローブ分子の観察から固体触媒表面の化学状態を解析する手法が広く研究されている [1)]。複数の元素種から構成される多元素ナノ合金は、元素種の組み合わせや組成、粒子径により触媒としての機能が異なることが報告されている [2)]。これまでに、非平衡法により合成した通常原子レベルでは混合しない CuRu 合金粒子の表面化学状態は Cu/Ru 組成により異なり、最も高い CO 酸化活性を示した $Cu_{0.2}Ru_{0.8}$ では、Cu サイトや Ru サイトに吸着した CO 種とは異なる波数に 1 本の IR ピークを示すことを明らかにしており、Cu 原子との固溶化により孤立化した Ru サイトが高い触媒機能を発現することを見出した [3)]。このように多元素ナノ合金の触媒機能を理解するためには、吸着プローブ分子の赤外分光スペクトルを測定する手法が有効である。

多元素ナノ合金は従来の固定概念に囚われない元素の組み合わせが可能であることから、その探索空間は極めて広く、これまでの触媒探索手法では高機能な触媒開発は困難である。現在、材料創製インフォマティクスを活用することで、多元素ナノ合金の触媒としての未踏機能を開拓する研究を実施しているが、データを蓄積するためのハイスループット実験が必要である。赤外分光法を活用する表面解析においては、固体触媒表面の清浄化が前処理として必須であることから、通常は 1 サンプルの測定に 6 時間以上を要する。つまりハイスループット化のためには前処理工程を短縮することが必要であるが、固体触媒表面の清浄化が不十分であると高感度での測定は不可能である。そこで我々は前処理時間を短縮するのではなく、同時に複数のサンプルを前処理することで測定時間の短縮、つまり測定のハイスループット化を狙った。固体

© The Chemical Society of Japan

触媒の赤外分光測定では *in situ* 測定が可能な分光セルを利用する。通常は 1 サンプルのみ測定ホルダーに固定するところ、本研究では 7 サンプルを同時にセットできる測定ホルダーを開発した（多連装 IR セル、図 1）。多連装 IR セルを使用するために想定される課題を検討した。7 種類のサンプルを同時に前処理するため、サンプルから発生する成分による二次汚染が懸念される。これは排気速度の速い排気システムを導入することで従来の 1 サンプルのみの測定と同じ結果が得られることを確認した。また 7 カ所にセットしたサンプルについて高精度で同じ結果が得られることを確認するため、同じ Pt/Al_2O_3 をセットしたサンプルについて CO 吸着種の IR スペクトルを測定した。図 2 に示すように、±5%程度の強度違いは見られるが、全てのサンプルについて Pt^0 サイトに linear 型で吸着した CO 種のピークが同じ波数（2088cm^{-1}）で観察され、サンプルをセットする場所による影響はないことを確認した。

現在、改良型の多連装 IR セルを活用したハイスループット型赤外分光装置による多元素ナノ合金触媒の表面解析を実施しており、講演では得られた成果を紹介する。

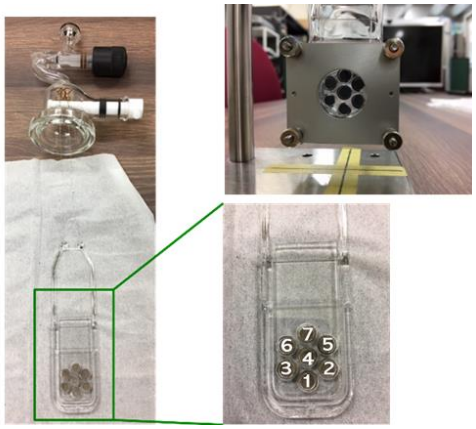


図 1 ハイスループット型赤外分光法のための多連装 IR セル

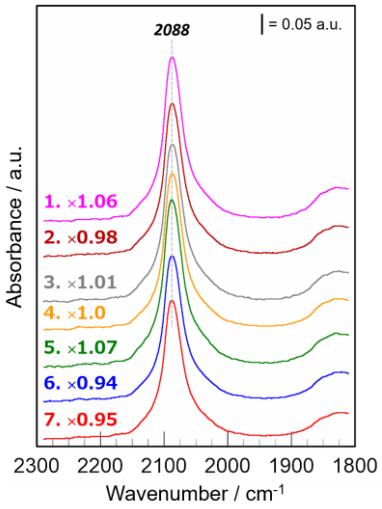


図 2 多連装 IR セルにセットした Pt/Al_2O_3 に吸着させた CO 種の IR スペクトル

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

1) C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4951.
2) K. Kusada, H. Kitagawa, *Mater. Horiz.* **2022**, *9*, 547.
3) B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, M. Haneda, W. Xie, Y. Nanba, M. Koyama, F. Wang, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2230.

© The Chemical Society of Japan

機械学習モデルとその直接的逆解析による多元素ナノ合金の触媒活性と合成条件の予測

（明大理工）○金子 弘昌
Prediction of Catalytic Activity and Synthesis Conditions of Multielement Nanoalloy Catalysts with Machine Learning Model and Direct Inverse Analysis of the Model (*School of Science and Technology, Meiji University*) ○Hiromasa Kaneko

By using chemical data, a mathematical model y=f(x) can be constructed between features x, such as synthesis and process conditions including raw materials and reaction conditions, and objective variables y, such as properties and activities of molecules and materials. Then, we can predict new experiments, propose efficient ways to proceed with experiments, and design x values for which y has target values. In addition to the research related to chemical data and models, networking among researchers and social awareness activities will be presented.
Keywords : Multielement Nanoalloy Catalysts, Machine Learning Model, Catalyst Design, Direct Inverse Analysis, Feature Importance

多元素ナノ合金触媒の合成条件・製造条件やプロセス条件、および触媒の反応条件や評価条件を説明変数 x、触媒活性や耐久性といった触媒性能を目的変数 y として、データを用いて機械学習により数理モデル y = f(x) を構築する。モデルを用いることで実験前に x の値から y の値を予測できる。

多元素ナノ合金触媒の開発に必要なことはモデルの逆解析、すなわち y の目標値からそれを実現するための x の予測である。ただ一般的な逆解析は、x の仮想サンプルを大量に生成し、それらをモデルに入力して y の値を予測し、予測値が良好な仮想サンプルを選択する、順解析を網羅的に繰り返す擬似的な逆解析にすぎない。これでは人が設定した x の探索範囲における y の予測にすぎず、当初想定しない条件でこそ発現する新機能の探索には対応できない。さらに、x の数に対して指数関数的に潜在的な仮想サンプル数が増大するため、合成条件・製造条件やプロセス条件、および触媒の反応条件や評価条件を全て考慮した網羅的な逆解析は不可能である。

当研究室では、y の値から x の値を直接的に予測する、すなわちモデルを直接的に逆解析する手法である直接的逆解析法を開発している。モデルの直接的逆解析によりyの理想的な値からそれを達成するためのxの値を予測できる。さらに y が複数、すなわち触媒性能が複数存在する場合でも全ての性能の目標値を満たす x の値を提案可能である。本講演ではモデル構築およびモデルの直接的逆解析による予測の検討結果を紹介する。

謝辞
本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：PCP/MOFのさらなる発展：高機能化および新たな応用開拓

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3am] PCP/MOFのさらなる発展：高機能化および新たな応用開拓

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、井上 明久、今泉 早苗、北川 進、堀毛 悟史

多孔性配位高分子（PCP）あるいは金属-有機構造体（MOF）と呼ばれる材料群は、金属イオンと有機系リンカーからなる規則性３次元配列に基づいた多孔性構造を有し、無限とも言える多種多様なバリエーション、そして「孔」のみならず「骨格」自身が示す特異な「機能」ゆえに、ガス吸着による貯蔵、分離、捕捉、除去、および触媒変換、高感度検出をはじめとする様々な分野における応用が期待されています。今回のセッションでは、これらの機能から実用化への取り組み、さらなる高機能化に加えて、PCP/MOFの新たな応用開拓を期待させる最新の研究成果を共有し議論することで、さらなる発展に寄与す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。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

日本語 基調講演

9:05 ~ 9:55

[A1432-3am-01]

ナノ空間を利用した精密高分子創製

○植村 卓史[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演

9:55 ~ 10:25

[A1432-3am-02]

プルシアンブルー類縁体を用いる可視光水分解系の構築

○阿部 竜[1] (1. 京都大学)

10:25 ~ 10:35

休憩

英語 依頼講演

10:35 ~ 11:05

[A1432-3am-03]

物質空間テクトニクス：PCP/MOFの高次構造制御と機能開拓

○山内 悠輔[1] (1. 名古屋大学／クイーズランド大学)

日本語 依頼講演

11:05 ~ 11:35

[A1432-3am-04]

非多孔性配位高分子のガラス化とガス分離への応用

○野呂 真一郎[1] (1. 北海道大学)

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

ナノ空間を利用した精密高分子創製

（東大院工）○植村 卓史
Nanopores to Create Precision Polymers (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takashi Uemura

Designing nano-sized pores of metal-organic frameworks (MOFs) with a regular arrangement of reactive/interactive/responsive entities offers the possibility of universal polymer production and purification that cannot be accomplished by conventional methods. Use of their regulated and tunable channels for a field of polymerization allows multi-level controls of macromolecules and nanographenes. In addition, construction of nanocomposites between MOFs and polymers provides unprecedented material platforms to accomplish many nanoscale functions. We have also developed direct insertion of polymers into nanochannels of MOFs, which enables powerful macromolecular recognition and separation technologies with exceptionally high selectivity.
Keywords: MOF; Polymer; Nanographenes; Recognition; Separation

1. 緒 言

核酸やタンパク質などの生体高分子は厳密に制御された一次構造を有し、明確に規定された高次集積構造を形成することで、生体内において高度な機能を発現している。これは現在の高分子化学の水準からするとまさに究極のシステムと言える。このような精巧な高分子構造・集積を産み出す鍵となるのは、細胞という組織化されたナノ空間内で DNA が持つ分子情報を正確に翻訳・複製・転写しているところにある。つまり、ナノスケールの空間に情報を組み込み、それを的確に表現することができれば、究極に構造が制御された高分子材料を創出できることを自然が示している。このような背景の元、我々は分子が規則的に配列した結晶性ナノ空間が新しい高分子制御場として機能するのではと考えた。特に金属イオンと有機配位子との自己集合により構築される多孔性金属錯体(MOF)を用いれば、これまでの多孔性材料とは異なり、ナノ細孔のサイズ、形状、周期性、表面機能を合理的に設計することができる。本講演では、MOF が有する特徴を駆使することで、従来法では達成ができない高分子の合成・集積・分離が可能になることを述べる [1)]。

2. MOF を利用した精密高分子合成・集積

MOF のナノ空間を重合反応場として利用すれば、得られる高分子の反応位置、立体規則性、分子量などの一次構造の制御が可能になる。 例えば、MOF 空間内でラジカル重合を行うと、狭いナノ空間中で成長ラジカルが効果的に保護されるため、リビング重合的に進行する [2a)]。得られた高分子の一次構造は、空間のサイズや形状、表面状態に応じて変化し、高イソタクチック高分子やキラル高分子の合成や、通常では達成できないシークエンスを持った共重合体を得ることもできた [2b-e)]。

ベンゼン環が無数に繋がったポリアセンは、100 年以上にわたり多くの研究者がその合成に挑んできたが、アセン分子は長くなると溶解性や安定性が大きく低下するため、実現には至らなかった。最近、我々は MOF 空間で前駆体高分子を制御合成した

© The Chemical Society of Japan

後、熱変換を施すことで、長いものではベンゼン環が数十個以上繋がったポリアセンを初めて合成した（図 1）[2f]。

MOF を鋳型とすることで、高分子の集積状態の制御もできる。例えば、MOF の骨格内で架橋重合を施すことで、鎖の配向が完全に一方向に完全に制御された高分子集積体や、単一モノマー分子の厚みしか持たない二次元超薄膜高分子を開発した [2g,h]。MOF の細孔内に異種高分子を取り込み、その鋳型を除去するという非平衡的な手法により、種々の高分子を分子レベルで混ぜることにも成功し、元来、混じり合わない非相溶性高分子でも混合できることを実証した [2i]。

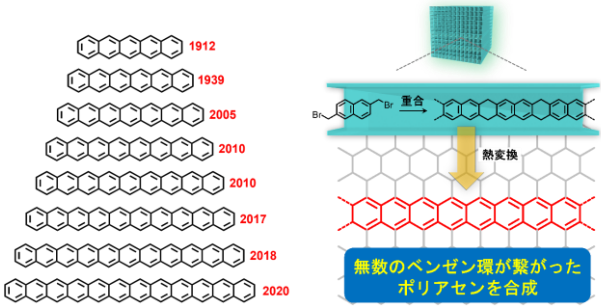


図 1　アセン合成の歴史（左）と MOF を用いたポリアセン合成（右）

3. MOF を利用した精密高分子認識・分離

モノマーが無数につながった高分子は多種多彩な構造を持つ。単一モノマーのみの重合体であったとしても、生成高分子の分子量には分布が生じ、複数のモノマーを使用した場合はシークエンスの乱れが出る。反応位置および立体規則性の制御も困難なことが多く、日常的に使用されている高分子材料は、様々な高分子鎖の混合物となっている。言うまでもなく、高分子の構造がその物性を決定するので、欲しい高分子のみを取り出し、分離精製を行うことは学術的・産業的にも非常に重要な課題となっている。MOF の規則性細孔を用いれば、糸まり状の高分子鎖を引き延ばして空間に配列できるため、鎖構造を余すことなく認識できる [3]。これにより、分子量はもちろん [3a]、高分子鎖における末端基の違い [3b,c]、線状と環状の違い [3d]、共重合体中のモノマー組成 [3e]でさえ見極める他に比類を見ない高分子認識・分離を実現した（図 2）。

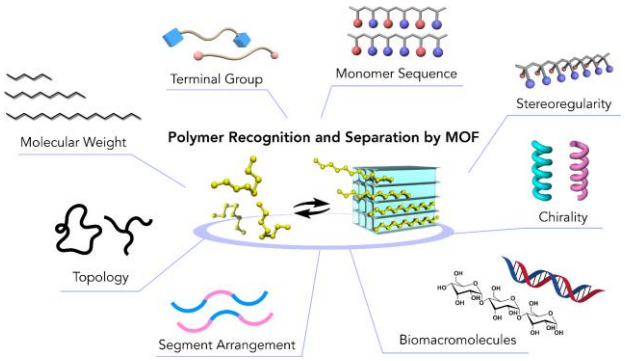


図 2　MOF を使った高分子の認識・分離

(1) (a) *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1228 (2009). (b) *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3108 (2017). (c) *Chem. Commun.* **54**, 11843, (2018). (d) *Matter* **3**, 652, (2020). (e) *Acc. Chem. Res.* **54**, 3593 (2021).
(2) (a) *Chem. Commun*. 5968 (2005). (b) *Macromolecules* **41**, 87 (2008). (c) *J. Am. Chem. Soc*. **132**, 4917 (2010). (d) *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19565 (2019). (e) *Nature Commun.*, **9**, 329 (2018). (f) *Nature Synth.* **2**, 848 (2023). (g) *Nature Chem*. **5**, 335 (2013). (h) *Nature Commun.* **11**, 3573 (2020). (i) *Nature Commun*. **6**, 7473 (2015).
(3) (a) *Chem. Sci.* **12**, 12576 (2021). (b) *Nature Commun*. **9**, 3635 (2018). (c) *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701 (2020). (d), *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 11830 (2021). (e) *Chem* **9**, 2817 (2023).

© The Chemical Society of Japan

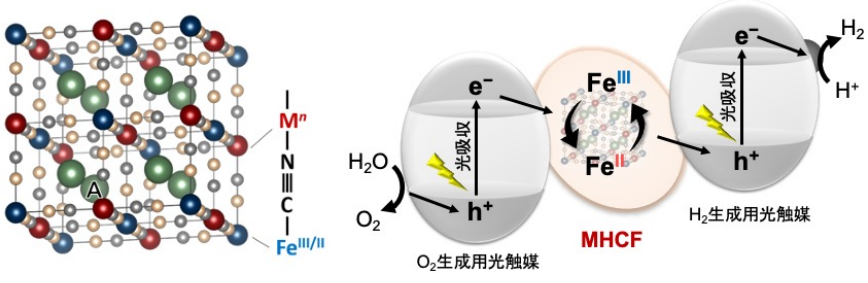
プルシアンブルー類縁体を用いる可視光水分解系の構築

（京大院工）○阿部 竜
Construction of visible-light-driven photocatalytic water splitting systems using Prussian blue analogues (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ryu Abe

The construction of Z-scheme water splitting systems, which consist of two different photocatalysts and an electron mediator, is an effective approach toward harvesting a wide portion of the solar light spectrum; however, the success has often depended on the affinity between photocatalyst surfaces and electron mediator. Herein, an effective strategy for overcoming this issue is reported: activation of originally inactive materials *via* surface modification with metal hexacyanoferrate (MHCF) nanoparticles, thus expanding the choice of H_2-evolving photocatalysts. It is also disclosed that some MHCF nanoparticles function as effective solid electron mediators for achieving interparticle Z-scheme water splitting.
Keywords : Photocatalysts, Z-Scheme Water Splitting, Visible Light, Prussian Blue Analogues, Electron Mediators

光合成の二段階光励起を模倣した Z スキーム型水分解系は、非酸化物など種々の可視光応答型半導体が適用可能なことから、広範囲の太陽光スペクトルを利用する高効率水分解系の有力候補として盛んに研究されている [1]。Z スキーム型水分解系は、H_2 生成用と O_2 生成用の二種の光触媒と共に、両者間の電子伝達を担う電子伝達体からなる。当初は IO_3^-/I^- や Fe^{3+}/Fe^{2+} などのイオン系レドックス対が用いられてきたが、最近では Au や RGO などの導電性材料を用いた固体間 Z スキーム系も報告されている。しかし、意図した方向への電子伝達とそれに伴う水分解が進行するかの成否は、レドックス対の光触媒表面への吸着特性などに支配され、電子伝達の熱力学的要件を満たしていても水分解が進行しないことが多く、結果として成功例を制限してきた。

我々は、H_2 生成用光触媒の表面を、プルシアンブルー類縁体のメタルヘキサシアノフェレート（MHCF）で修飾すると、MHCF 中の Fe^{III}/Fe^{II} サイクルを介して水溶液中のレドックス対の酸化が促進されることで H_2 生成効率が発現または顕著に向上し、様々な新規 Z スキーム系の構築が可能になること、さらに MHCF が固体間 Z スキーム系の電子伝達体としても機能することも見出した [2]。MHCF は M 種の変更により Fe^{III}/Fe^{II} の酸化還元電位等を制御できるため、用いる光触媒材料に合わせた設計と高効率化が可能となる。



1) R. Abe, J. Tang et al., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201.
2) H. Matsuoka, R. Abe et al., *Solar RRL* **2023**, 2300431 (12 page).

© The Chemical Society of Japan

物質空間テクトニクス：PCP/MOF の高次構造制御と機能開拓

（名大院工[1]・クイーンズランド大学[2]）○山内 悠輔[1,2]

Materials Space-Tectonics: Higher-Order Structural Control and Functional Exploration of PCP/MOF ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*University of Queensland*) ○Yusuke Yamauchi[1,2]

PCPs/MOFs, with their large surface area, hold promise for diverse applications. However, the presence of organic sites within the framework limits electrical conductivity, making PCPs/MOFs unsuitable for electrochemical applications like energy storage/conversion. Utilizing molecular templating and polymer coating, we achieve precise control over PCP/MOF morphology and pores on a meso-to-macro scale. Direct thermal decomposition of these PCPs/MOFs allows for functional exploration.

Keywords: Porous Materials; Carbon

PCP/MOF は，大きな比表面積を有し，広い用途への応用が期待されています。しかし，有機部位が骨格中に存在するため，電気伝導率が低く，エネルギー貯蔵・変換などの電気化学的な応用展開には不向きでした。我々のグループは，これまで PCP/MOF を前駆物質として用い，不活性雰囲気下で熱分解させる手法により，新しい多孔性炭素系物質を創出させてきました。これらの物質群は，従来の PCP/MOF とは異なり，高い電気伝導性と化学的・構造的安定性を兼ね備えています。

PCP/MOF を炭化する手法はこれまでいくつか報告はされていましたが，我々のグループでは PCP/MOF を出発物質として利用し，一切の炭素前駆体を追加することなく，それらを不活性雰囲気下で「直接」熱分解する新たな条件と方法論を確立し，形態と細孔構造が精密にデザインされた新しい多孔性炭素材料を合成するプロトコルを世界に先駆けて発表しました。特に，蓄電池技術においては，この新材料が持つ高い電気伝導性が内部抵抗を低減し，ナノ細孔空間によってエネルギー密度や出力密度の向上をもたらします。同様に，触媒としての利用においても，無数のナノ細孔が無数の触媒活性サイトを露出させ，効率的な反応促進が期待されます。

現在まで，分子鋳型や高分子被覆などを用いて，PCP/MOF の形態や細孔をメソ～マクロレンジで高度に制御し，それらを直接熱分解させることで，機能の開拓を試みてきました。最近では，炭化物や金属・金属酸化物などと組み合わせた炭素複合材料など，新たな機能の創発にも貢献しています。本講演では、我々の一連の研究成果を紹介します。

References:

[1] J. Am. Chem. Soc., 134, 2864 (2012); [2] Nature Chem., 8, 638–639 (2016); [3] J. Am. Chem. Soc., 144, 9280–9291 (2022); [4] J. Am. Chem. Soc.,137, 1572–1580 (2015); [5] Nature Protocols, 17, 2990–3027 (2022); [6] Adv. Mater., 29, 1604898 (2017); [7] J. Am. Chem. Soc., 145, 9242–9253 (2023); [8] J. Am. Chem. Soc., 144, 17457–17467 (2022); [8] J. Am. Chem. Soc., in press.

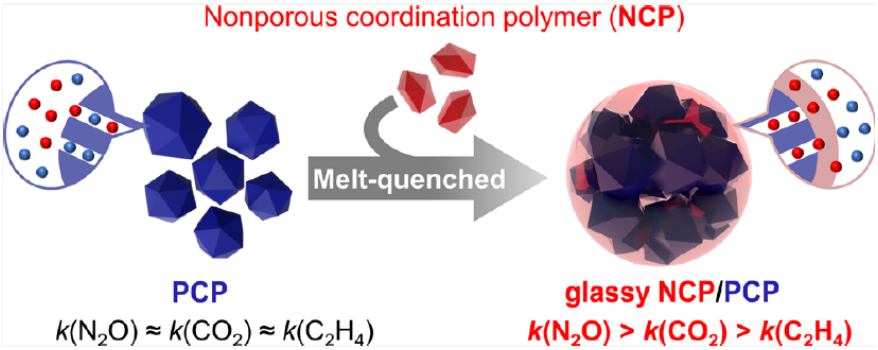
© The Chemical Society of Japan

非多孔性配位高分子のガラス化とガス分離への応用

（北大院地球環境）○野呂 真一郎
Vitrification of nonporous coordination polymers and their application to gas separation ([1]*Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University*)○Shin-ichiro Noro

Gas separation is one of the porous functions, and many porous coordination polymers or metal-organic frameworks (PCPs or MOFs) have been investigated for their gas separation ability. On the other hand, researchers have yet to use nonporous coordination polymers (NCPs) without pores for gas separation. We have focused on the ability of nonporous organic polymer membranes to separate gas mixtures through gas dissolution and diffusion mechanisms and have found that selective gas permeation can be achieved by vitrification of NCPs.
Keywords : Porous Coordination Polymer/Metal-Organic Framework; Nonporous Coordination Polymer; Vitrification; Selective Gas Permeation

ガス分離は多孔性機能の一つであり、これまで多くの多孔性配位高分子・金属有機構造体（PCP or MOF）でガス分離能が検討されてきた。一方で、細孔のない非多孔性配位高分子（NCP）をガス分離に用いた研究者はこれまでいなかった。我々は非多孔性有機高分子膜がガス溶解・拡散機構により混合ガスを分離できることに着目し、NCP をガラス化することで選択的なガス透過が発現することを見出した（下図）[1)]。本発表では、配位高分子をガラス化するための分子設計、NCP 結晶およびガラスの構造解析、NCP ガラスのガス透過性について紹介する。



1) Composite with a Glassy Nonporous Coordination Polymer Enhances Gas Adsorption Selectivity. X. Zheng, M. Kato, Y. Uemura, D. Matsumura, I. Yagi, K. Takahashi, S. Noro, T. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1257.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:30 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3am] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

エネルギーの最終形態である“熱”を最大限に活用することで、省エネルギーとカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。理論の高度化、計測技術の発展、新材料の発見など、近年の熱エネルギー工学の発展には目を見張るものがあります。本セッションでは、使う熱や廃棄される熱の量を減らす技術（Reduce）、熱を「熱のまま」再利用する技術（Reuse）、熱を「他の形態に」変換して利用する技術（Recycle）、すなわち、熱の3Rを中心に、この分野で活発に研究を展開されているアカデミアや企業の先生方にご講演を頂くことで、この分野の最新動向、課題、将来の展望などについて広く議論します。

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

[A1433-3am-01]

熱エネルギーのリサイクルとアップグレード

○小林 敬幸[1] (1. 名古屋大学)

日本語 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1433-3am-02]

低温再生型粘土系吸着剤を用いた熱利用システム

○鈴木 正哉[1]、宮原 英隆[1]、万福 和子[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

日本語 基調講演

10:10 ~ 11:10

[A1433-3am-03]

熱工学の進展とCNへの挑戦

○花村 克悟[1] (1. 東京工業大学)

11:10 ~ 11:30

[3A143301-03-5add]

インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

熱エネルギーのリサイクルとアップグレード

（名大院工[1]）○小林 敬幸[1]
Thermal Energy Recycling and Upgrading ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Noriyuki Kobayashi[1]

Thermal energy has a lower energy density than other forms of energy, making its use more costly. To promote the use of thermal energy in the future, it is important to develop technologies to recycle or upgrade the quality of heat according to the form of thermal energy, such as compounds, hot water, and hot air, and it is also essential to develop materials with the capabilities to support these technologies. It is also important to design technologies that can use thermal energy in different ways when it is stored and then dissipated. In recent years, there has been a focus on thermal storage not only for energy saving in industrial processes, but also for electric vehicles. Furthermore, large-capacity storage is also attracting attention as a method for leveling the demand for electricity from renewable energy sources. The important performance indicators for any application are heat storage density, heat charge/discharge rate, and upgradability (temperature rise and temperature fall), but these performances are often competitive. Thus, the design must take into account the heat transfer rate, mass transfer rate, and chemical reaction rate, as well as material selection.

In this presentation, the concept of these technologies, recent trends, and examples of the speakers' efforts will be discussed.
Keywords：　heat, thermal energy, technology, thermal energy storage, upgrading

熱エネルギーはエネルギー密度が他のエネルギー形態と比べて小さいため，その利用コストが大きくなる．将来の熱エネルギーの利用の促進には，化合物，熱水，熱風などの熱エネルギーの形態に応じて，熱をリサイクルしたり質的向上を図るアップグレードする技術の進展が重要であり，それを支える機能を有する材料開発も不可欠である．また，熱エネルギーを貯蔵した後で放熱する際の熱の利用形態に応じた技術設計も重要である．近年では工業プロセスの省エネルギー向けのみならず，電動自動車向けの熱ストレージとしても着目されている．さらに，再生可能エネルギー由来の電力デマンドの平準化のための一つの手法として，大容量のストレージとしても注目されている．何れの用途においても重要な性能指標には，蓄熱密度，蓄放熱速度，アップグレード性（昇温，降温）があるが，これらの性能は競合的であることが多く，材料の選択とともに伝熱速度，物質移動速度，化学反応速度を考慮した設計が求められる．

講演ではそれらの技術の概念と近年の動向や演者らの取り組み実例について述べる．

© The Chemical Society of Japan

低温再生型粘土系吸着剤を用いた熱利用システム

○鈴木 正哉[1]・宮原 英隆[1]・万福 和子[1]
Heat utilization system using low-temperature regenerated clay adsorbent ([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Masaya Suzuki[1], Hidetaka Miyahara[1], Kazuko Mampuku[1]

We conducted a demonstration test of an offline heat transport system using HASClay, a clay-based adsorbent that can be dried at temperatures below 100 degrees Celsius, with separate heat recovery locations and heat utilization locations. At the heat recovery site, waste heat of approximately 100 degrees Celsius generated by the gas engine cogeneration system equipment in the factory was used to dry the adsorbent by introducing it into a tank filled with 5.5 tons of Hasclay. Heat utilization was carried out at a swimming center 2 km away, and a tank filled with Hasclay was transported on a large trailer. At the swimming center, the high-temperature air generated by supplying high-humidity air from the heated pool to a tank filled with Hasclay was used as a heat source to heat the 25-meter pool and supply hot water for the bathrooms. Dry air at room temperature after being used for heating was used not only to ventilate the pool ceiling and heat the pool interior, but also to prevent condensation. In this offline heat transport demonstration test, 50 round-trip operations were conducted and a heat storage efficiency of over 90% was confirmed. The swimming center is still utilizing heat, and its running costs are in the black.
Keywords : Heat transport; clay-based adsorbent; waste heat; low temperature drying; HASClay

100 度以下の低温で乾燥が可能な粘土系吸着剤ハスクレイを用い、熱回収場所と熱利用場所が異なる、オフライン型熱輸送システムの実証試験を行った。熱回収場所では、工場内のガスエンジン・コージェネレーションシステム設備にて発生する 100 度程度の排熱を用い、5.5 トンのハスクレイを充填したタンクに導入することによって乾燥させた。熱利用は、2km 離れたスイミングセンターにて行い、大型トレーラーにてハスクレイを充填したタンクを輸送した。スイミングセンターでは、ハスクレイを充填したタンクに温水プールの高湿度な空気を供給することにより発生する高温空気を熱源として、25m プールの温水加温と浴室に用いる温水供給を行った。加温に用いられた後の常温の乾燥空気は、プール天井内の換気やプール室内の暖房のみならず、結露防止としても利用された。このオフライン熱輸送の実証試験では、50 回の往復運転を行い 90%以上の蓄熱効率が確認された。このスイミングセンターでの熱利用は、今も行われており、ランニングコストは黒字となっている。

© The Chemical Society of Japan

Advances in Thermal Engineering and Challenge to Carbon Neutrality

(*School of Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○ Katsunori Hanamura
Keywords: Thermal Contact Resistance; Heat Flux; Energy Conversion Efficiency; Phonon Engineering; Molecular Dynamics

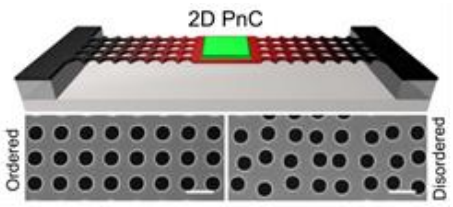
For protection of global warming, many challenging researches for reduction of emission of carbon dioxide are conducting in thermal engineering from macroscopic and microscopic aspects though not directly as a DAC (Direct Air Capture). They are focusing on decrease in thermal resistance, increase in heat flux and energy conversion efficiency using phonon or photon engineering and molecular dynamics associated with nanoscale technologies and measurement skills.

Heat transfer is based on transport of vibrational motion waves (Phonons) with a various frequency. Using a nanoscale hall array (phononic crystal) in Fig.1(a), the frequency and the direction of Phonons, i.e., the heat flux can be controlled in a thin substrate. In an atomic scale, a superlattice structure made alternatively by two atomic GaN layers and two atomic AlN layers at the interface between a GaN semiconductor and a diamond heat spreader produces a spontaneous piezo-electric coherent wave transport to increase the heat flux to remove the hot spot generated around an area close to the Drain in the HEMT (High Electron Mobility Transistor) device as shown in Fig.1(b). In molecular and polymer scales, Triptycene-OH structure made on an Au surface provides a low thermal contact resistance since the water molecules intercalate into the clearance of the structure of the SAMs (Self Assembly Materials) to increase a chance of energy transport as shown in Fig.1(c). The measurement of molecular-level thermal properties of the SAMs is developed successfully with a high resolution through near-field radiation effect depending strongly on the distance between the top surface of molecules and a sharp probe edge as shown in Fig.1(d). Using a TWA (Thermal Wave Analysis) method, the thermal diffusivity of the sample with only a sub-millimeter size can be measured as shown in Fig.1(e). In Fig.1(e), the thermal diffusivities of an Erythritol-COF (Covalent Organic Framework) and a Mannitol-COF could be measured for thermal storage materials with a high heat transfer framework structure. In addition, a 13-Phage virus will become a candidate for high thermal diffusivity electric-insulators by an arrangement of orientation and a choice of decorating molecules as shown in Fig.1(f). For generation of electricity, a solar TPV (Thermo-Photo-Voltaic) system provides a high impact for the carbon neutrality. In this system, a tungsten emitter temperature rises by a concentrated solar energy, then the thermal radiation emitted from the tungsten emitter surface is converted into electricity, depending on bandgaps of the top and the bottom semiconductors as shown in Fig.1(g). On the other hand, thermal radiation with a long wavelength is almost reflected by the surface of Au-mirrorlike back electrode. Relating to this system, spectral control of near-field radiation by a pillar array structured surface is conducting as shown in Fig.1(h). Using the spectral control of radiation, a

© The Chemical Society of Japan

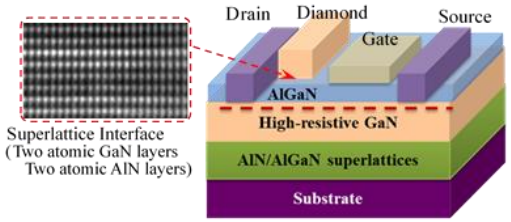
temperature of a thin film made of silica beads in a transparent plastic matrix on an Ag layer becomes lower than the atmospheric one even in day-time as shown in Fig.1(i).

Many researches for carbon neutrality are successfully developed in a range of laboratory-scale. However, it is not easy to install those ideas into practical systems as a quantitative contribution for reduction of emission of carbon dioxide.



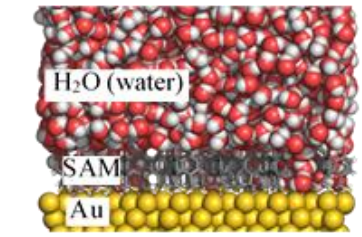
Phononic crystal by hall array

(a)



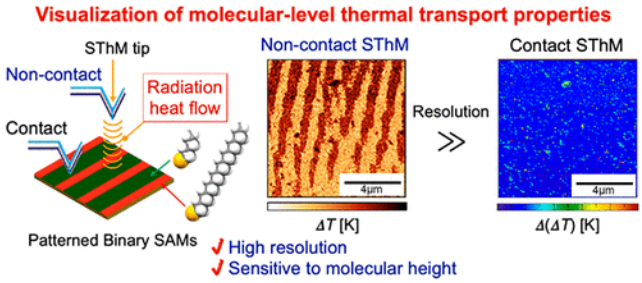
Hot spot cooling by diamond with superlattice interface

(b)

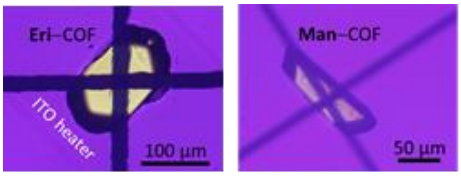


Au-Triptycene-OH structured SAM

(c)

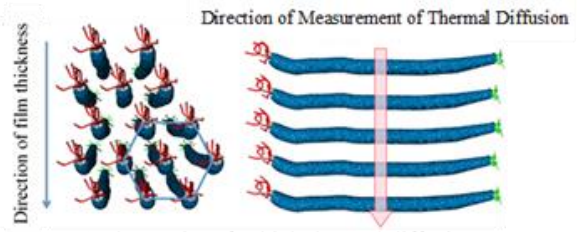


(d)



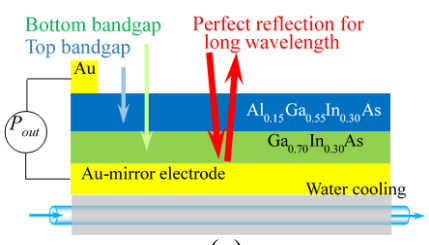
Measurement of thermal diffusivity of Erythritol-COF and Mannitol-COF

(e)

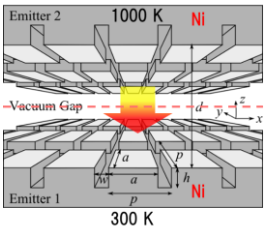


13-phage virus for high thermal diffusion

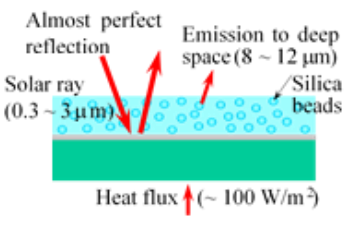
(f)



(g)



(h)



(i)

Fig.1 Various challenges to carbon neutrality from thermal engineering aspects

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3pm] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者：是津 信行、田村 興造

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが，新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学，マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか，材料開発現場では，概念や理論の構築に留まらず，MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは，多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に，ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する，ＭＩ応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

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 依頼講演
13:00 ~ 13:40
[A1431-3pm-01]
データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用
○古山 通久[1] (1. 信州大学)

日本語 依頼講演
13:40 ~ 14:20
[A1431-3pm-02]
SPring-8を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析
○河村 直己[1]、高木 康多[1]、河口 彰吾[1]、山田 大貴[1]、Ibrahima GUEYE[1]、芦谷 拓嵩[1]、尾原 幸治[2]、廣井 慧[2]、坂田 修身[1] (1. 公益財団法人　高輝度光科学研究センター、2. 島根大学)

日本語 依頼講演
14:20 ~ 15:00
[A1431-3pm-03]
多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化
○村上 恭和[1]、山本 知一[1]、川見 洋一郎[1]、松村 晶[2] (1. 九大、2. 久留米高専)

日本語 依頼講演
15:00 ~ 15:40
[A1431-3pm-04]
ハイスループットスクリーニングを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索
○三上 仁志[1]、土屋 洋人[1]、神山 梓[1]、迫田 昌史[1] (1. 本田技術研究所)

© 2024 公益社団法人日本化学会

データ駆動型材料創製のための実在系計算化学とハイエントロピー材料への応用

（信州大先鋭研）○古山 通久
Real-system Computational Chemistry for Data-driven Materials Development and Its Applications to Multi-elemental High Entropy Materials (*Research Initiative for Supra Materials, Shinshu University*) ○Michihisa Koyama

The challenges in applying materials informatics to functional materials are to predict not only functionality but also stability, and to realize activity prediction that incorporates the heterogeneity of the active site structure of the real system. The author has clarified the origin of the properties that differ from those of the bulk by first-principles calculations of real systems that incorporate the real system structure without simplification by using a supercomputer. In addition, about 10,000 data points have been accumulated using nano-alloy structural models. In order not only to discover active new materials but also to create materials useful to society, it is important to construct a digital twin corresponding to physical space (physical space) in virtual space (cyberspace) to explore and evaluate materials at a throughput that surpasses that of experimental science. The author will present the details of ongoing efforts and future prospects, based on concrete examples in the multi-elemental materials.
Keywords : Computational Chemistry; Multi-element material; Real-system; Digital Screening

マテリアルズ・インフォマティクスを機能材料に適用する際の課題は、機能のみならず安定性を考慮した予測すること、実在系の活性点構造の不均一性を取り込んだ活性予測を実現することである 1)。著者は、スーパーコンピュータを用いることで実在系構造を簡略化せずに取り込んだ実在系第一原理計算によりバルクと異なる特性の起源を明らかにしてきた 2-13)。さらに、ナノ合金構造モデルを用いたデータを約 10,000 点蓄積してきた。

単に活性な新物質を発見するのみならず、社会に役立つ材料を創製するために、物理空間（フィジカルスペース）に対応したデジタルツインを仮想空間（サイバースペース）に構築し、実験科学を凌駕するスループットでの材料の探索、評価を実現することが重要である 14)。著者らがこれまでに取り組んできた多元素材料を具体例とした取り組みの詳細と今後の展望について紹介する。

謝辞　本研究の一部は、科研費特別推進研究（20H05623）および環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」、科学技術振興機構 CREST（JPMJCR21B3）、内閣府戦略的イノベーション創造プログラム「マテリアル事業化イノベーション・育成エコシステムの構築」により実施された。第一原理計算の一部は東北大学金属材料研究所の MASAMUNE-IMR 上で実施した。

1) Unfolding adsorption on metal nanoparticles: Connecting stability with catalysis, J. Dean, M. G. Taylor, G. Mpourmpakis, *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaax5101.

© The Chemical Society of Japan

2) Thermodynamic stability of Pd–Ru alloy nanoparticles: Combination of density functional theory calculation, supervised learning, and Wang–Landau sampling, Y. Nanba, M. Koyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 15452-15461.
3) Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level In-sight into the Electronic Structure, D. Wu, K. Kusada, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, O. Seo, I. Gueye, J. Kim, L. S. R. Kumara, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 3365–3369.
4) Thermodynamic Stabilities of PdRuM (M = Cu, Rh, Ir, Au) Alloy Nanoparticles Assessed by Wang–Landau Sampling Combined with DFT Calculations and Multiple Regression Analysis, Y. Nanba, M. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2484-2492.
5) Density Functional Theory and Machine Learning Description and Prediction of Oxygen Atom Chemisorption on Platinum Surfaces and Nanoparticles, D. S. Rivera Rocabado, Y. Nanba, M. Koyama, *ACS Omega* **2021**, 6, 17424–17432.
6) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, K. Kusada, D. Wu, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, X. Quy Tran, T. Toriyama, S. Matsumura, A. Ito, K. Sato, K. Nagaoka, O. Seo, C. Song, Y. Chen, N. Palina, L. S. R. Kumara, S. Hiroi, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Adv. Mater.* **2021**, 2005206.
7) An Element-Based Generalized Coordination Number for Predicting the Oxygen Binding Energy on Pt3M (M = Co, Ni, or Cu) Alloy Nanoparticles, Y. Nanba, M. Koyama, *ACS Omega* **2021**, 6 (2021) 3218–3226
8) Electronic Structure and Phase Stability of Pt_3M (M = Co, Ni, and Cu) Bimetallic Nanoparticles, D. S. R. Rocabado, Y. Nanba, M. Koyama, *Comput. Mater. Sci.* **2020**, 184, 109874.
9) NO Adsorption on 4d and 5d Transition Metal (Rh, Pd, Ag, Ir, and Pt) Nanoparticles: Density Functional Theory Study and Supervised Learning, Y. Nanba, M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 28114–28122.
10) The Effect of SnO_2(110) Supports on the Geometrical and Electronic Properties of Platinum Nanoparticles, D. S. R. Rocabado, T. Ishimoto, M.Koyama. *SN Appl. Sci.* **2019**, 1, 1485.
11) Theoretical study of tetrahedral site occupation by hydrogen in Pd nanoparticles, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Chem. Phys.* **2018**, 148, 034705.
12) Structural Stability of Ruthenium Nanoparticles: A Density Functional Theory Study, Y. Nanba, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27445–27445.
13) Electronic Structure and Phase Stability of PdPt Nanoparticles, T. Ishimoto, M. Koyama, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 736–740.
14) 特集：ありえない物質を作る　“新元素”を生む現代の錬金術，*日経サイエンス*, **2024**, 54, pp. 28-39.

© The Chemical Society of Japan

SPring-8 を利用した多元素ナノ合金の原子配列および電子状態の解析

（JASRI[1]・島根大学[2]）○河村 直己[1]・高木 康多[1]・河口 彰吾[1]・山田 大貴[1]・Ibrahima Gueye[1]・芦谷 拓嵩[1]・尾原 幸治[2]・廣井 慧[2]・坂田 修身[1]
Analysis of Atomic Arrangement and Electronic States in Multi-element Nanoalloys using SPring-8 ([1]*JASRI*, [2]*Shimane University*) ○Naomi Kawamura,[1] Yasumasa Takagi,[1] Shogo Kawaguchi,[1] Hiroki Yamada,[1] Ibrahima Gueye,[1] Hirotaka Ashitani,[1] Koji Ohara,[2] Kei Hiroi,[2] and Osami Sakata [1]

Multi-element nanoalloys are materials composed of many elements, and their crystal structures (including local atomic arrangements) and electronic states are of interest because of the potential for innovative functions that differ from the properties of each element. X-ray diffraction (XRD) to determine crystal structure and atomic arrangement, photoelectron spectroscopy (PES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) to determine element-specific electronic states are effective tools. In the case of multi-element nanoalloys, it is difficult to obtain detailed information on the atomic arrangement and electronic states. However, XRD, hard X-ray PES (HAXPES), and X-ray absorption and emission spectroscopy (XAS & XES) can be used for highly efficient and accurate analysis by utilizing their properties owing to SPring-8 with the low-emittance and high-brilliance synchrotron radiation X-rays emitted from undulator light source. Currently, in order to provide information for materials informatics, atomic arrangement and element-specified electronic states are analyzed by applying these methods to multi-element nanoalloys by promoting high-throughput and automation of these measurement methods. In this talk, we will introduce these techniques to elucidate the unique functionalities of multi-element nanoalloys from the viewpoint of atomic arrangement and electronic structure.
Keywords : Multi-element Nanoalloys; X-ray Diffraction, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, X-ray Absorption and Emission Spectroscopy

多元素ナノ合金は複数種の元素から合成された物質であり、個々の単元素で構成される物質と異なる革新的な機能を発現する可能性を秘めているため、その機能発現メカニズム解明において、結晶構造（局所的な原子配列）や電子状態に興味が持たれている。結晶構造や局所原子配列の決定にはX線回折（XRD）、元素選択的な電子状態の決定には光電子分光（PES）やX線吸収（XAS）が有用な手法として挙げられるが、多元素ナノ合金の場合、平均粒子サイズが小さい、含有元素量が少ない、構成元素種が多く区別が困難、等の理由から実験室系のXRD装置や従来のPESやXAS法では、感度や精度に問題があり、多元素ナノ合金に対する原子配列や電子状態に関する詳細な情報の取得が困難であった。

大型放射光施設SPring-8では、挿入光源アンジュレータからの低エミッタンス・高輝度放射光X線が利用可能であり、その特性を活かすことによってXRD、硬X線PES（HAXPES）、およびX線吸収・発光分光（XAS・XES）という手法が高感度でかつ高精度で実施可能である。これらの手法を多元素ナノ合金に適用し、原子配列や元

© The Chemical Society of Japan

素選択的な電子状態の解析を進めている。また、マテリアルズ・インフォマティクスに寄与する情報の提供に向け、これらの手法のハイスループット化や自動化を実現し、現状では XRD 計測は 200 試料/日、HAXPES 計測は 10 試料/日、XES 計測は最大 5 試料の自動計測が可能となっている。また、実触媒環境での反応観察のための *in-situ/operando* 計測の開発にも取り組んでいる。本講演では原子配列および電子状態の視点から多元素ナノ合金特有の機能性解明を目指したこれらの手法について紹介する。

【謝辞】
本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

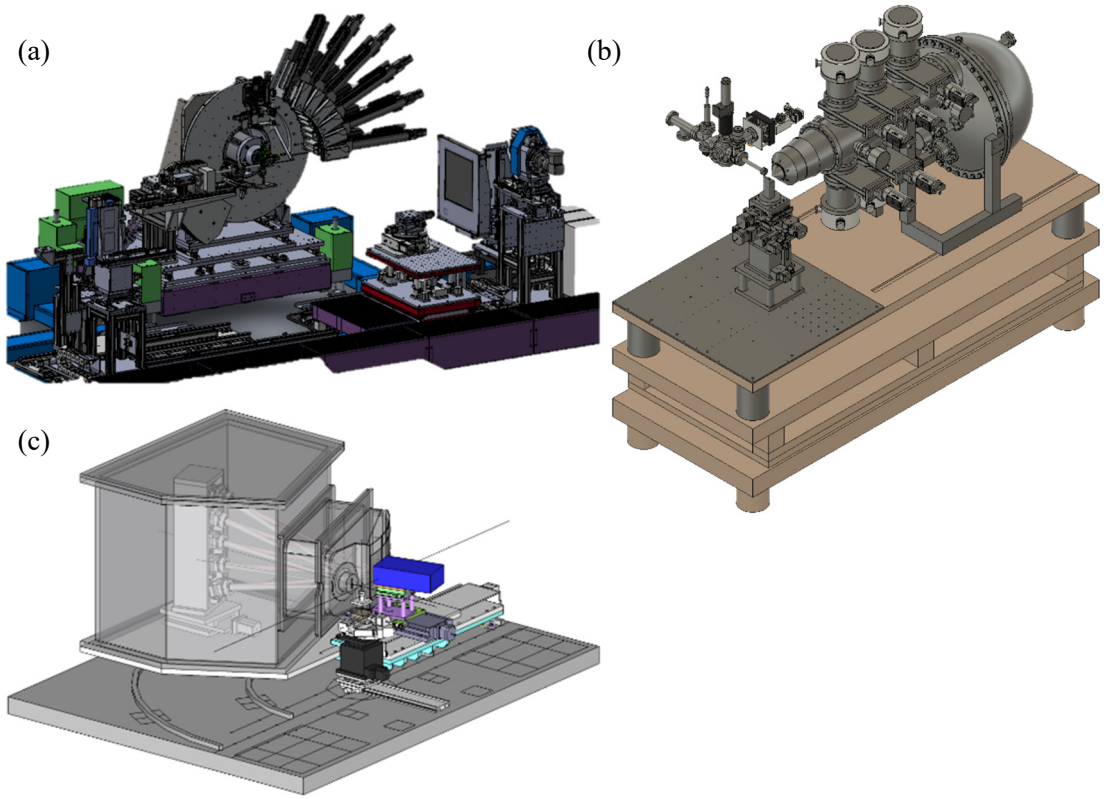


Fig. (a) High-throughput XRD measurement system at BL13XU, (b) HAXPES measurement system under actual reaction environment at BL46XU, and (c) High-efficience XES measurement system at BL39XU.

© The Chemical Society of Japan

多元素ナノ合金の解析に向けた電子顕微鏡技術の高度化

(九大院工[1]、九大超顕微解析研究センター[2]、久留米高専[3]) ○村上恭和[1,2]・山本知一[1,2]・川見洋一郎[2]・松村晶[3]

Advanced Transmission Electron Microscopy for the Studies of Multi-Element Metal Nanoparticles ([1]*Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Kyushu University*, [2]*The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University,* [3]*National Institute of Technology, Kurume College*) ○Yasukazu Murakami,[1,2] Tomokazu Yamamoto,[1,2] Youichiro Kawami,[2] Syo Matsumura[3]

Progress in the science and technologies of multi-element metal nanoparticles inspires further development in the scientific measurements which allow for high-throughput data collection and analysis of the catalytic nanoparticles. Transmission electron microscopy can be a powerful tool for the multidisciplinary research of multi-element metal nanoparticles in terms of the morphology, crystal structure, chemical composition, valency, etc. However, it remains yet challenging to achieve the automated data collection/analysis in transmission electron microscopy, as the data quality is highly dependent on the proficiency of scientists. To tackle this problem, the authors attempt to develop basic methods regarding the automated data collection/analysis of catalysts nanoparticles using scanning transmission electron microscopy (STEM).

As displayed in Fig. 1, STEM provides an element-sensitive image, in which metallic nanoparticles can be highlighted due to the difference in the cross section of inelastic electron scattering from that of support material. To determine the positions of nanoparticles in a STEM image, the authors applied the method of *objective detection* with the aid of deep learning. The other method referred to as *segmentation* enabled further advanced image analysis: that is, the latter method identifies the unfavored portion in STEM, in which two nanoparticles are overlayed with reference to the incident electrons. Application of those methods to analytical electron microscopy promotes high-throughput collection of chemical maps obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and other such useful data.

This study was partly supported by “Demonstration Project of Innovative Catalyst Technology for Decarbonization through Regional Resource Recycling” from the Ministry of the Environment, Japan.

Keywords : Electron Microscopy; Deep Learning; Nanoparticle; Catalyst; Image Analysis

多元素ナノ合金触媒に対するハイスループット合成とマテリアルズインフォマティクスの推進に同期して、構造・状態解析を担う計測分野でも技術の革新が求められている。ナノ粒子の形状、結晶構造、化学組成、構成元素の価数等を多面的に評価できる透過電子顕微鏡法は、多元素ナノ合金触媒の解析に欠かせない基幹的な手法である。その一方、良質なデータの収集や、複雑な電子顕微鏡画像の解釈には熟練した研究者の作業に頼る場面が多い。このため電子顕微鏡は、データ収集・データ解析の自動化には縁遠い存在であったと言える。このような技術的問題を解決するために、著者等は走査透過電子顕微鏡法(STEM)におけるデータ収集・データ解析の自動化、高効率化に関わる要素技術の開発を進めている。

図 1 が示す通り、STEM では電子の非弾性散乱断面積の違いに起因した、元素依存

© The Chemical Society of Japan

性のあるコントラストが得られるため、像強度をもとに金属ナノ粒子と担体を区別することができる。著者等は、深層学習を用いた「物体検出」により、STEM 画像中の金属ナノ粒子の位置を高い確度で決定できる要素技術を整備した。これに続く最近の研究では、深層学習による「セグメンテーション」の技術をもとに、ナノ粒子の存在位置だけでなく、隣接する粒子の重なり具合など存在形態の細部を解析できる技術基盤を整えている。今後、これらの要素技術を分析電子顕微鏡に実装し、所望の金属ナノ粒子に対してエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)による組成分析等を高効率で実施できる技術を確立する計画である。

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。

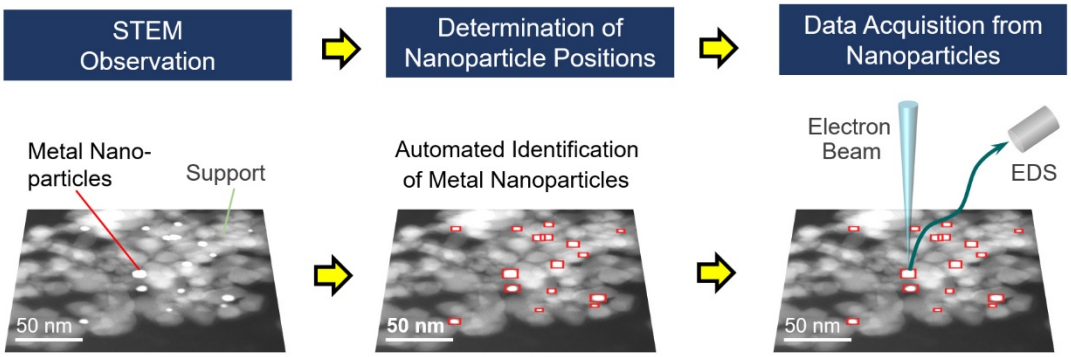


図 1 多元素ナノ合金の電子顕微鏡による自動解析のワークフロー。
Fig.1 Schematic illustration of automated transmission electron microscopy for multi-element metal nanoparticles.

© The Chemical Society of Japan

プロセス・インフォマティクスを用いた排ガス浄化用合金触媒の高効率材料探索

（本田技術研究所[1]）○三上仁志[1]・土屋洋人[1]・神山　梓[1]・迫田昌史[1]
Efficient Materials Discovery for Exhaust Gas Purification Alloy Catalysts Using Process Informatics ([1]*Honda R&D Co., Ltd*) ○Hitoshi Mikami,[1] Hiroto Tsuchiya,[1] Azusa Kamiyama,[1] Masafumi Sakota,[1]

High-entropy alloys (HEAs) consisting of five or more constituent elements have been applied to catalysts, and multi-element nano-alloy catalysts with specific reactivity and durability have been reported. HEAs, unlike conventional alloys, is characterized by incorporating a diverse array of elements. This alloy not only constitutes isoatomic fraction solid solution alloys but also encompasses compositionally complex alloys with non-uniform element ratios, alloys containing multiple principal elements, and precipitates with non-uniform ratios. Consequently, there exists the potential for the emergence of a novel alloy system that deviates from traditional alloy frameworks, offering anticipated superior properties.

In the discovery for HEAs catalysts, there is a huge search space for element and composition selection and optimization of synthetic conditions. In addition, alloy catalysts have alloy-specific degradation issues such as alloy separation and degradation of support materials due to separated elements, making it difficult to screen only by digital space and initial activity.

We have developed a high-throughput screening evaluation system with the ability to evaluate purification performance in consideration of durability and to collect, store, and analyze large amounts of data, coupled with efficient exploration of elements, compositions, and synthetic conditions using process informatics. This article introduces effective automotive exhaust gas purification catalysts for low-temperature activity and low cost, as well as practical applications and future developments.

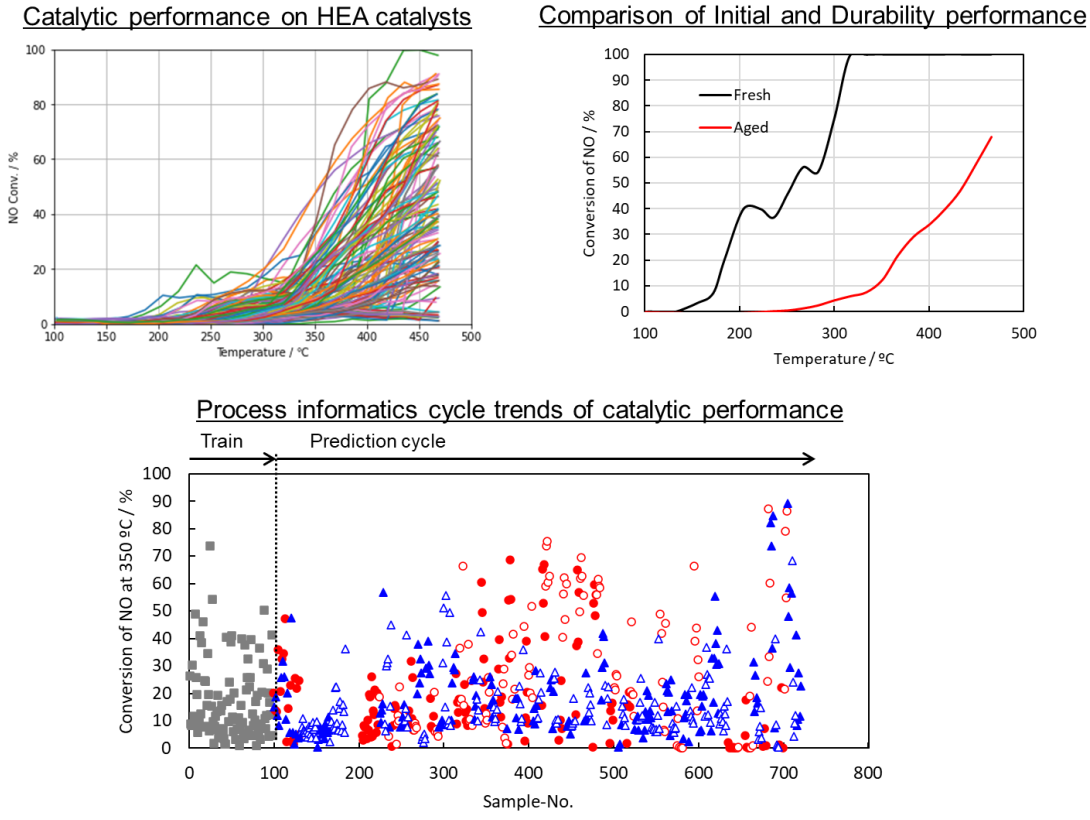
Keywords：high-throughput screening, initial degradation, Automotive catalyst, multi-element nano-alloy

排ガス浄化用 2 元合金触媒の効率的な探索として，触媒合成，活性評価による実験的スクリーニングと TEM 観察，分光分析などによるメカニズム解明や計算化学とデータ科学によるデジタルスクリーニングに取り組んできた [1-2]。近年，５種類以上の構成元素からなるハイエントロピー合金（HEAs）による高機能化を触媒に応用し，特異的な反応性や耐久性を有す多元素ナノ合金触媒が報告されている [3]。HEAs は，等原子分率固溶体合金だけでなく，Compositionally Complex Alloy や Multi Principal Element Alloy といった等原子分率から外れた高濃度固溶体合金や析出物を含めると，これまで探索されなかった多元系状態図の中央近傍領域の化学組成をもつ新規な合金であり，優れた特性を示す未踏の合金系創出の可能性を有す。一方，HEAs 触媒探索は，5 種類の元素，組成選択だけで 10^{98} 通りを超え，かつ合成条件を含めると最適

© The Chemical Society of Japan

化には膨大な空間を探索する必要がある。また，合金触媒は，合金分離や分離元素によるサポート材劣化など合金特有の劣化課題を有すため，デジタル空間や初期活性のみでスクリーニングすることは困難である。

耐久性を考慮した NOx，CO，HC 成分の浄化性能評価を実行する機能や大量サンプルの取り扱い，データ収集，格納，解析の自動化機能を備えたハイスループットスクリーニング評価システムと元素，組成および合成条件を効率的に探索するプロセス・インフォマティクスを融合し，自動車排ガス浄化触媒の課題である浄化性能の向上と貴金属使用コスト低減を解決する材料探索の実践的応用した取組み詳細と今後の展望について紹介する。



1) Materials Research Method using Smart Materials Informatics, A. Furukawa, T. Ikeda, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2017**, 29, 84.
2) Search for Alloy Catalyst for Automobile Exhaust Gas by Means of Integrated Flow of Experiments, First-principles Calculation, and Materials Informatics, S. Hirose, H. Mikami, M. Sakota, H. Takeori, T. Okayama, *Honda R&D Technical Review*, **2020**, 32, 97.
3) Highly Stable and Active Solid-Solution-Alloy Three-Way Catalyst by Utilizing Configurational-Entropy Effect, Kusada, K.; Wu, D.; Nanba, Y.; Koyama, M.; Yamamoto, T.; Tran, X. Q.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Ito, A.; Sato, K.; et al. *Adv. Mater.* **2021**, 33,2005206.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:35 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3pm] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

近年、疾患の分子レベルでの理解により新しい治療法の発展がもたらされ、従来の医薬品では対応が難しかったターゲットに対する医薬品の開発が進んでいます。また、既存の医薬品の見直しによる新たな治療戦略が展開されています。その背景として、創薬モダリティの選択肢の著しい増加や、従来の医薬品に対する画期的な開発手法の確立等が挙げられます。このセッションでは、創薬における新たな戦略を通じて世界に躍進するバイオベンチャーの方に講演をお願いし議論します。

聴講後のアンケートへのご協力をお願いいたします。

13:00 ~ 13:10

開会挨拶

日本語 依頼講演

13:10 ~ 13:50

[A1432-3pm-01]

HGFタンパク質を用いた再生創薬

○安達 喜一[1] (1. クリングルファーマ株式会社)

日本語 依頼講演

13:50 ~ 14:30

[A1432-3pm-02]

バイオベンチャーの挑戦―新規抗がん剤ダリナパルシンの開発とアジア展開

○荒井 好裕[1] (1. ソレイジア・ファーマ株式会社)

14:30 ~ 14:55

[3A143205-07-4add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

14:55 ~ 15:35

[A1432-3pm-03]

飛び出す研究者が成功する時代 -GO OUT戦略

○坪田 一男[1] (1. 株式会社　坪田ラボ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

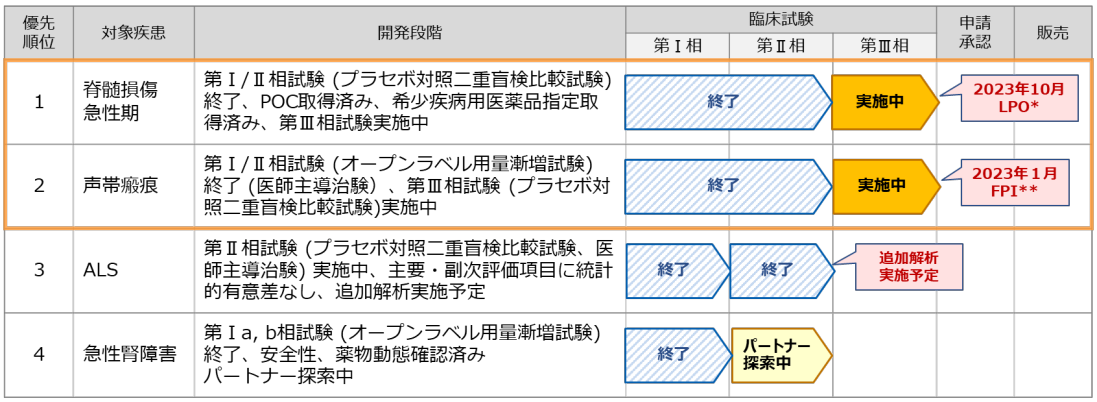
HGF タンパク質を用いた再生創薬

（クリングルファーマ株式会社）○安達 喜一
Regenerative drug discovery using HGF protein (*Kringle Pharma, Inc.*) ○Kiichi Adachi

HGF (Hepatocyte Growth Factor) is a multifunctional biological protein that protects, regenerates and repairs tissues and organs. Kringle Pharma has established a system for the production of pharmaceutical-grade recombinant human HGF and is using this as a platform to advance the development of novel regenerative therapeutics for rare diseases. Focusing on our late-stage pipeline, acute spinal cord injury and vocal fold scarring, this presentation will outline the prospects for commercialization.
Keywords : Hepatocyte Growth Factor; recombinant protein; regenerative drug; spinal cord injury; vocal fold scarring

HGF（肝細胞増殖因子）はマルチな作用を持つ生体内タンパク質であり、組織や臓器を保護し、再生・修復する働きを持つ。当社は、HGF を組換えタンパク質として医薬品グレードで製造する体制を確立しており、これをプラットフォームとして、希少疾患を対象に新たな再生治療薬の開発を推進している。当社のレイトステージパイプラインである脊髄損傷急性期および声帯瘢痕を中心に、実用化までの展望を概説する。
キーワード：肝細胞増殖因子、組換えタンパク質、再生医薬、脊髄損傷、声帯瘢痕

組換えヒト HGF タンパク質の開発パイプライン



* LPO：Last Patient Out（最終症例の経過観察期間終了）
** FPI：First Patient In（最初の症例登録）

© The Chemical Society of Japan

バイオベンチャーの挑戦—新規抗がん剤ダリナパルシンの開発とアジア展開

（ソレイジア・ファーマ株式会社）荒井好裕
The Challenge of a Biotech Venture: Development of Darinaparsin, a Novel Anticancer Drug, and its Expansion into Asia (*Solasia Pharma KK*) Yoshihiro Arai

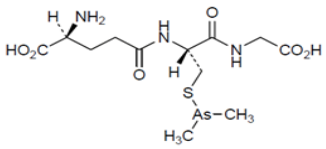
“Solasia” is a coined word combining the Latin words "Sol" for the sun and "Asia," and was established with the aim of contributing to not only Japanese patients but also Asian patients as a Japan-originated bio-venture company. In order to realize this corporate mission, we are aiming for clinical development and commercialization in the Asian market.

Darinaparsin is an organic arsenic compound with a glutathione conjugate structure. It is a novel antineoplastic agent that inhibits tumor growth by inducing apoptosis and cell cycle arrest in tumor cells through causing mitochondrial dysfunction and promoting the production of intracellular reactive oxygen species[1]. It was first commercialized in Japan after its efficacy and safety were demonstrated in an International joint clinical trial for the treatment of relapsed or refractory peripheral T-cell lymphoma[2]. Relapsed or refractory peripheral T-cell lymphoma has not been established as a standard therapy, and darinaparsin is expected to contribute to clinical practice as a new treatment option for this disease, and we aim to commercialize Darinaparsin in Asian countries in the future.

Keywords : Darinaparsin, Peripheral T-cell lymphoma, International joint clinical trial

「Solasia」は、ラテン語で太陽を表す Sol と Asia を合わせた造語で、日本発バイオベンチャーとして、日本人患者のみならず、アジア人患者への貢献を目指して設立されました。この企業ミッションを具現化するべく、アジア市場での臨床開発と事業化を目指しています。

ダリナパルシンは，グルタチオン抱合体構造を有する有機ヒ素化合物で、腫瘍細胞内でミトコンドリアの機能障害や細胞内活性酸素種の産生促進等を引き起こしてアポトーシス及び細胞周期停止を誘導し、腫瘍増殖抑制作用を示す新規抗悪性腫瘍薬です[1]。再発又は難治性の末梢性 T 細胞リンパ腫を対象とした国際共同治験で有効性及び安全性が示され[2]、まず日本で製品化されました。再発又は難治性の末梢性 T 細胞リンパ腫は標準療法が確立されておらず、ダリナパルシンは当該疾患の新たな治療選択肢の一つとして臨床現場に寄与することが期待され、今後アジア各国での事業化も目指しています。



darinaparsin

1) Yuan B, et al. Int J Mol Sci. 2023; 24: 2282
2) Kim WS, et al. Blood Adv. 2023. doi: 10.1182/bloodadvances.2022008615. Epub ahead of print.

© The Chemical Society of Japan

飛び出す研究者が成功する時代―ＧＯＯＵＴ戦略

株式会社坪田ラボ　ＣＥＯ
慶應義塾大学医学部発ベンチャー協議会代表　坪田一男

An Era When Pioneering Researchers Succeed – GO OUT Strategy

Kazuo Tsubota, MD, PhD, MBA
CEO, Tsubota Laboratory, Inc.
Association of Startups from Keio University School of Medicine

In 2023, Japan's pharmaceutical and medical device import surplus exceeded ¥5.3 trillion. Researchers suggest the traditional system, where research leads to industrialization by large companies, is breaking down. Due to a decrease in the development capabilities of large corporations, new strategies are needed for drug development. We propose the "GO OUT Strategy," where researchers step outside their own specialties to start new industries through entrepreneurship. This lecture will explore the theory and practice of the GO OUT Strategy.
Keywords: Innovation, Import Surplus,; Entrepreneurship,; Researcher, Development Capability

2023 年度の医薬品医療器の輸入超過は 5 兆 3 千億円に上った。研究者は研究を行い、大企業が産業化するという従来のシステムが破綻している。過去の延長線上のままでは更にこの輸入超過は増大していく！大企業の開発力が落ちているため新たな戦略が求められる。そこで研究者自身が自分の専門から飛び出して（GOOUT 戦略）、起業し新たな産業を起こす事を提案したい。本講演では GOOUT 戦略の理論と実践について語りたい。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:10 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-3pm] カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学

座長、シンポジウム関係者：甲村 長利、細野 英司、太田 道広、徳留 功一

エネルギーの最終形態である“熱”を最大限に活用することで、省エネルギーとカーボンニュートラル社会の実現に貢献できます。理論の高度化、計測技術の発展、新材料の発見など、近年の熱エネルギー工学の発展には目を見張るものがあります。本セッションでは、使う熱や廃棄される熱の量を減らす技術（Reduce）、熱を「熱のまま」再利用する技術（Reuse）、熱を「他の形態に」変換して利用する技術（Recycle）、すなわち、熱の3Rを中心に、この分野で活発に研究を展開されているアカデミアや企業の先生方にご講演を頂くことで、この分野の最新動向、課題、将来の展望などについて広く議論します。

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
[A1433-3pm-01]
カーボンニュートラル時代の熱利用技術
○鹿園 直毅[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演
14:00 ~ 14:30
[A1433-3pm-02]
サーモサイフォン式熱交換器を用いたkW級熱電発電システムの開発
○玉木 脩二[1] (1. ヤンマーホールディングス株式会社)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:00
[A1433-3pm-03]
半導体内の熱励起電荷による酸化還元反応：半導体増感型熱利用発電
○松下 祥子[1,2] (1. 東京工業大学、2. （株）elleThermo)

15:00 ~ 15:10
閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

カーボンニュートラル時代の熱利用技術

（東大生研）○鹿園 直毅
Heat utilization technologies for carbon neutrality
○Naoki Shikazono (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*)

Heat utilization technologies in the era of carbon neutrality will be very different from those using storable and inexpensive fossil fuels. In this presentation, Future perspectives on the challenges of the current heat utilization technology and its future prospects will be presented.

Keywords : Carbon neutrality; Heat utilization; Energy flow; Variable renewable energy

化石燃料を燃焼させ、熱機関から動力を取り出す、あるいは熱需要で直接利用するという現在の技術体系は、燃料や構成材料が安価かつ安定に供給されることを前提に成り立ってきた。しかしながら、カーボンニュートラル・サーキュラー社会への移行や世界情勢の不安定化などを受けて、エネルギー技術は大きな変革を迫られている。図１に、エネルギーと情報の流れを示す。図中の赤細線は従来技術を、緑太線は将来技術であることを表す。また、実線はエネルギーの流れを、点線は情報の流れであることを示す。従来は、化石燃料の燃焼熱を発電や熱需要で直接利用してきたが、今後は加熱すること自体を抑制するための断熱や熱再生技術、変動するエネルギー需給を調整するためのセンシングやマネージメント技術、時空間的なミスマッチを解消するための蓄熱・熱輸送技術等を駆使して、熱を使い尽くすことが不可欠となる。総量としてのエネルギー消費自体は減ると考えられるが、熱の出し入れ、すなわち伝熱量（熱交換量）はむしろ増えていくことが予想される。すなわち、今後の伝熱工学に対するニーズとして、増加する伝熱・熱交換量を、いかに費用対効果を高めて低コストに社会実装できるかが大きなポイントになってくる。

図２に、カーボンニュートラル・サーキュラー時代における供給から需要までのエネルギーフロー、およびその際に重要となる熱技術の例を示す。変動型再生可能エネルギーを使いこなすための技術は、貯蔵が容易な化石燃料に基づく技術とは本質的に異なってくる。またサーキュラー社会では、膨大な熱交換（伝熱）量を担う材料や冷媒として、環境負荷が小さく安定供給が可能なありふれた素材への転換が必要になる。しかしながら、これらは高純度なバージン材に比べて、一般に機能や信頼性が十分でなく、品質のばらつきも大きい。これまでの理想的な条件を前提とした熱工学から、低品位・ばらつき・変動等を考慮したロバストな熱工学への転換が求められる。また、素材が変わると製法や設計も変わるので、材料開発、製造技術、設計技術が三位一体となった研究開発体制を構築することも重要である。

今後重要性が益々増大するであろう技術として、電化に伴って増加する電池・パワエレ・情報機器の温度管理、安価・安定供給・環境にやさしい材料へ転換する際の性能や信頼性低下を補う技術、多様な熱源との熱交換を拡大するための耐スケール・防

© The Chemical Society of Japan

汚技術、電化の鍵となる寒冷地や単身世帯向けヒートポンプ技術、金属が使えない超高温用セラミックス熱交換技術、デシカント材や触媒等の物質交換や化学反応が連成した系での熱物質輸送促進、3 次元積層造形等の新たな製法に対応した超多自由度設計技術、変動型再エネの普及を促すための非定常性を前提とした熱技術等が挙げられる。本報告では、熱利用技術の将来について考えてみる。

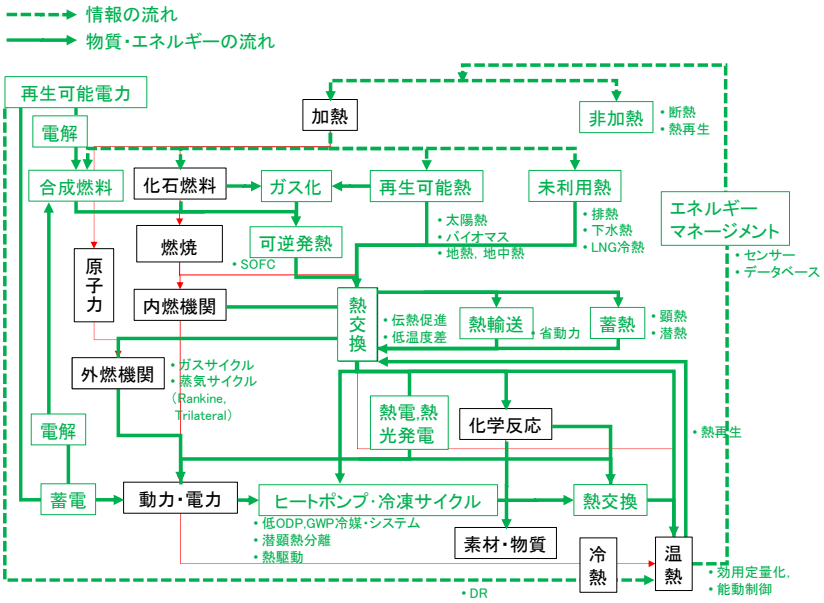


図１　エネルギーと情報の流れ（赤線：現状，緑線：将来）

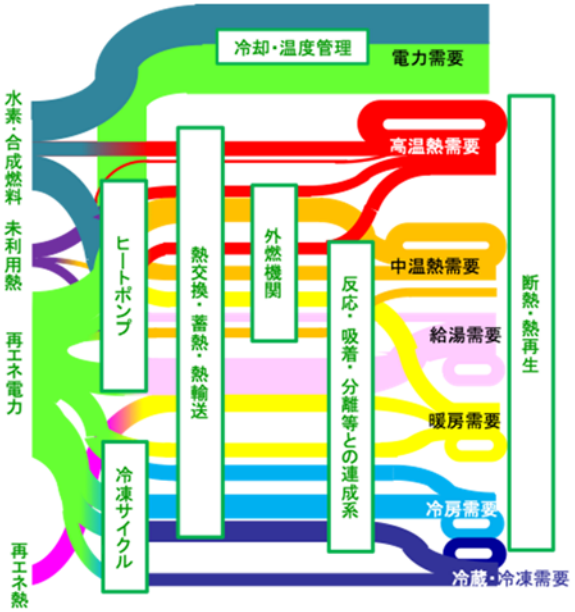


図２　カーボンニュートラル・サーキュラー時代のエネルギーフロー

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

サーモサイフォン式熱交換器を用いた kW 級熱電発電システムの開発

（ヤンマーホールディングス [1]）○玉木 脩二 [1]
kW-class Thermoelectric Generator System Using Thermosyphon Heat Exchanger
([1]*YANMAR HOLDINGS CO., LTD.*) ○Shuji Tamaki[1]

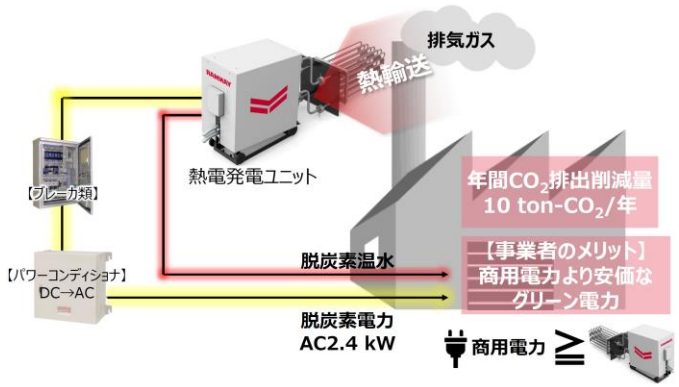
A thermoelectric generator is a promising candidate for waste heat recovery technology, since it has no moving part, and then, can be a reliable system without vibration and noise. However, only μW-W class generators are commercialized, which have little impact on energy saving. In contrast to this, we have realized the kW class thermoelectric generator system by using the thermosyphon heat exchanger for heat recovery and transfer. In this presentation, how problems on commercialization are solved by our thermoelectric generator system will be discussed.

Keywords : Thermoelectric Generator; Energy Conversion; Heat Transfer; Thermosyphon

カーボンニュートラルの実現に向け、省エネルギー技術の社会実装はますます重要となっている。とりわけ、産業分野では膨大な排ガス熱が利用されないまま捨てられており、その利活用が重要視されている [1)]。

熱電発電は、可動部がないため、振動や騒音がなく、故障リスクが低いなどの特長を有し、排熱利用技術の有力候補と考えられているが、その社会実装は省エネ効果の乏しい μW~W 級の発電に限られている。この状況を打破すべく、我々は kW 級の熱電発電システムの開発に取り組んできた [2-4)]。熱電発電の大規模化においては、多数の熱電モジュールに多量の熱を伝えること、比較的大きな熱ひずみに対し長期耐久性を確立することが課題となる。また、実用上、様々な排ガス温度や性状に対応できること、既存の炉でも導入可能な施工性を有することも課題となる。さらに、社会実装のためにはこれらの課題解決と、経済合理性を両立する必要がある。

我々は、排ガスからの熱回収および熱輸送に、サーモサイフォン式熱交換器を用いることによって、上述の課題を解決する kW 級の熱電発電システムを実現している。本講演では、上述の課題に対する本熱電発電システムの有効性について、事例を交えて紹介する。



© The Chemical Society of Japan

1) 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合，産業分野の排熱実態調査，(2019).
2) 畑迫芳佳，福留二朗，柳澤宏昌，中川修一，ループ型サーモサイフォン式熱交換器を用いた熱電発電システムの冷媒量が発電出力に及ぼす影響，日本機械学会熱工学コンファレンス 2019 講演論文集，No.19-303 (2019).
3) 玉木脩二，黒岩芳佳，福留二朗，中川修一，複数のループサーモサイフォン式熱電発電装置間での発電量偏差の抑制，日本機械学会熱工学コンファレンス 2021 講演論文集，No.21-35 (2021).
4) 玉木脩二，黒岩芳佳，鵜飼洋史，福留二朗，中川修一，ループサーモサイフォン式熱電発電装置における変動熱源対応機構，日本機械学会熱工学コンファレンス 2022 講演論文集，No.22-38 (2022).

© The Chemical Society of Japan

半導体内の熱励起電荷による酸化還元反応：半導体増感型熱利用発電

（東工大物質[1]・株式会社 elleThermo[2]）○松下　祥子[1,2]
New thermal energy conversion technology: Semiconductor-sensitized thermal cell
([1]*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, [2]*elleThermo, Ltd.*) ○Sachiko Matsushita[1,2]

We posed ourselves an academic question, wondering if it was possible for a dye-sensitized solar cell (DSC) to convert heat into electricity by using thermally excited charges of semiconductors in a similar redox reaction that occurs with photo-excited charges of dyes. We named this new technology the Semiconductor-Sensitized Thermal cell (STC) with respect to the DSC. Our experiments confirmed that power can be generated using the STC above room temperature and that redox reactions of electrolyte ions due to thermally excited charges can indeed be used to generate electricity. However, in long-term measurements, we discovered that power generation stops when the STC reaches a thermal equilibrium state. Depending on the design of the STC, the discharge capacity can be restored by heat when the circuit is switched off to an open system. In our talk, we will explain these phenomena using Nernst's equation and present our perspective on the solution to energy problems.
Keywords : semiconductor; non-equilibrium thermodynamics; renewable energy; zero-carbon; global energy issue

この度、日本化学会第 104 春季年会イノベーション共創プログラム「カーボンニュートラルへの道を拓く熱エネルギー工学」にて本講演依頼を頂戴し、関連各位に感謝申し上げる。我々は、色素の光励起電荷により電解質イオンを酸化還元して発電する色素増感型太陽電池（Dye-Sensitized Solar Cell, DSC）において、半導体の熱励起電荷で同様の酸化還元反応が生じれば、熱を電力として変換できるのではという学術的な問いを持った（図１）[1-3]。我々はこの新しい熱エネルギー変換技術を、DSC をリスペクトし、半導体増感型熱利用発電 (Semicondcutor-Sensitized Thermal cell, STC)と名付けた。

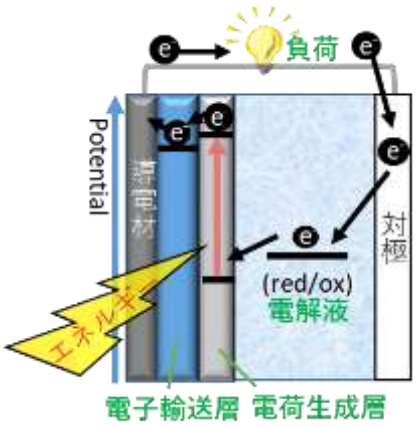


図１　STC の模式図。熱エネルギーにより電荷生成層に電子と正孔ができ、電荷生成層側で電解質イオンの酸化が、対極側で電解質イオンの還元が生じる。外部エネルギーが光の時が色素増感型太陽電池である。

ここで半導体の熱励起電荷について言及する。半導体は、たとえドープされていたとしても、絶対零度では電子は動くことはできない。熱が与えられると、半導体を構成している原子が動き、フェルミディラック分布に則り熱励起電荷が生成する（図１）。生成された電荷は各存在している

© The Chemical Society of Japan

軌道のエネルギーを持つ（決して与えられた熱エネルギーの大きさを持つのではない。酸化チタン光触媒において、強い酸化力を持つ正孔が入射光エネルギーの大きさを持つわけではなく、酸化チタンの O2p 軌道のエネルギーを持つのと同等である）。

2023 年現在、STC を用いては室温以上の温度にて発電が確認されており [4]、熱励起電荷によるイオンの酸化還元反応が確認された [1, 5]。一方、長期測定において、熱的平衡状態に到達すると発電が終了することも確認された。この時、STC の設計によっては、スイッチを切って回路を開放系にすると、熱により放電能力が回復した [6, 7]。講演ではこれらの現象に関し Nernst の式を用いながら学術的に説明するとともに、エネルギー問題の解決への展望を述べる。なお elleThermo チャンネル（https://www.youtube.com/@elleThermo）にて STC の概略および各論を解説しているので併せてご参考いただけると幸いである。

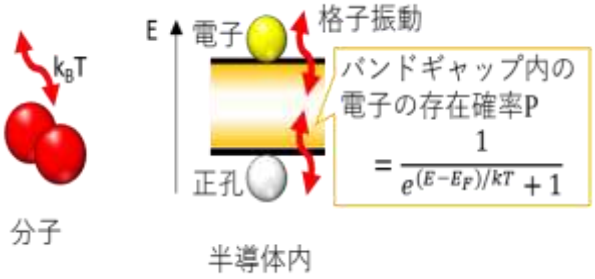


図２　分子に熱が与えられると、分子はその熱エネルギーを運動エネルギーに変えて動き回る。半導体に熱が与えられると、半導体を構成する原子が格子振動し、電子と正孔が生成する。その電子と正孔が持つエネルギーは、半導体内の軌道エネルギーを反映する。

(1) Matsushita, S.; Tsuruoka, A.; Kobayashi, E.; Isobe, T.; Nakajima, A. Redox reactions by thermally excited charge carriers: towards sensitized thermal cells. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 649–656, 10.1039/C7MH00108H. DOI: 10.1039/C7MH00108H.
(2) Inagawa, Y.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Ag2S-Sensitized Thermal Cell. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (19), 12135-12141. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01922.
(3) Matsushita, S.; Sugawara, S.; Isobe, T.; Nakajima, A. Temperature Dependence of a Perovskite-Sensitized Solar Cell: A Sensitized “Thermal” Cell. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (1), 13-18. DOI: 10.1021/acsaem.8b01522.
(4) Kohata, H.; Obinata, M.; Ikeda, T.; Sekiya, H.; Mei, B.; Wang, Y.; Mizukoshi, K.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Power Generation at Room Temperature -How to Design of the Sensitized Thermal Cell-. *Research Square* **2021**, 384614. DOI: 10.21203/rs.3.rs-384614/v5.
(5) Hida, Y.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. In-situ observation of redox reactions in Ge-sensitised thermal cells. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95* (5), 813-818. DOI: 10.1246/bcsj.20220061 (acccessed 2022/05/03).
(6) Matsushita, S.; Araki, T.; Mei, B.; Sugawara, S.; Inagawa, Y.; Nishiyama, J.; Isobe, T.; Nakajima, A. A sensitized thermal cell recovered using heat. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18249-18256, 10.1039/C9TA04060A. DOI: 10.1039/C9TA04060A.
(7) Kohata, H.; Mei, B.; Wang, Y.; Mizukoshi, K.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Electrolyte Thickness Dependence on Ge-Sensitized Thermal Cells. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (19), 11619–11626.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-3vn] マテリアルズ・インフォマティクスの実践的応用：多元素ナノ合金による未踏機能の創出

座長、シンポジウム関係者：是津 信行、田村 興造

化学分野の材料開発はこれまで経験と勘に裏打ちされた実験的手法が中心的な役割を果たしてきましたが，新物質の発見から実用化までに長い時間とコストを必要としました。蓄積された多くのデータ・情報を駆使して所望の構造・材料候補を導き出すデータ駆動型科学，マテリアルズ・インフォマティクス(MI)の重要性が益々高まるなか，材料開発現場では，概念や理論の構築に留まらず，MI戦略を実践に移す段階にきました。本セッションでは，多元素化による未踏機能の開拓と材料創製インフォマティクスを主眼に，ハイスループット実験・計算やデジタル技術を駆使する，ＭＩ応用の新潮流に焦点をあて最新の研究成果について講演頂きます。

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 依頼講演
15:55 ~ 16:35
[A1431-3vn-01]
グラフニューラルネットワークと量子機械学習を用いた多元素ナノ合金触媒の特性予測
○水上 渉[1] (1. 大阪大学)

日本語 依頼講演
16:35 ~ 17:15
[A1431-3vn-02]
マテリアルズ・インフォマティクスを活用したケミカルリサイクル技術の開発
○柏原 泰吾[1] (1. 住友化学株式会社)

© 2024 公益社団法人日本化学会

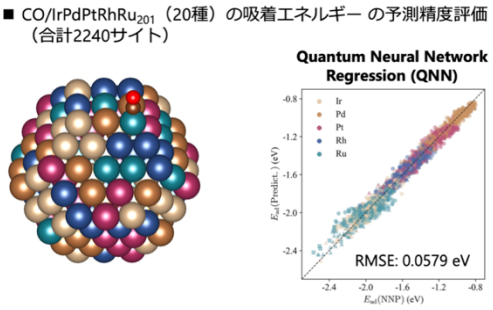
グラフニューラルネットワークと量子機械学習を用いた多元素ナノ合金触媒の特性予測

（阪大 QIQB[1]）○水上 渉[1]
Leveraging Graph Neural Networks and Quantum Machine Learning to Develop High-Entropy Nanoparticle Catalysts ([1]*Center for Quantum Information and Quantum Biology, Osaka University*) ○Wataru Mizukami[1]

Recently, the development of quantum computers has progressed rapidly, leading to active research into quantum algorithms. We are exploring the application of quantum machine learning (QML) algorithms to develop multi-element nanoparticle catalysts. One of the problems with current QML is that the classical information that can be efficiently embedded in a quantum computer is limited to low dimensions owing to the small number of qubits available. To address this problem, we have developed a method using intermediate information of a general-purpose neural network potential (NNP) as descriptors. Using this method, we were able to construct, for example, a QML model that predicts the adsorption energy of molecules on multi-element nanoalloys much faster than a NNP.
Keywords : Quantum computing; Quantum machine learning; Graph Neural Networks

近年、量子コンピュータの開発が急速に進んでおり、それに伴い量子コンピュータのためのアルゴリズムである量子アルゴリズムの研究も世界中で活発におこなわれている。その中でも機械学習のタスクに対する量子アルゴリズムは、「量子機械学習」と呼ばれている。この量子機械学習の多元素ナノ合金触媒への応用を我々は模索している。現在の量子機械学習の実用上の難点の一つは、扱える量子ビット数の少なさから、効率よく量子コンピュータに埋め込める古典情報が比較的低次元のものに限定される点にある。この問題に対して、我々は、グラフニューラルネットワークを使った汎用ニューラルネットワークポテンシャル（NNP)の中間情報を記述子として使う方法を考案した。この方法を使うことで、例えば、多元素ナノ合金への分子の吸収エネルギーを高速に予測する量子機械学習モデルを構築することができた。本講演では、他にも NNP の中間情報を記述子として使うモデルの有効性も示す予定である。

本研究の一部は、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」により実施された。



© The Chemical Society of Japan

マテリアルズ・インフォマティクスを活用したケミカルリサイクル技術の開発

（住友化学株式会社）○柏原 泰吾
Development of chemical recycling technology utilizing materials informatics (*Sumitomo Chemical Co., Ltd.*) ○Taigo Kashiwabara

Plastics have become an essential material for our lives. On the other hand, a large amount of used plastics is converted into carbon dioxide through heat recovery and other processes and emitted into the atmosphere.

Contributing to the reduction of environmental impact is one of the material issues to be addressed as management priorities of Sumitomo Chemical, and we are developing chemical recycling technology to utilize used plastics as a raw material instead of fossil resources.

One of these efforts is a method of producing olefins via alcohols such as propanol from syngas, generated by gasifying used plastics. Although multi-element catalysts for alcohol synthesis from syngas have been widely studied so far, further improvement of catalytic performance is necessary to realize social implementation.

In this presentation, we will present development of multi-element catalyst for alcohol synthesis utilizing materials informatics.

This study was conducted in the commissioned project “Demonstration Project of Innovative Catalyst Technology for Decarbonization through Regional Resource Recycling” from the Ministry of the Environment, Japan.
Keywords : chemical recycling; materials informatics

プラスチックは、私たちの生活に必要不可欠な素材である。一方で、使用済プラスチックの多くは廃棄時に焼却されて二酸化炭素となり、大気中へ排出されている。当社では、経営として取り組む最重要課題の一つに環境負荷低減への貢献を掲げており、化石資源の代わりに使用済プラスチックや二酸化炭素を原料として利用するケミカルリサイクル技術の開発を進めている。

その取り組みの一つが、使用済プラスチックのガス化により得られる合成ガスを原料とし、プロパノール等のアルコールを経てオレフィンを得る方法の開発である。合成ガスを原料としたアルコール合成反応の実現に向け、従来多元素系触媒の研究が広く展開されてきたが、社会実装を実現するためにはさらなる性能向上が必要である。多元素からなる触媒を効率的に探索するため、マテリアルズ・インフォマティクスを活用した触媒開発に取り組んでおり、その内容を紹介する。

なお、本検討は環境省委託事業「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」によるものである。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

2024年3月20日(水) 15:55 ~ 17:15 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-3vn] 世界に躍進する創薬・バイオベンチャーの新たな戦略

座長、シンポジウム関係者：後藤 佑樹、菅 裕明、大野 修、湯村 秀一

近年、疾患の分子レベルでの理解により新しい治療法の発展がもたらされ、従来の医薬品では対応が難しかったターゲットに対する医薬品の開発が進んでいます。また、既存の医薬品の見直しによる新たな治療戦略が展開されています。その背景として、創薬モダリティの選択肢の著しい増加や、従来の医薬品に対する画期的な開発手法の確立等が挙げられます。このセッションでは、創薬における新たな戦略を通じて世界に躍進するバイオベンチャーの方に講演をお願いし議論します。

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 依頼講演

15:55 ~ 16:35

[A1432-3vn-01]

デジタル技術による持続可能な医療

○上野 太郎[1] (1. サスメド株式会社)

日本語 依頼講演

16:35 ~ 17:15

[A1432-3vn-02]

難治性がんに対する新たな免疫細胞療法の研究と開発

○玉田 耕治[1] (1. 国立大学法人山口大学　大学院医学系研究科)

© 2024 公益社団法人日本化学会

デジタル技術による持続可能な医療

（サスメド株式会社[1]） 上野 太郎[1]
Sustainable Medicine through Digital Technology ([1]*SUSMED Inc.*) Taro Ueno[1]

As reforms in the way physicians work and the efficiency of medical care become issues, the use of digital technology in the medical field is required. In the field of sleep medicine, cognitive-behavioral therapy, a non-pharmacological treatment for insomnia, is recommended, but its widespread use in actual clinical practice has become an issue due to a lack of resources in the medical field. In recent years, therapeutic applications using mobile terminals have been developed as programmed medical devices as stipulated by the Pharmaceutical Affairs Law, and their widespread use in medical practice for the treatment of the disease is progressing. UK government guidelines recommend therapeutic apps instead of sleeping pills for the treatment of insomnia, and they are being used as a therapeutic tool to fill the evidence-practice gap. We have developed a programmed medical device to implement dCBT for insomnia disorders with the aim of promoting cognitive behavioral therapy recommended by domestic and international guidelines in the treatment of insomnia disorders in Japan. After consulting with the Pharmaceuticals and Medical Devices Agency (PMDA), we conducted clinical trials of this product under the GCP ordinance.1 Based on the results of the clinical trials in Japan, this product was approved as a programmed medical device for insomnia disorders by the Ministry of Health, Labour and Welfare on February 15, 2023.

Furthermore, the stagnation of clinical research and trials can cause delays in the approval of drugs and medical devices in Japan, and can be a barrier to the public's access to appropriate medical care. We have been conducting R&D for medical applications of blockchain technology since 2016, and have obtained several patents and reported their implementation in systems and use in clinical trials.2-4 This effort was approved by the regulatory sandbox system by the Cabinet Office, and a demonstration study was conducted with the National Cancer Center. The results obtained were used as the basis for a demonstration test to be conducted with the National Cancer Center in December 2020. Based on the results obtained, the government issued an approval notice for our technology in December 2020. Since then, we have conducted several AMED projects with university hospitals and national centers, and have also started to use our technology in corporate clinical trials.

In this presentation, we will introduce our efforts in programmed medical device development and clinical development using digital technology and discuss the prospects for the future.

Keywords：SaMD; dCBT; Blockchain; Clinical Trial

医師の働き方改革をはじめ医療の効率化が課題となる中、医療分野におけるデジタル技術の活用が求められる。睡眠医療においては、不眠症に対する治療法として非薬物療法である認知行動療法が推奨される一方で、医療現場におけるリソース不足から実臨床での普及が課題となっている。近年、薬機法の規定するプログラム医療機器としてモバイル端末を用いた治療用アプリが開発され、疾患治療のために医療現場での

© The Chemical Society of Japan

普及が進んでいる。英国政府ガイドラインでは不眠症治療において、睡眠薬ではなく治療用アプリを推奨しており、エビデンス・プラクティス・ギャップを埋めるための治療手段として活用されている。我々は日本における不眠障害治療において国内外のガイドラインで推奨する認知行動療法の普及を目指し、不眠障害に対する dCBT を実施するプログラム医療機器を開発してきた。本品は独立行政法人医薬品医療機器総合機構への相談を経て、GCP 省令下における治験を実施した[1]。本邦における治験結果を受けて、2023 年 2 月 15 日、本品は不眠障害に対するプログラム医療機器として厚生労働省による承認を受けている。

さらに、臨床研究・治験の停滞は、日本において医薬品・医療機器の承認の遅れの原因となり、適切な医療を国民が受ける上での障害となりうる。我々はブロックチェーン技術の医療応用を目的とした研究開発を 2016 年より行い、複数特許を取得するとともに、システムへの実装と臨床試験での活用を報告してきた[2–4]。本取り組みは内閣府による規制のサンドボックス制度に認可され、国立がん研究センターとの実証試験を実施した。得られた成果をもとに 2020 年 12 月に政府による我々の技術に対する承認通知が発出された。その後、複数の AMED 事業を大学病院や国立センターと実施した他、企業治験での活用も開始している。

本講演では、デジタル技術を活用したプログラム医療機器開発や臨床開発の取り組みについて紹介するとともに、その展望について考察する。

1. Watanabe, Y. *et al.* Effect of smartphone-based cognitive behavioral therapy app on insomnia: A randomized, double-blind study. *Sleep* (2022) doi:10.1093/sleep/zsac270.
2. Ichikawa, D., Kashiyama, M. & Ueno, T. Tamper-resistant mobile health using blockchain technology. *JMIR MHealth UHealth* **5**, e111 (2017).
3. Motohashi, T. *et al.* Secure and scalable mHealth data management using blockchain combined with client hashchain: System design and validation. *J. Med. Internet Res.* **21**, e13385 (2019).
4. Hirano, T. *et al.* Data validation and verification using blockchain in a clinical trial for breast cancer: Regulatory sandbox. *J. Med. Internet Res.* **22**, e18938 (2020).

© The Chemical Society of Japan

難治性がんに対する新たな免疫細胞療法の研究と開発

（山口大学）玉田耕治

Research and development of novel immune cell therapy for advanced cancers (*Yamaguchi University Graduate School of Medicine*) Koji Tamada

最新のがん免疫療法として、遺伝子改変 T 細胞を利用した治療技術の開発が世界的に進展している。腫瘍特異性を付与するための手法として、腫瘍特異的な T 細胞受容体やキメラ抗原受容体（Chimeric Antigen Receptor: CAR）が利用されており、特に CAR-T 細胞療法は B 細胞性急性リンパ性白血病を始めとする造血器腫瘍に対して極めて優れた治療効果を発揮することが示され、我が国を含めた世界各国で承認されている。一方で、現在の CAR-T 細胞技術には克服すべき問題点も多く存在している。例えば、がん細胞に特異性の高い標的分子が必要であることやサイトカイン放出症候群の発症、寛解後に再発する症例の存在などである。また、CAR-T 細胞療法は固形がんに対しては未だ十分な治療効果を示すことが出来ていない点も大きな課題である。我々は CAR 構造にさまざまな技術改良を加えることで、これらの課題を克服する次世代型 CAR-T 細胞療法の開発に取り組んでいる。本講演では我々の試みを紹介すると同時に、遺伝子改変技術を利用したがん免疫細胞療法の課題と将来展望について概説する。

Keywords
難治性がん、次世代 CAR-T 細胞療法
Advanced cancers, next-generation CAR-T cell therapy

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 中長期テーマシンポジウム：人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-3pm] 人工光合成の新展開：窒素分子の活性化と変換

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、三澤 弘明

人工光合成研究は、水および二酸化炭素(CO2)の変換が主たる対象となってきたが、現代のアンモニア(NH3)の大量合成にともなうエネルギー消費やCO2排出の懸念から、窒素分子の活性化と変換も重要な課題となっている。太陽光水電解や人工光合成などで得られるクリーンな水素(H2)を原料とするグリーンアンモニア合成、さらには光触媒等を用いて直接N2分子からNH3を合成する革新的技術などが盛んに研究されている。本企画では、当該分野におけるトップランナーの研究者にご講演を頂き、その最新動向を共有し議論することを目的とする。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

日本語

13:05 ~ 13:40

[A1424-3pm-01]

ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

○西林 仁昭[1] (1. 東大院工)

日本語

13:40 ~ 14:15

[A1424-3pm-02]

酵素模倣型金属-硫黄触媒を用いる窒素還元固定

○大木 靖弘[1] (1. 京都大学)

14:15 ~ 14:25

休憩

日本語

14:25 ~ 15:00

[A1424-3pm-03]

無機固体触媒および光触媒による高効率アンモニア合成

○北野 政明[1] (1. 東京工業大学)

日本語

15:00 ~ 15:35

[A1424-3pm-04]

窒素分子変換のための光強結合反応場の創成

○押切 友也[1] (1. 東北大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

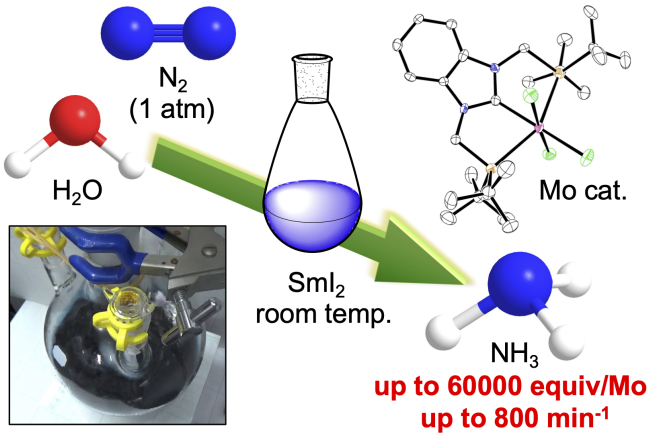
ハーバー・ボッシュ法を超えるアンモニア合成法への挑戦

（東大院工）○西林 仁昭
Challenge to Ammonia Synthesis beyond the Haber-Bosch Process (*School of Engineering, The University of Tokyo*) Kensuke Kiyokawa,[1] ○Yoshiaki Nishibayashi

Quite recently, we have found that the combination of samarium diiodide (SmI_2) and simple alcohol or water realized the unprecedented catalytic activity in molybdenum-catalyzed ammonia production under ambient reaction conditions, where up to 60000 equiv of amount of ammonia are produced based on the catalyst. The high reactivity is achieved by a proton-coupled electron transfer (PCET) process realized by the bond weakening of O–H bonds of alcohols and water coordinated to SmI_2.
Keywords : Nitrogen Fixation; Ammonia; Dinitrogen; Catalysts

約 100 年前に開発された工業的アンモニア合成法であるハーバー･ボッシュ法に代わる次世代型窒素固定法の開発は科学者にとって最重要検討課題の一つである。我々の研究室では、この次世代型窒素固定法の開発にブレークスルーを達成した。開発に成功したピンサー型配位子を持つモリブデン錯体を分子触媒として利用することで、常温常圧の条件下で窒素と水とからアンモニアを極めて効率的に合成する方法の開発に最近になり成功した [1]。錯体に含まれるモリブデン金属あたりのアンモニア生成量は 60000 当量以上で、1 分間あたりのアンモニア生成量は約 800 当量に達した。アンモニア生成速度は窒素固定酵素ニトロゲナーゼに匹敵する値であった。

講演では、アンモニアをエネルギー資源として利用する「窒素社会」についても研究背景と共に紹介する。



1 (a) Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature*, **2019**, *568*, 536. (2) Y. Ashida, T. Mizushima, K. Arashiba, A. Egi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nature Synth.*, **2023**, *2*, 635.

© The Chemical Society of Japan

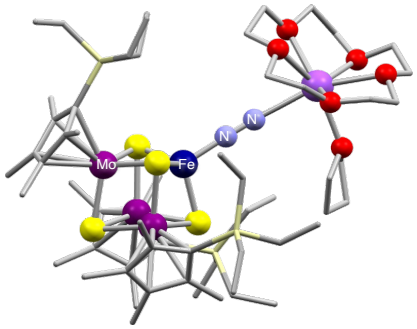
酵素模倣型金属-硫黄触媒を用いる窒素還元固定

（京大化研）○大木 靖弘
Nitrogen Fixation by Bio-Inspired Metal-Sulfur Cluster Complexes (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Yasuhiro Ohki

Metal-sulfur clusters, whose inorganic cores consist of multiple metal and sulfur atoms, represent a class of transition metal complexes in proteins. Taking advantage of their facile redox processes, some metal-sulfur clusters have been used as the active sites of some enzymes for the reduction of small molecules, including inert N_2. The biological reduction of N_2 uses e^-, making this process compatible with photocatalytic processes. We have been studying the activation of inert small molecules by synthetic metal-sulfur clusters. Our recent achievements include the synthesis of a series of cubic [Mo_3S_4M] clusters with a specific reaction site M (M = 1st row transition elements),[1,2] and their application in the activation of N_2,[3] catalytic silylation of N_2,[4] and binding of CO.[5] This presentation will discuss some details of N_2 activation and reduction by cubic metal-sulfur clusters,[4] hoping to provide some clues to develop new methods in artificial photosynthesis.
Keywords : Nitrogenase; Nitrogen; Molybdenum; Iron; Sulfur

複数の金属原子と硫黄原子から構成され、全ての生物に存在する普遍的な化合物の一種でもある金属-硫黄クラスターは、自然界では電子伝達や N_2 等の還元反応に用いられる。自然界の N_2 還元反応は常温常圧で進行し、かつ還元力として電子(e^-)を利用することから、光触媒や色素の光励起により生じる電子(e^-)を還元力とする光駆動型反応への適応性が比較的高いと期待される。この”人工光合成の新展開”セッションでは、新たな光駆動型反応の開発に寄与する可能性がある基礎情報を提供することを目指して、我々の最近の研究を紹介する [1-5]。

自然界で N_2 を還元する金属-硫黄クラスターは構造が複雑なため、その反応機構は現在でも詳細には解明されていない。我々はクラスターがどのように働くか仮説を立て、鍵となる要素を反映した右図のクラスター錯体を設計・合成した。こうして合成した酵素模倣型のクラスターは、酵素機能に類する触媒機能を示すとともに、酵素活性中心の複雑な構造と機能の関係解明にも寄与することを見出した。



1) Cubane-Type [Mo_3S_4M] Clusters with First-Row Group 4-10 Transition-Metal Halides Supported by C_5Me_5 Ligands on Molybdenum, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 17138.
2) Synthesis of [Mo_3S_4] Clusters through Half-Sandwich Mo(V) Chlorides and Their Application as Platforms for [Mo_3S_4Fe] Cubes, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5230.
3) N_2 Activation on a Molybdenum-Titanium-Sulfur Cluster, *Nature Commun.* **2018**, 9, 3200.
4) Nitrogen Reduction by the Fe Sites of Synthetic [Mo_3S_4Fe] Cubes, *Nature* **2022**, 607, 86.
5) CO Binding onto Heterometals of [Mo_3S_4M] (M = Fe, Co, Ni) Cubes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1190.

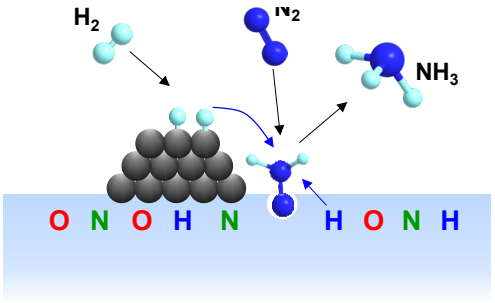
© The Chemical Society of Japan

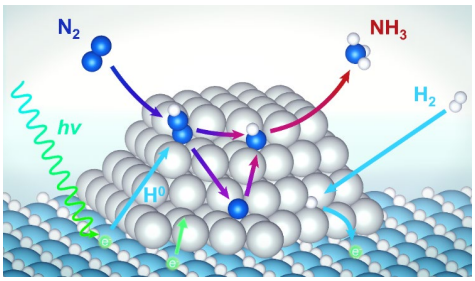
無機固体触媒および光触媒による高効率アンモニア合成

（東工大）○北野 政明
Efficient Ammonia Synthesis by Inorganic Solid Catalysts and Photocatalysts (*MDX Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology*) ○Masaaki Kitano

Catalytic ammonia synthesis is essential for production of synthetic fertilizers and various nitrogen containing chemicals. However, high temperature (400-500°C) and high pressure (10-30 MPa) are required for industrial ammonia synthesis (Haber-Bosch process) because the bond energy of N≡N bonds is extremely large. We present here various novel inorganic solid catalysts for ammonia synthesis at low reaction temperatures. In these catalysts, surface heteroanions such as electron, H^- ion, and N^{3-} ions play a key role in catalytic performance. Furthermore, photo-induced ammonia synthesis by using oxyhydride-based catalysts was conducted. In this photocatalytic system, atomic hydrogen as well as electrons are generated by light irradiation, which in turn facilitate the N_2 reduction into NH_3 over transition metal surface.
Keywords : Ammonia synthesis; heteroanion; photocatalyst

触媒によるアンモニア合成プロセスは、人工肥料や様々な窒素含有化合物合成において重要である。N_2 分子の強固な三重結合解離にエネルギーを要するため、工業的アンモニア合成（ハーバーボッシュプロセス）では高温(400-500℃)、高圧（10-30 MPa）条件が必要である。我々は、工業プロセスよりもずっと低温低圧で作動する革新的固体触媒について研究してきた [1-3]。これらの触媒では、材料表面に存在するヘテロアニオン、例えば電子、H^-イオン、N^{3-}イオンなどが触媒活性に重要な役割を果たす。さらに、酸水素化物材料を用い光照射下でアンモニア合成することも試みた。この光触媒では、光励起により生じた原子状水素と電子が遷移金属表面上での窒素還元によるアンモニア生成を促進する。





1) M. Kitano, J. Kujirai, K. Ogasawara, S. Matsuishi, T. Tada, H. Abe, Y. Niwa, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20344.
2) T. N. Ye, S. W. Park, Y. Lu, J. Li, M. Sasase, M. Kitano, T. Tada, H. Hosono, *Nature* **2020**, *583*, 391.
3) H. Hosono, M. Kitano, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3121.

© The Chemical Society of Japan

窒素分子変換のための光強結合反応場の創成

(1 東北大多元研・2 北大電子研) ○押切友也 [1,2]

Creation of reaction field under modal strong coupling toward nitrogen molecule conversion

([1]IMRAM, *Tohoku University*, [2]RIES, *Hokkaido University*)○Tomoya Oshikiri,[1,2]

Hot electron and hole pairs generated through localized surface plasmon resonance (LSPR) decay are useful for triggering chemical reactions. The hot electron injection from plasmonic metals to the conduction band of n-type semiconductors and following oxidation have been widely studied.[1-5] The remaining holes have been reported to have the potential to oxidize water.[6] On the contrary, the hot hole injection from metals to the valence band of p-type semiconductors performs the reduction.[7-8] However, the photoelectrochemical reaction efficiencies of both photoanode and cathode were needed to be improved for practical use due to the limited light absorption and charge separation problem. Recently, we reported that these disadvantages were overcome by modal strong coupling between LSPRs and a Fabry-Pérot nanocavity[9-13]. In this study, we report the water splitting and N_2 reduction with visible light irradiation under modal coupling conditions.

Keywords : Plasmon; Modal coupling; Artificial Photosynthesis; Ammonia; Photocathode

局在表面プラズモン共鳴（LSPR）は可視～近赤外光に共鳴し、その無輻射緩和過程によって生成されるホットエレクトロンーホールペアは、人工光合成をはじめとする酸化還元反応に利用可能である。金属自身は離散的な電子準位を有さないため、半導体と組み合わせることで電荷分離を誘起する方法論が採られてきた（Figure 1）。例えば、プラズモン金属と n 型半導体を接合させると、金属から n 型半導体の伝導帯へのホットエレクトロンが注入され、酸化反応が進行する[1-6]。一方、金属/p 型半導体接合界面では、金属から半導体価電子帯へのホットホールが注入され、還元が進行する[7,8]。しかしながら、既存のプラズモン光アノード、カソードでは光吸収・電荷分離効率が十分でないという課題があった。最近、我々は、LSPR と Fabry-Pérot（FP）ナノ共振器との間のモード強結合が、上記光アノード、カソードに適用可能であることを見いだした （Figure 2）[9-13]。モード強結合下では、LSPR と FP ナノ共振器が強く相互作用して新たな混成準位を形成し、光吸収効率が増大するだけでなく、光電気化学反応の内部量子収率が増大するという、新規な知見を得た。本研究では、強結合形成下における光アノード・カソードを用いた人工光合成反応、特に可視光照射下での水および窒素の還元反応について述べる。

[1] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* **1996**, *277*, 147-154.
[2] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632-7637.
[3] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9802-9805.
[4] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3942-3946.
[5] T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Green Chem.* **2019**, *21*, 4443-4448.
[6] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*

© The Chemical Society of Japan

2012, *3*, 1248-1252.
[7] J. S. Duchene, G. Tagliabue, A. J. Welch, X. Li, W.-H. Cheng, H. A. Atwater, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 2348-2358.
[8] D. Sato, H. Minamimoto, K. Murakoshi, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 806-808.
[9] X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 953-958.
[10] T. Oshikiri, X. Shi, H. Misawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1396-1401.
[11] Y. Suganami, T. Oshikiri, X. Shi, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18438-18442.
[12] T. Oshikiri, H. Jo, X. Shi, H. Misawa, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200288.
[13] Y.-E. Liu, X. Shi, T. Yokoyama, S. Inoue, Y. Sunaba, T. Oshikiri, Q. Sun, M. Tamura, H. Ishihara, K. Sasaki, H. Misawa, *ACS Nano* **2023**, *17*, 8315-8323.

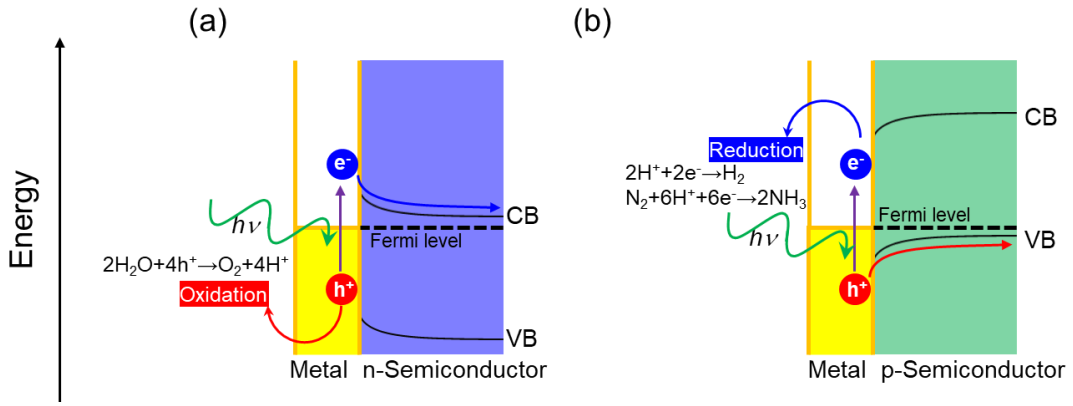


Figure 1 (a) Hot-electron injection from a plasmonic metal to an n-type semiconductor. (b) Hot-hole transfer from a plasmonic metal to a p-type semiconductor. CB and VB indicate the conduction band minimum and valence band maximum, respectively.

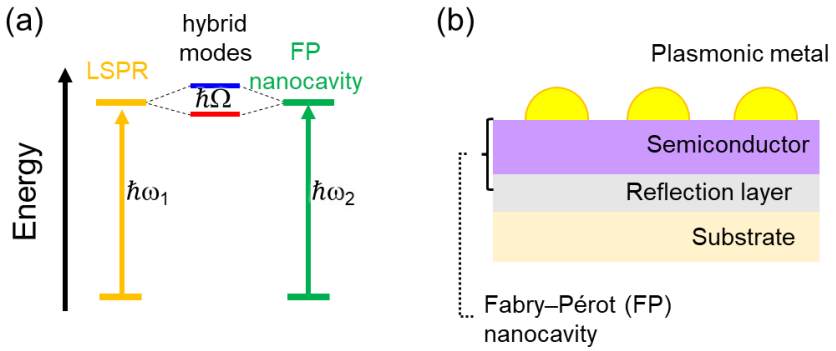


Figure 2 (a) Energy-level diagram of the modal strong coupling between the LSPR and FP nanocavity modes. Ω, ω_1, and ω_2 are the splitting frequency of modal strong coupling and resonant frequencies of the LSPR and FP nanocavity modes. (b) Schematic of the modal coupling structure between the LSPR and FP nanocavity (cross-section).

© The Chemical Society of Japan

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―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3am] アジア国際シンポジウム―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：佐伯 昭紀、山方 啓、鳥本 司、白木 智丈

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

英語 Invited Lecture

9:05 ~ 9:25

[A1422-3am-01]

ナノチューブ材料の化学修飾に基づく新規発光性ナノ材料の開発

○白木 智丈[1,2] (1. 九大院工、2. 九大I2CNER)

日本語 Invited Lecture

9:25 ~ 9:45

[A1422-3am-02]

多元系量子ドットの高収率合成とマルチカラー発光

○上松 太郎[1] (1. 大阪大学)

英語 Invited Lecture

9:45 ~ 10:05

[A1422-3am-03]

高効率・広帯域な光エネルギー変換を可能とする有機無機ハイブリッドマテリアルの創製

○石井 あゆみ[1] (1. 早稲田大学)

10:05 ~ 10:20

休憩

英語 Keynote Lecture

10:20 ~ 10:50

[A1422-3am-04]

Revolutionizing Optoelectronics: Non-Fused Ring Electron Acceptors for Sustainability and Low-cost

○Aung Ko Ko Kyaw[1] (1. Southern University of Science and Technology)

英語 Invited Lecture

10:50 ~ 11:10

[A1422-3am-05]

超耐久性を有する完全印刷プロセスによる多層多孔質電極型ペロブスカイト太陽電池

○伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学)

英語 Keynote Lecture

11:10 ~ 11:40

[A1422-3am-06]

Insights and Advances in Copper(I) Thiocyanate: a Highly Versatile Coordination Polymer Semiconductor

© 2024 公益社団法人日本化学会

◯Pichaya Pattanasattayavong[1] (1. Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC))

© 2024 公益社団法人日本化学会

Molecular Functionalization of Nanotubes for Photoluminescent Nanomaterials Engineering

([1]*Department of Applied Chemistry, Kyushu University,* [2]*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University,*)
○Tomohiro Shiraki[1,2]

Keywords: Nanotubes, Chemical functionalization, Photoluminescence, Defect, Exciton

Nanotubes are one-dimensional nanomaterials with cylinder structures, exemplified by carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs). CNTs and BNNTs that have semiconducting features show excitonic photoluminescence (PL) in near-infrared and ultraviolet regions, respectively. Therefore, they are expected as photoluminescent nanomaterials applicable to advanced optical technologies including quantum light sources and biological nanosensors. Our strategy for nanotube functionalization is chemical modification,[1-3] in which covalent attachment of modifier molecules on the nanotube surfaces results in the defect formation via orbital hybridization conversion from sp^2 to sp^3 for the reacted atoms in their semiconducting crystalline structures. As a result, partial electronic structure changes occur, producing luminescent defects that show defect PL with enhanced functions such as bright and longer wavelength emissions (Figure 1).[4] Moreover, the molecular functions of the modified molecules including molecular recognition and photoisomerization can work as effective factors to change the bandgaps of the defect sites in the functionalized nanotubes, which allows to fabricate biological nanosensors[5] and a photoswitching system for the emission wavelengths.[6]

In this talk, our recent achievements regarding the molecularly functionalized nanotubes will be presented.

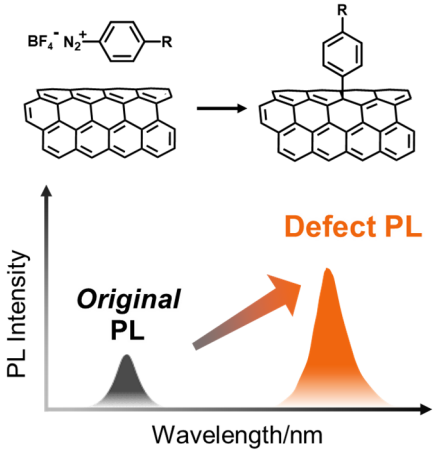


Figure 1. Schematic image of molecular functionalization of CNTs using diazonium chemistry (upper) and an observed PL spectral change (lower).

1) T. Shiraki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 9, 1846. 2) T. Shiraki, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 397. 3) T. Shiraki, R. Saito, H. Saeki, N. Tanaka, K. Harano, T. Fujigaya, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 44. 4) B. Yu, S. Naka, H. Aoki, K. Kato, T. Fujigaya, T. Shiraki, *ACS Nano* **2022**, *16*, 21452. 5) Y. Niidome, R. Hamano, K. Nakamura, S. Qi, S. Ito, B. Yu, Y. Nagai, N. Tanaka, T. Mori, Y. Katayama, T. Fujigaya, T. Shiraki, *Carbon* **2024**, *216*, 118533. 6) Y. Nakagawa, B. Yu, Y. Niidome, K. Hayashi, A. Staykov, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai, T. Fujigaya, T. Shiraki, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 10478.

© The Chemical Society of Japan

High-yield Synthesis of Multinary Quantum Dots for Multicolor Emission

([1]*Graduate School of Engineering,* [2]*Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University*) ○Taro Uematsu[1,2]
Keywords: Cadmium-free, Multinary semiconductor quantum dots, Band-edge emission

Colloidal semiconductor quantum dots (QDs) are a new class of photoluminescent materials that exhibit monochromatic emission from band-edge transitions. The discovery of anomalous properties in nanosized semiconductors was made in the 1980s. In the following decade, QDs were developed into a practical photoluminescent material. This was supported by the invention of the hot injection method, a sophisticated organic approach to synthesize monodisperse inorganic crystals, and the development of the core/shell structure that allows surface passivation by larger bandgap inorganic materials. The 2023 Novel Prize was awarded to researchers who contributed to the discovery and development of QDs.

Since then, cadmium chalcogenide QDs, such as those made of CdS and CdSe, have been the focus of development. However, recent applications in display devices require cadmium-free alternatives. The most advanced alternative is InP QDs, but they have yet to reach the performance of Cd-based QDs. Multinary materials may also be candidates. Semiconductors composed of 11, 13, and 16 elements, represented by $CuInS_2$ and $AgInS_2$, exhibit band structures similar to those of CdSe. While the QDs of these materials exhibited relatively strong photoluminescence (PL), their spectral shape was significantly broader than that of Cd-based core/shell QDs due to intra-bandgap defect levels. In 2018, we reported the spectrally narrow band-edge emission in the yellow region (580 nm) by coating $AgInS_2$ QDs with a gallium sulfide (GaS_y) shell. [1]

Because $AgInS_2$ forms a wide range of solid solutions between elements of different periods, bandgap tuning by composition ratios is likely in addition to bandgap tuning by quantum size effects. For example, $AgInS_2$–$AgGaS_2$ solid solution has a larger bandgap than $AgInS_2$ and allows a blueshift of the band-edge PL (Figure 1).[2] However, the difficulty in synthesizing nanomaterials of quaternary composition has hindered the reproducible synthesis of $AgInS_2$–$AgGaS_2$ solid solution ($Ag(In_{1-x}Ga_x)S_2$) QDs. The difficulty stems from the different reactivity of the three metal precursors (Ag, In, and Ga) with an S source. This results in the overgrowth of Ag_2S nanoparticles, which eventually remains as a byproduct. In addition, the difference in reactivity between In and Ga sources causes inhomogeneity of composition and bandgap between the particles, which leads to the broadening of the PL spectrum.

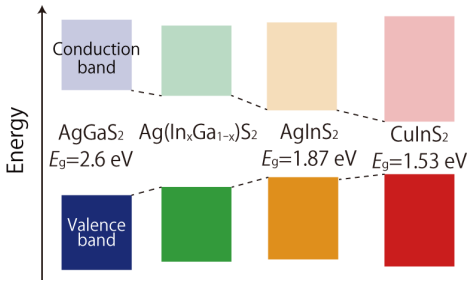


Figure 1. Bandgap tuning by solid-solution compositions of group 11, 13, 16 semiconductors.

© The Chemical Society of Japan

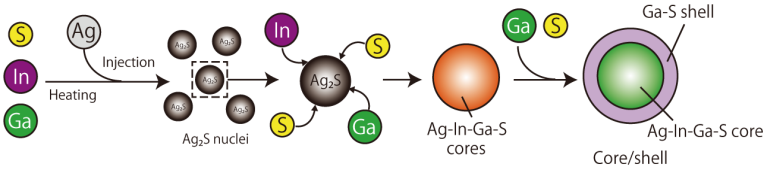


Figure 2. One-batch synthesis of quaternary QDs by injecting Ag source into the highly reactive sulfur source.

Figure 2 shows the new synthetic strategy to overcome the reactivity problem. Diethyldithiocarbamate was selected as an efficient source to produce metal sulfide and was introduced as a gallium complex. Silver acetate was injected into the heated solution containing Ga, In, and S sources. Due to the higher reactivity of Ag with S, Ag_2S nanoparticles were instantly generated. Although they should be prone to aggregation, the In, Ga, and S sources in the solution appeared to stabilize them. As the temperature increases, the In, Ga, and S sources are incorporated into the preformed Ag_2S nanoparticles and they are converted to the target $Ag(In_{1-x}Ga_x)S_2$ within a few minutes. A clear orange-red solution with an orange PL was obtained without any byproducts. Coating the $Ag(In_{1-x}Ga_x)S_2$ core QDs with the gallium sulfide shell allowed the generation of the band-edge PL in the green region, and the full width at half maximum was 30 nm, narrower than typical InP QDs (40 nm, Figure 3). [2]

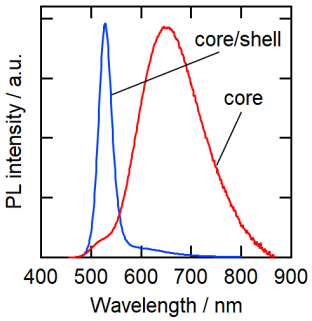


Figure 3. PL spectra of $Ag(In_{1-x}Ga_x)S_2$ core and $Ag(In_{1-x}Ga_x)S_2/GaS_y$ core/shell QDs.

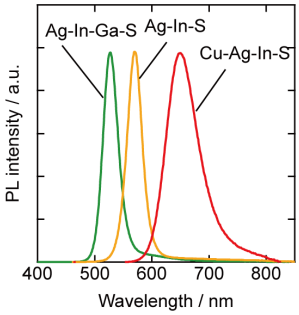




Figure 4. PL color tuning in wider range by compositional control including Cu.

The red emission was obtained by incorporating Cu into the $AgInS_2$ QDs, although the small amount of Ga is necessary for synthetic reasons (Figure 4). Unlike the green and yellow emission, the origin of the red emission was found to be a conduction band–Cu acceptor transition. This feature slightly broadens the PL spectral width (55 nm) even when compared in photon energy basis.[3] Nevertheless, red QDs comply with the ITU-R BT. 2020 standard for next-generation displays, and it is possible to achieve high color purity displays that meet 90% of this standard by using the green and red color QDs.

1) T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, S. Kuwabata, *NPG Asia Mater.*, **2018**, *10*, 713. 2) T. Uematsu, M. Tepakid-areekul, T. Hirano, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Chem. Mater.*, **2023**, *35*, 1094. 3) T. Uematsu, N. Krobkrong, K. Asai, G. Motomura, Y. Fujisaki, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, *96*, 1274.

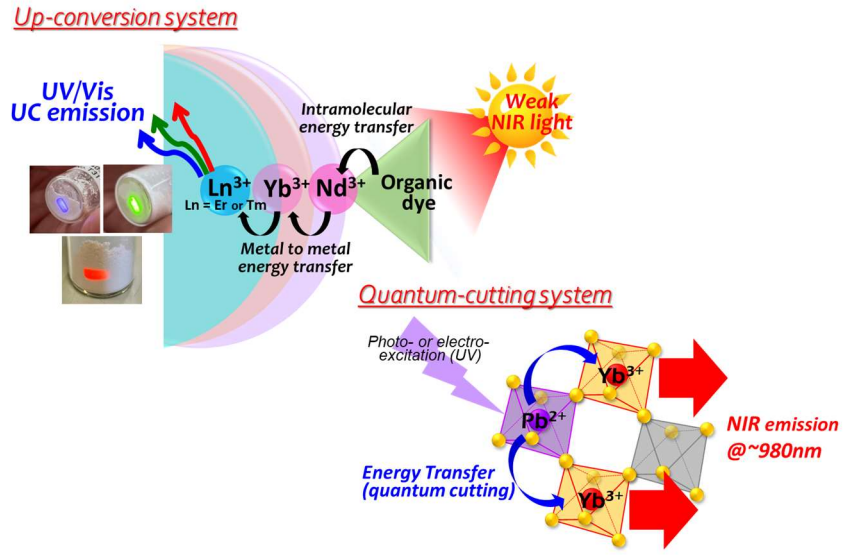
© The Chemical Society of Japan

Development of Organic-Inorganic Hybrid Materials for Highly Efficient and Broad-band Photoenergy Conversion System

([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Ayumi Ishii[1]

Keywords: Organic-inorganic hybrid; Photoenergy conversion; Near-infrared light; Up-conversion; Quantum cutting

Efficient light detection and utilization in the near-infrared (NIR) region are necessary in photoenergy conversion system such as solar cells, photodetectors, and photocatalytic systems. In this study, new NIR-sensitized systems using lanthanide-based hybrid nanomaterials, which show unique luminescence properties like up-conversion (UC) and quantum-cutting (QC), have been developed. For instance, dye-sensitized UC nanoparticles that can convert weak NIR light as sunlight into visible light with high efficiency were developed[1,2] and incorporated into a perovskite-based visible-light detector and solar cell[3,4]. The perovskite devices can detect broad-band solar light even in the NIR region through energy conversion from NIR to visible light in UC materials. And also, NIR light was sensitized as ultra-bright luminescence from Yb ion by using QC process, in which one-photon UV absorption of lead chloride-based perovskite nanocrystals is converted into two-photon NIR emission of Yb ions through the QC energy transfer[5,6]. The light-emitting diode was also fabricated and demonstrated 6% external conversion efficiency of field emission in the NIR region. The applications of the present study will lead to efficiency improvement in solar cells and photocatalysts by harvesting energy of NIR light in solar irradiation.



1) A. Ishii, M. Hasegawa, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 44. 2) A. Ishii, M. Hasegawa, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41446. 3) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Photon. Res.* **2023**, *4*, 2200222. 4) A. Ishii, *Electrochemistry* **2021**, *89*, 544. 5) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Science* **2020**, *7*, 1903142. 6) A. Ishii, T. Miyasaka, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 194704.

© The Chemical Society of Japan

Non-Fused Ring Electron Acceptors for Sustainable and Low-cost Optoelectronics

([1]*Guangdong Key Laboratory for Advanced Quantum Dot Displays and Lighting,* [2]*Department of Electronic & Electronical Engineering, Southern University of Science and Technology*) ○Aung Ko Ko Kyaw[1,2]

Email: aung@sustech.edu.cn

Keywords: Non-Fused Rring Electron Acceptor (NFREA); Organic Solar Cells; Ternary-Blend; Organic Photodetector

In recent years, the development of non-fullerene acceptors (NFAs) with ladder-type multiple fused ring structures has led to rapid advances in organic optoelectronic devices. However, the complex molecular architectures of fused ring electron acceptors require numerous synthetic and purification steps and hazardous substances, hindering large-scale synthesis and sustainability. Non-fused ring electron acceptors (NFREAs), on the other hand, offer several advantages such as simplified synthesis, facile chemical modifications, and straightforward tunability of optoelectronic properties. This talk will showcase A-π-A'-π-A structured NFREAs newly developed in our lab, their use in binary and ternary blend organic solar cells (OSCs)[1-2] and organic photodetector,[3] and how engineering of central core unit, alkyl chain, and terminal group influence device performance. The ambipolar NFREA,[4] alloy-like NFREA,[5] halogenation strategy in NFREA,[6] and their influence on ternary blend OSCs will be explained. Finally, I will discuss the synthesis complexity, cost analysis and figure-of-merit (FOM) values of NFREAs compared to traditional fused-ring type NFAs and explore the challenges and future directions of NFREAs for achieving high device performance and low production costs simultaneously.

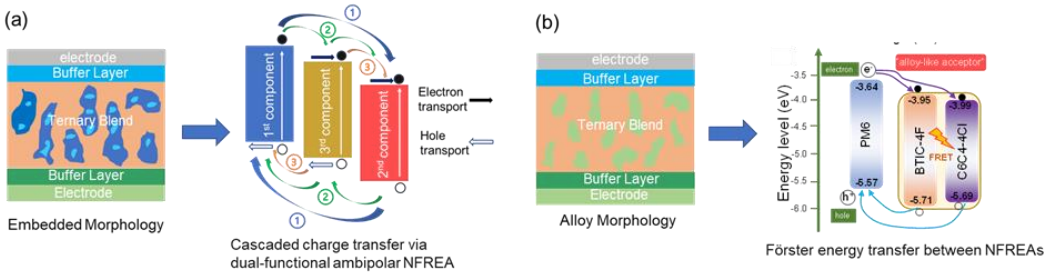


Figure 1. The ambipolar NFREA (a) and alloy-like NFREA (b) in ternary blend OSCs

© The Chemical Society of Japan

References

1. D. Luo, A. K. K. Kyaw* et al., Chem. Eng. J., 420, 129768 (2021)
2. D. Luo, A. K. K. Kyaw* et al., J. Mater. Chem. A, 10, 3255 (2022)
3. M. S. Kim, A. K. K. Kyaw*, D. H. Wang* et al., Adv. Opt. Mater., 11, 2202525 (2023)
4. D. Luo, B. Xu*, A. K. K. Kyaw* et al., Nano Energy, 98, 107186 (2022)
5. D. Luo, B. Xu*; A. K. K. Kyaw* et al., Adv. Energy Mater., 13, 2203402 (2023)
6. D. Luo, W. Chi*, B. Xu*; A. K. K. Kyaw* et al., Adv. Funct. Mater., 2311736 (2023)

© The Chemical Society of Japan

Fully-printed ultra-durable multi-porous-layered-electrode perovskite solar cells

(*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Seigo Ito
Keywords: Perovskite Solar Cells; Porous Carbon Electrode; Stability

Commercialized photovoltaic panels need high stability against high temperature and strong radiation against sun illumination. Now, price of silicon solar modules is increasing due to the cease of Chinese government's budget. One of the candidates for next-generation photovoltaic panels against such tough circumstances is perovskite solar cells (PSCs), which have attracted the attention due to the high efficiency and the cost-effective manufacturing by printing system. Organo-lead halide perovskite crystal ($CH_3NH_3PbI_3$ is the most studied perovskite crystal) can work for the light-absorbing and carrier-transporting material as a semiconductor. The photoenergy conversion efficiency (*Eff.*) has been improved from 3.8% at 2008 to 25.7% at present, by additives mixed in the precursor solution of $CH_3NH_3PbI_3$. However, PSCs have not been stable against circumstances, because the organo-lead halide perovskite crystal ($CH_3NH_3PbI_3$) reacts with water and changes to PbI_2, and because the iodide (I^-) reacts with the back contact metal (Au or Ag), resulting in the deterioration of *Eff.* To solve these two problems, porous-carbon-electrodes have been introduced in PSCs, which have multi-porous-layered electrodes of TiO_2, ZrO_2 and carbon. The perovskite precursor ($(HOOC(CH_2)_4NH_3)_{0.05}(CH_3NH_3)_{0.95}PbI_3$ in GBL) is deposited through porous electrodes of TiO_2, ZrO_2 and carbon, resulting in multi-porous-layered electrode perovskite solar cells (MPLE-PSCs). The conductivity of carbon electrodes can't be deteriorated by iodide (I^-) in the organo-lead halide perovskite crystal. Moreover, the porous-carbon electrode filled with the perovskite crystal can block the penetration of water. Although the best *Eff.* of MPLE-PSC is 18.8%, the MPLE-PSCs show very high stability as,

1) Thermal stability at 100 ℃ over 4500 h in dark (by Univ. of Hyogo, Japan).
2) Damp-heat stability at 85 ℃-85%RH over 3,000 h in dark (by Univ. of Hyogo and Kishu Giken Kogyo, Japan).
3) Light stability at 55 ℃ over 10,000 h (by EPFL, Switzerland).

In the conference, challenging works of high thermal stability over 100 ℃ are presented. Such high temperature is required for outer space application.

© The Chemical Society of Japan

Insights and Advances in Copper(I) Thiocyanate: a Highly Versatile Coordination Polymer Semiconductor

([1]*Department of Materials Science and Engineering, School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Rayong 21210, Thailand*) ○Pichaya Pattanasattayavong[1]

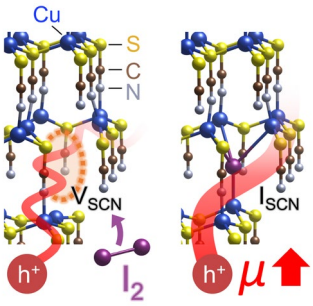
Keywords: Copper(I) thiocyanate; p-Type Semiconductors; Coordination Polymers; Hole Transport; Electronic Devices

Coordination polymers are an expansive class of materials with a rich variety of structures and properties. Recently, the interest in exploiting their electronic and optoelectronic properties for device applications has begun to emerge;[1] however, most examples are specific device configurations and limited applicability. From the field of organic and oxide electronics, copper(I) thiocyanate (CuSCN) has been consistently demonstrated as an excellent hole-transport material (HTM) with a wide range of applications from thin-film transistors (TFTs), organic light-emitting diodes (OLEDs), organic photovoltaics (OPVs), perovskite solar cells (PSCs), as well as photodetectors and sensors among others. [2–4]

The unique attributes of CuSCN that allow its extensive applications lie in the electronic structure and solution-processability. The electronic bands of CuSCN comprise a Cu 3d-dominant valence band (with some S 3p hybridization) and a SCN π^* conduction band. This results in dispersed hole-transporting states, yielding high hole mobility on the order of 0.01 to 0.1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, and a high-energy conduction band level, giving rise to a large band gap of >3.5 eV and an excellent electron-blocking ability.[5] These properties are ideal for the HTM in devices. Moreover, CuSCN can be formed as compact thin films using common solution-based deposition methods. The latter further allows it to be incorporated in a wide range of devices as mentioned.

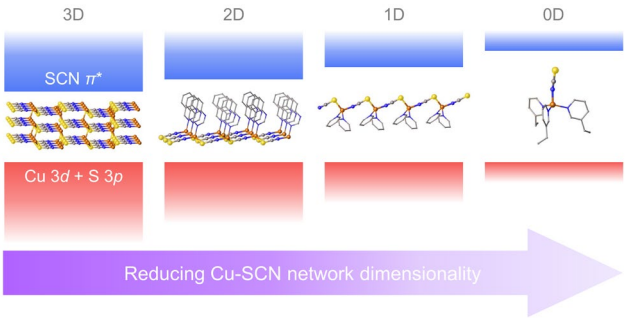
Despite the exciting advances in the device applications, the fundamental knowledge about the structure-property relationship of CuSCN is still lacking. For example, the coordination chemistry aspect of CuSCN in device-relevant conditions is unexplored despite its direct influence on the device performance. CuSCN is typically processed with sulfur- or nitrogen-containing solvents because these soft donor groups can interact with the soft Cu(I) acceptor. Recently, we showed that such interactions play an important role on the nanoscale morphology of CuSCN films and crystallinity. Treating CuSCN films with antisolvents, such as tetrahydrofuran (THF), can improve film quality and subsequently device characteristics.[6] Furthermore, the solvent molecules are ‘sticky’ (remain in the film during deposition), and their removal can lead to SCN^- vacancies, which are defect states that adversely affect the hole-transport properties. To this end, we showed that iodine can be used to passivate the defects, restore the coordination environment around Cu(I), and also improve the device performance.[7]

© The Chemical Society of Japan



(Figure shows the passivation of SCN^- vacancy defect by I^- substitution.)

Exploring the coordination chemistry of CuSCN further, its structure and the crucial Cu-S network can be modified by carefully selecting the co-ligands. The starting 3D structure can be reshaped into 2D, 1D or 0D depending on the number and steric hindrance of co-ligands. Using aromatic co-ligands can also bring about interesting effects, such as optical absorptions and emissions in the visible spectrum or the possibility of charge transport through the co-ligand sub-substructure.[8] CuSCN is fascinating in that it provides a platform for the study of structure-property-device performance that can be expanded to other coordination polymers and open up this class of materials for the electronic and optoelectronic device applications.



(Figure shows the changes in the structure and electronic band levels in CuSCN due to co-ligand modifications.)

(1) H. Liu et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1612. (2) N. Wijeyasinghe, T. D. Anthopoulos. *Semicond. Sci. Technol.* **2015**, *30*, 104002. (3) S. Li et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 35105. (4) V. Kabitakis et al. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 1. (5) P. Pattanasattayavong, V. Promarak, T. D. Anthopoulos. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1600378. (6) P. Worakajit et al. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002355. (7) P. Worakajit et al. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2209504. (8) P. Pattanasattayavong, D. M. Packwood, D. J. Harding. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12907.

© The Chemical Society of Japan

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―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-3pm] アジア国際シンポジウム―ナノテク・材料化学ディビジョン/資源・エネルギー・地球化学・核化学・放射化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：横野 照尚、吉田 真明、山方 啓、宍戸 厚、鳥本 司

英語 Invited Lecture
13:00 ~ 13:20
[A1422-3pm-01]
固体窒素源を用いた可視光水分解用酸窒化物光触媒の開発
○久富 隆史[1,2] (1. 信州大学、2. JSTさきがけ)

英語 Keynote Lecture
13:20 ~ 13:50
[A1422-3pm-02]
MOF-based photocatalytic membrane reactor used for wastewater treatment
○Chechia Hu[1] (1. National Taiwan University of Science and Technology)

英語 Invited Lecture
13:50 ~ 14:10
[A1422-3pm-03]
高分子半導体光触媒による太陽光－過酸化水素エネルギー変換
○白石 康浩[1] (1. 大阪大学)

14:10 ~ 14:20
休憩

英語 Keynote Lecture
14:20 ~ 14:50
[A1422-3pm-04]
Withdraw

英語 Asia Special Lecture
14:50 ~ 15:20
[A1422-3pm-05]
Nonequilibrium separation and transfer of charge at interfaces
○Siowling Soh[1] (1. National University of Singapore)

英語 Invited Lecture
15:20 ~ 15:40
[A1422-3pm-06]
強結合現象に基づく水の物性制御
○福島 知宏[1] (1. 北大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Development of Oxynitride Photocatalysts for Visible Light-Driven Water Splitting Using Solid Nitrogen Sources

([1]*RISM, Shinshu Univ.*, [2]*PRESTO, JST*) ○Takashi Hisatomi,[1,2]

Keywords: Hydrogen evolution; Sealed evacuated tube; Nitridation; Intermediate; Cocatalyst

Sunlight-driven water splitting using particulate photocatalysts has been studied as a technology to produce green hydrogen at low cost and on a large scale.[1] An oxide photocatalyst that splits water with nearly 100% internal quantum efficiency under near-ultraviolet light irradiation has already been developed,[2] and a 100 m^2 reaction system based on it has been tested.[3] In addition, it has been shown that the hydrogen produced can be used to convert carbon dioxide into chemical fuels.[4] However, for the practical application of this technology, it is essential to develop highly efficient visible light-driven photocatalysts.[5] In my presentation, recent progress in the development of oxynitride photocatalysts for visible light-driven water splitting prepared in sealed evacuated tubes will be discussed.

It is known that the solid solution of GaN and ZnO (hereafter referred to as GaN:ZnO) is applicable to the overall water splitting reaction under visible light and that its absorption edge wavelength tends to be longer with increasing ZnO content.[6] GaN:ZnO is typically synthesized by nitriding starting materials under NH_3 flow, although the absorption edge wavelength of active GaN:ZnO is at most 480 nm due to the loss of ZnO component by reduction and evaporation. To maintain a high ZnO content, the starting materials were modified and the nitridation time was shortened, although the resulting GaN:ZnO had low crystallinity and showed negligible activity. In contrast, the research groups including the present author reported in 2022 that GaN:ZnO with high crystallinity and high ZnO content could be obtained by reacting Ga_2O_3, Zn, and NH_4Cl in sealed evacuated tubes.[7)] The obtained GaN:ZnO absorbed visible light up to approximately 600 nm and exhibited activity in the visible light-driven water splitting reaction after loading appropriate cocatalysts. However, because an ammonium salt is used as the starting material, a large amount of hydrogen, which is explosive, is generated in the sealed evacuated tube. As a result, it was difficult to synthesize a large amount of GaN:ZnO by this method.

To overcome this problem, the author's group invented a process to synthesize GaN:ZnO using Zn_3N_2 and Zn_2NX (X = halogen) as solid nitrogen and zinc sources.[8)] When Zn_3N_2 and Ga_2O_3 were reacted in sealed evacuated tube, the major product was $ZnGa_2O_4$, and GaN:ZnO was hardly obtained. However, in the presence of appropriate amounts of ZnX_2, a wurtzite-type single phase compound was obtained. The nitration pathway will be discussed during the presentation. A representative GaN:ZnO sample prepared in this study had a composition of $Ga_{0.42}Zn_{0.58}N_{0.42}O_{0.63}$. The molar ratio of N/Ga was unity, indicating that the conversion of the starting materials into the oxynitride proceeded stoichiometrically.

© The Chemical Society of Japan

Moreover, the ZnO content was close to 60 mol%, which was significantly greater than GaN:ZnO obtained by conventional nitridation under NH_3 flow. In accordance with this, the X-ray diffraction (XRD) peaks of the obtained GaN:ZnO sample was shifted toward lower angles, and the absorption edge was extended toward longer wavelengths, as shown in XRD patterns and diffuse-reflectance spectra (DRS) (Figure 1). The GaN:ZnO samples synthesized in sealed evacuated tubes in this study exhibited activity in the overall water splitting under visible light after appropriate post-treatments and cocatalyst loading.

Oxynitride photocatalysts similar to GaN:ZnO can also be synthesized by reacting Zn_3N_2 and suitable precursors in a sealed evacuated tube, such as the solid solution of $ZnGeN_2$ and ZnO, referred to as $ZnGeN_2$:ZnO.[8] When NH_4Cl was used as the solid nitrogen source, Ge metal was produced as a by-product because hydrogen as a reductant was generated during the reaction. In contract, the use of Zn_3N_2 that was free from hydrogen allowed to produce $ZnGeN_2$:ZnO with less Ge impurity. This is reflected in DRS of the samples. The broad absorption characteristic to metals was effectively suppressed for the $ZnGeN_2$:ZnO sample synthesized using Zn_3N_2. Notably, the $ZnGeN_2$:ZnO sample prepared in sealed evacuated tubes using Zn_3N_2 exhibited the absorption edge at a longer wavelength than that synthesized by conventional thermal nitridation under NH_3 flow, reflecting the higher ZnO concentration, and showed activity in overall water splitting under visible light after cocatalyst loading. The results obtained herein suggest that the use of Zn_3N_2 as a solid nitrogen source in sealed evacuated tubes is an effective means of preparing oxynitride photocatalysts applicable to water splitting reactions under long wavelength visible light.

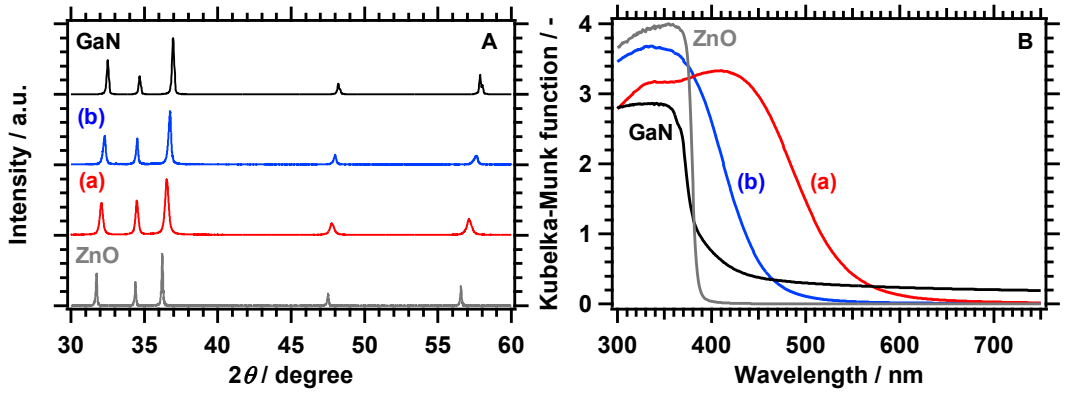


Figure 1. (A) XRD patterns and (B) DRS data for GaN:ZnO synthesized (a) in sealed evacuated tubes using Zn_3N_2 as a nitriding reagent and (b) by nitridation under NH_3 flow. Data for GaN and ZnO are presented for reference.

1) Hisatomi *et al.*, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 387. 2) Takata *et al.*, *Nature* **2020**, *581*, 411. 3) Nishiyama *et al.*, *Nature* **2021**, *598*, 304. 4) Yamada *et al. ACS Eng. Au* **2023**, *3*, 352. 5) Hisatomi *et al.*, *Next Energy* **2023**, *1*, 100006. 6) Maeda *et al. Chem. Mater.* **2010**, *22*, 612. 7) Liu *et al.*, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14637. 8) Hisatomi *et al.*, Japanese Unexamined Patent Publication (No. 2023-131085A).

© The Chemical Society of Japan

MOF-based photocatalytic membrane reactor used for wastewater treatment

Chechia Hu*

[1]*Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan*
**E-mail: chechia@mail.ntust.edu.tw*

NSTC 111-2628-E-011 -006 -MY3

Abstract

Wastewater treatment has been received considerable attention recently. In the present work, MIL-88B(Fe,Co) was prepared and grown on an Al_2O_3 membrane as a photocatalytic membrane reactor. After cobalt doping, the MIL-88(Fe,Co) exhibited visible-light absorption, improved charge transfer, and enhanced electron–hole pair separation. With the addition of peroxymonosulfate (PMS), MIL-88B(Fe,Co) powder had superior photocatalytic activity for phenol removal. The reactive seeding growth of MIL-88B(Fe.Co) was utilized to prepare a MIL-88B(Fe,Co)@Al_2O_3 membrane and integrated in a filtration module to fabricate a photocatalytic membrane reactor (PMR). The permeate flux of the photocatalytic membrane reactor (PMR) was approximately 3500 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1} (LMH), and with over 90% phenol removal efficiency. The PMR system also exhibited high stability, reusability, recyclability, and high photocatalytic activity for phenol degradation over 10 cycles using MIL-88B(Fe.Co)@Al_2O_3 membrane with the addition of PMS.
In addition, NH_2-grafted MIL-88B(Fe) was prepared by reactive seeding growth method onto the Al_2O_3 membrane as well. The PMR system with NH_2-MIL-88B(Fe)@Al_2O_3 membrane was used for LDPE filtration and degradation. The PMRs show high permeance flux and reactivity to degrade LDPE. Moreover, The LDPE degradation followed the Norrish mechanism by different radicals generated from photocatalysis. This is the first study to demonstrate a MOF-based Al_2O_3 membrane via a reactive seeding growth method to fabricate a PMR system, which is an effective and sustainable process for wastewater treatment.

Keywords: MIL-88B(Fe,Co), NH2-MIL-88B(Fe), Photocatalytic Membrane Reactor, Photocatalysis, Filtration, Phenol, LDPE

© The Chemical Society of Japan

Solar-to-hydrogen peroxide energy conversion on polymeric semiconductor photocatalysts

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yasuhiro Shiraishi
Keywords: Photocatalysis; Artificial Photosynthesis; Energy Conversion; Hydrogen Peroxide; Polymeric Semiconductor

The development of artificial photosynthesis technology that converts solar energy into chemical energy is one of the most important challenges for sustainable energy society. Photocatalytic H_2 generation by overall water splitting ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$; $\Delta G° = +237$ kJ mol^{-1}) has been underway for more than half a century. However, this reaction often requires special conditions such as a noble metal catalyst and an inert atmosphere, and the generated H_2 has a difficulty in storage and transportation. Therefore, for the past few years, we have studied on new artificial photosynthesis reactions that convert earth-abundant resources into storable, transportable liquid chemical energies by powder photocatalysts such as H_2O_2 generation from water and O_2 gas and NH_3 generation from water and N_2 gas. In this lecture, we will outline our results focusing on the generation of H_2O_2 under sunlight irradiation using polymeric semiconductor photocatalysts.

H_2O_2 is a storable and transportable liquid and is expected to use as a fuel for fuel cell power generation due to its characteristic of acting as an oxidizing agent and reducing agent. Theoretically, photocatalytic H_2O_2 generation from water and O_2 ($H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2$; $\Delta G° = +117$ kJ mol^{-1}) can be promoted under sunlight irradiation at ambient conditions, via the oxidation of water by the valence band holes ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$) and two-electron reduction of O_2 by the conduction band electrons ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$).[1] To promote the reaction, the design of a low-bandgap semiconductor photocatalyst that efficiently promotes water oxidation and selective two-electron O_2 reduction while being less active for disproportionation decomposition of H_2O_2 ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$; $\Delta G° = -117$ kJ mol^{-1}) is necessary.

We found that a resorcinol-formaldehyde (RF) resin, which had long been considered an insulating polymer, becomes a semiconductor, when prepared by a high-temperature hydrothermal method.[2] As shown in Figure 1, the resin consists of a benzenoid (blue)–quinoid (red) π-conjugated donor–acceptor (D-A) couple via a methine linker, creating small HOMO–LUMO gap fragments. The π-stacking interaction of the D-A couples hybridizes their energy levels and creates a semiconducting band structure. The resin powder, when suspended in pure water and photoirradiated with O_2 by a simulated sunlight successfully generates H_2O_2 under ambient pressure and temperature conditions. The activity of the RF resins strongly depends on pH of the solution during the resin synthesis; the resins synthesized under basic[2] and acidic conditions[3] generates H_2O_2 with solar-to-chemical energy conversion efficiencies being ~0.5% and ~0.7%, respectively, which are much higher than those of artificial photosynthesis reactions on powder

© The Chemical Society of Japan

photocatalysts. The RF resin, when doped with a conductive polythiophene [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) = P3HT], exhibits enhanced H_2O_2-generation efficiency (~1.0%).[4] The highly-dispersed P3HT within the resin particles created charge transfer complexes with the conduction band of the resin via electron donation, thus facilitating efficient transfer of the photogenerated conduction band electrons through P3HT. In addition, we also found that phenol–resorcinol–formaldehyde (PRF) resins with small amounts of phenol (~5 mol % relative to resorcinol) exhibit enhanced H_2O_2-generation efficiency (~1.0%).[5] Incorporating phenol bearing a single –OH group in the resin matrices relaxes the restriction on the arrangement of the aromatic rings originating from the H-bonding interactions between the resorcinol –OH groups. This creates stronger donor–acceptor π-stacking and increases the electron conductivity of the resins. Furthermore, we found that Nafion-integrated RF resins, synthesized by polycondensation of resorcinol and formaldehyde with an Nafion dispersion solution, exhibit high photocatalytic activities and produce high-H_2O_2-content solutions.[6] Nafion acts as a surface stabilizer and suppresses the growth of RF resin particles. This generates small Nafion-woven RF particles with large surface areas and efficiently catalyze water oxidation and O_2 reduction. The Nafion-woven resin surface, due to its hydrophobic nature, hinders the access of H_2O_2 and suppresses its subsequent decomposition. The simulated-sunlight irradiation of the resins in water under atmospheric pressure of O_2 stably generates H_2O_2, producing high-H_2O_2-content solutions with more than 0.06 wt % H_2O_2 (16 mM).

Recently, we also found that visible light irradiation of a carbon nitride-based catalyst with graphene quantum dots as a co-catalyst in a H_2O_2 solution containing H_3PO_4 generates H_2 by the H_2O_2 splitting ($H_2O_2 \rightarrow H_2 + O_2$; $\Delta G^\circ = +131$ kJ mol^{-1}),[7] which may be a potential technology for the use of H_2O_2 as a hydrogen carrier.

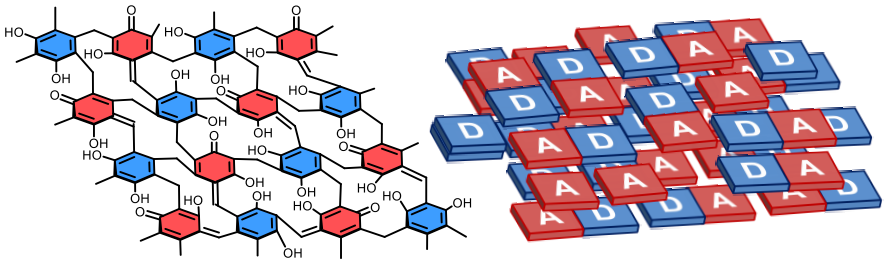


Figure 1. Structure of RF semiconducting resins

1) Y. Shiraishi et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 13454 (2014). 2) Y. Shiraishi et al. *Nat. Mater.* **18**, 985 (2019). 3) Y. Shiraishi et al. *Commun. Chem.* **3**, 169 (2020). 4) Y. Shiraishi et al. *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 12590 (2021). 5) Y. Shiraishi et al. *ACS Mater. Au* **2**, 709 (2022). 6) Y. Shiraishi et al. *JACS Au* **3**, 2237 (2023). 7) Y. Shiraishi et al. *Nat. Commun.* **11**, 3386 (2020)

© The Chemical Society of Japan

Nonequilibrium Separation and Transfer of Charge at Interfaces

(*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, College of Design and Engineering, National University of Singapore*) ○ Siowling Soh

Keywords: Charge Separation; Mechanochemistry, Static Charge, Surface Chemistry, Interfacial Phenomena

What is static? Static charge is the immobile charged species on an insulating surface. Beyond knowing its existence, however, it is not known what the chemical species of static charge is. Static is tremendously important in our lives. It is the fundamental element of electrostatics that gives rise to the driving force for a vast range of applications in industry (e.g., energy and sustainability). At the same time, it causes many undesirable consequences in industry (e.g., explosion of flammable substances) and activities in our daily lives (e.g., electric shock when touching a doorknob). Static has been widely popularized in science. Despite its importance, little is known about the chemistry of electrostatics despite having been studied for more than 2000 years. Physics typically only considers a static charge as a conceptual "point charge" without any information of what its chemical identity is. This lack of understanding of chemistry of electrostatics has greatly hindered the development of technologies in this field.

Fundamentally, static charge is produced by an interesting process that involves simply bringing two surfaces into contact. This nonequilibrium interaction of the surfaces typically generates large amounts of static charge on almost all types of insulating materials, including polymers, rubbers, textiles, and inorganic materials. The general characteristics and behaviors of static, however, are very poorly understood. There is thus a great need to understand the fundamental mechanism of contact electrification that is currently still a subject under debate. Without understanding how static charge is generated, it has been difficult to identify the chemical species of static charge.

This presentation discusses the two most important questions of electrostatics: what is the mechanism by which static charge is generated and what is the chemical identity of static charge. Investigations have been challenging due to the complexity of surfaces.[1] Our study involves the molecular-scale analysis of contact electrification using highly well-defined surfaces functionalized with a self-assembled monolayer of alkylsilanes.[2] Analyses show the elementary molecular steps of contact electrification: the exact location of heterolytic cleavage of covalent bonds (i.e., Si-C bond), exact charged species generated (i.e., alkyl carbocation), and transfer of molecular fragments. Static charge is thus an alkyl carbocation in this study. In general, static charge is an ionic molecular fragment. Based on this understanding at the solid-solid interface, the dynamic behaviors of static charge at the solid-liquid[3,4] and solid-gas[5] interfaces are discussed. The dynamic transfer of static charge at interfaces is a rich field of research that gives rise to fascinating phenomena.[6]

© The Chemical Society of Japan

1) Chen, L.; Shi, Q.; Sun, Y.; Nguyen, T.; Lee, C.; Soh, S. Controlling Surface Charge Generated by Contact Electrification: Strategies and Applications. Advanced Materials 2018, *30*, 1802405.
2) Fang, Y.; Ao, C. K.; Jiang, Y.; Sun, Y.; Chen, L.; Soh, S. Static Charge is an Ionic Molecular Fragment. Nature Communications. 2024, accepted.
3) Lim, K. H.; Sun, Y.; Lim, W. C.; Soh, S. Charging Organic Liquids by Static Charge. Journal of the American Chemical Society 2020, *142*, 21004.
4) Sun, Y.; Huang, X.; Soh, S. Solid-to-Liquid Charge Transfer for Generating Droplets with Tunable Charge. Angewandte Chemie-International Edition 2016, *55*, 9956.
5) Pandey, R. K.; Ao, C. K.; Lim, W.; Sun, Y.; Di, X.; Nakanishi, H.; Soh, S. The Relationship between Static Charge and Shape. ACS Central Science 2020, *6*, 704.
6) Ao, C. K.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Yan, C.; Ma, J.; Liu C.; Jiang, Y.; Zhang, W.; Soh, S. Balancing Charge Dissipation and Generation: Mechanisms and Strategies for Achieving Steady-State Charge of Contact Electrification at Interfaces of Matter. Journal of Materials Chemistry A 2022, *10*, 19572.

© The Chemical Society of Japan

Control of the physicochemical properties of water by strong coupling phenomena

(*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Tomohiro Fukushima
Keywords: Vibrational strong coupling; Water; Ion transport; Electrochemistry

When molecules are placed inside a cavity that resonates with a selected molecular vibration, the electromagnetic fluctuations in the cavity vacuum field can lead to the formation of hybrid light-matter states, even under the dark condition. These hybrid states, called vibrational strong coupling (VSC) states, are governed by polaritonic interactions. Recent studies have shown that VSC can modify various physicochemical properties, including reaction kinetics.[1] Water is a crucial component in electrochemical applications due to its role in ion dynamics and reactivity. The control of the physicochemical properties of water is feasible in terms of the various chemistry fields, including electrochemistry, biochemistry, etc. In this study, we utilized VSC to modify the ionic conductivity of aqueous electrolyte solutions (Fig.).[2-4]

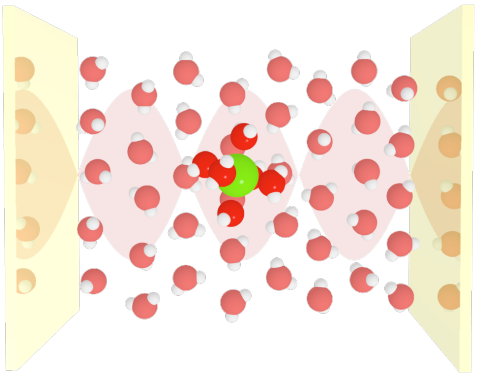


Fig. Schematic illustration of hydrated ions in the cavity for the conductivity modulation.

Formation of vibrational polaritonic states were confirmed by IR measurements, which showed Rabi splitting behavior when the cavity mode was detuned to the OH stretching mode (3400 cm^{-1}). The coupling strength was controlled from weak to ultra-strong coupling regime depending on the water concentration and independent of the cavity mode, suggesting that VSC of water could be utilized to modify dynamic properties.[2] We further examined the dependence of ionic conductivity of aqueous electrolytes on the cavity mode. When the cavity mode was in resonance with the OH stretching mode, an enhancement in ionic conductivities was observed regardless of the electrolyte solutions. Notably, we observed a one-order magnitude enhancement in proton conductivity.[3] We examined the dependence of the electrolytes and observed a correlation between ion conduction and hydration dynamics.[4] From the results above, we would like to discuss the possibility for the utilization of water under the VSC.

References

1) T. W. Ebbesen *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16877–16889.
2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125,* 25832-25840.
3) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12177-12183.
4) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *Chem. Sci.* **2023**, *14,* 11441-11446.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3am] 生命化学研究温故知新：世界をリードする生命化学研究者が30年前に夢見た科学

座長、シンポジウム関係者：深瀬 浩一、菅 裕明、石田 斉、竹中 繁織、津本 浩平、二木 史朗、和田 健彦、濱地 格

本企画では、現在日本において喫緊の課題である「日本の科学プレゼンス低下」を解決するため、生命化学を基盤として先導的・最先端研究を進め世界をリードする、日本が誇るトップランナーの皆さんに、PI として活動を始めた30 代において達成を目指した研究内容や新概念を語って頂く。本企画を通して、次世代を担う幅広い分野の学生や産学官若手研究者が、講演者が追求してきた真理、成し遂げたいと切望し夢見た化学・科学を感じてもらうことができると考える。時代や研究背景を超え、トップランナーに成り得た着眼点や発想のよりどころを知り理解することは当に温故知新で、次世代世界トップ研究者創出に向け極めて重要であると確信する。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

日本語

9:05 ~ 9:30

[A1423-3am-01]

分子多様性と選択：新機能タンパク質の人工設計を夢見て

○藤井 郁雄[1] (1. 大阪公立大学)

日本語

9:30 ~ 9:55

[A1423-3am-02]

生体を超える超微量高感度検出を夢見て

○馬場 嘉信[1,2] (1. 名大、2. QST量子生命科学研究所)

日本語

9:55 ~ 10:20

[A1423-3am-03]

細胞機能制御を実現する人工分子創製を夢見て

○永次 史[1]、鬼塚 和光[1] (1. 東北大学多元物質科学研究所)

日本語

10:20 ~ 10:45

[A1423-3am-04]

糖鎖生命工学: 糖鎖の機能解明とその活用技術の創成を夢見て

○佐藤 智典[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語

10:45 ~ 11:10

[A1423-3am-05]

超分子合成化学と生命分子化学の架け橋を夢見て

○塩谷 光彦[1] (1. 東大)

日本語

11:10 ~ 11:35

[A1423-3am-06]

細胞内統計熱力学の開拓：核酸機能の理解と制御を夢見て

○杉本 直己[1,2] (1. 甲南大FIBER、2. 甲南大FIRST)

© 2024 公益社団法人日本化学会

11:35 ~ 11:40
閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

分子多様性と選択：新機能タンパク質の人工設計を夢見て

（大阪公大）藤井郁雄
Molecular Diversity and Selection: Directed Evolution of Artificial Bio-functional Molecules, Proteins and Peptides (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) Ikuo Fujii.

Advances in methods for conformational prediction, structural analysis and site-directed mutagenesis of proteins and peptides have contributed to the understanding of their structure and function. However, with the exception of a few successes, the generation of practical functional molecules solely by rational design remains a difficult challenge. The aim of our study is to investigate molecular design relying on evolutionary processes, called as “directed evolution”, to generate a novel class of bio-functional molecules. This evolutionary approach consists of three steps; 1) constructions of protein/peptide libraries based on structural information, 2) expressions of the libraries on phage particles, and 3) selections with investigator-imposed selective pressures. Now, we study on directed evolution with using protein and peptide libraries. We have generated highly active catalytic antibodies in phage-displayed antibody libraries and molecular-targeting peptides in *de novo* designed α-helical peptide libraries.
Keywords: Protein; Peptide; Directed Evolution; Immune System; Phage-displayed Library

ヒト遺伝子の総数は約22,000であり，mRNAの選択的スプライシングなどの結果，タンパク質の数は，10万～30万個存在するといわれている．しかし，この膨大な数のタンパク質も，アミノ酸の組合せによる分子多様性を考えると，浜辺の砂の一粒に過ぎない。すなわち，現存するタンパク質は，地球生態圏に適応した分子進化の産物であり，地球上の水・大気・温度の特殊な環境下で，ほんの一部の配列空間が探索されたに過ぎない。分子進化は，環境が異なれば，異なる進化が起こるのは周知の事実である．したがって，タンパク質の膨大な多様性の中には，未知の配列空間をもつ優れた機能分子が存在することは明らかである。これまでも多くの研究者が，人工タンパク質の創生に夢と情熱を傾け，試行錯誤を繰り返してきており，物理，化学，生物の境界領域における最終目標の一つであろう。今や，タンパク質は対応するDNAを合成するだけで機械的に調製できる時代である．しかしながら，精密な立体構造情報をもとにして計算科学を駆使しても，新しい機能をもつタンパク質を創り出すまでには，未だ到達していない。一方，人工タンパク質の創生を目指すもっとも有力なアプローチとして，「進化分子工学」のさまざまな手法が開発されてきている。これは自然界における進化の過程「多様性の創出と選別」を人為的に模倣して，試験管の中で分子ライブラリーを構築し，目的とする機能分子を選別する方法である。免疫システム（抗体ライブラリー）やファージ表層提示法（ペプチドやタンパク質ライブラリー）により，多様な分子ライブラリーを効率的にスクリーニングし，目的とした機能を持つ生体分子が獲得されている。ここでは，抗体タンパク質を取り上げて，進化分子工学による人工酵素創出の歩みについて紹介する。

© The Chemical Society of Japan

生体を超える超微量高感度検出を夢見て

（名大院工[1]・QST 量子生命研[2]）○馬場 嘉信[1,2]
Ultrahigh-sensitivity detection that exceeds that of living organisms ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2] *Institute for Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Science and Technology(QST)*) ○Yoshinobu Baba[1,2]

When I promoted to a Professor about 30 years ago, I had the dream of bringing innovation to bioanalytical chemistry with the aim of achieving ultra-trace, high-sensitivity detection that exceeds that of living organisms. Since then, I have been conducting research in the interdisciplinary area of nanotechnology and biotechnology, and currently research in the interdisciplinary area of quantum life science[1)-22)]. In this lecture, I would like to introduce the new concepts and research content that I have proposed so far. I hope that it will be helpful to young researchers.
Keywords : Nanobioscience; Nanobiodevice; Quantum Life Science

約 30 年前に教授に就任した際に、生命計測科学・生体分析化学に革新をもたらす夢をいだき、生体を超える超微量高感度検出、生命現象の超高速・超高解像度計測を実現するために、ナノテクノロジーとバイオテクノロジーの融合領域の研究を進め、現在は、量子科学技術と生命化学の融合領域の研究を進めている[1)-23)]。本講演では、これまで提案してきた新概念や研究内容を紹介したい。若手研究者の方々の参考になれば幸いです。
1)馬場嘉信, ナノバイオデバイスが拓く未来医療, **岩波新書** 医の希望, 2019. 2) 馬場 嘉信, これからの化学を考える 2100 年の分析化学, **現代化学**, 2021, No. 3, 41-43. 3) Y. Baba, R. Hanayama, H. Akita, T. Yasui (Ed), ***Extracellular Fine Particles***, Springer Nature, 2024. 4) 浜地格, 馬場嘉信, 谷口正輝, 杉本直己編集, **CSJ カレントレビュー 生体分子環境の化学**, 化学同人, 2023, pp. 1-173. 5) 馬場嘉信、木塚康彦企画, 特集『**細胞外微粒子に起因する生命現象の解明とその制御**』, 生化学, 2023, 95, 133-216. 6) H. Yukawa, et al., ***Adv. Drug Deliv. Rev.,*** 200 (2023) 14863. 7) T. Shimada, et al., ***Trends in Anal. Chem.***, 171 (2024) 117496. 8) T. Yasui, et al., ***Science Advances***, 3 (2017) e1701133. 9) T. Yasui, et al., ***ACS Nano***, 13 (2019) 2262. 10) Z. Xixi, et al., ***Nano Lett.***, 20 (2020) 599. 11) Y. Kitano, et al., ***ACS Appl. Mater. & Int.*****,** 13 (2021) 17316. 12) M. Tsutui, et al., ***Small Methods*****,** 5 (2021) 2100542. 13) T. Yasui, et al., ***Biosens. Bioelec.,*** 194 (2021) 113589. 14) M. Tsutui, et al., ***Science Advances*****,** 8, eabl7002 (2022). 15) M. Luo, et al., ***ACS Appl. Mat. & Int.***, 14 (2022) 6377. 16) K. Takahashi, et al., ***Bioeng. Trans. Med.***, 7 (2022) e10338. 17) A. Yokoi, et al., ***Science Advances***, 9, eade6958 (2023). 18) A. Yokoi, et al., ***Nature Commun.*****,** 14, 6915 (2023).19) K. Chattrairat, et al., ***ACS Nano***, 17, 2235 (2023). 20) H. Takahashi, et al., ***Biosens. Bioelec*****,** 234, 115318 (2023). 21) Z. Zhu, et al., ***ACS Appl. Mat. & Int.*****,** 15, 36866 (2023), 22) M. Yoshida, et al., ***Cancer Science*****,** 114, 295 (2023), 23) K. Matsuo, et al., ***eBioMedicine*** (Part of THE LANCET Discovery Science), 95, 104737 (2023).

© The Chemical Society of Japan

細胞機能制御を実現する人工分子創製を夢見て

（東北大・多元研）永次　史、鬼塚和光
Development of the Artificial Molecules for Regulation of Cellular Functions
(IMRAM, Tohoku University) ○Fumi Nagatsugi, Kazumitsu Onizuka

Recently, RNA has attracted attention as a new drug target. In this symposium, I will present the development of artificial molecules for the regulation of cellular functions by targeting RNA. Specifically, I would like to discuss the covalent forming oligonucleotides (CFO), which react selectively to the target base in RNA and regulate of miRNA functions in RNA. In addition, I will present the development and application of molecules that alkylate RNAs with higher-order structures.
Keywords : targeted to nucleic acids, alkylation, miRNA, Higher ordered structure of RNA, regulation of the gene expression

近年、RNA は新しい創薬標的として注目されている。我々は早くから、RNA 標的創薬に着目し、標的 RNA に選択的に結合し化学反応することで細胞機能制御を可能とする人工分子の開発について検討してきた。本発表では標的配列を選択的に認識し、アルキル化する共有結合性オリゴヌクレオチド(CFO)の開発、及び高次構造を持つ RNA をアルキル化する分子の開発について発表する。

我々はまず、RNA 中の特定の塩基に対し、ピンポイントの選択性で共有結合を形成する新規分子を設計した。これらの分子をオリゴヌクレオチドに導入した CFO を合成、反応性を評価したところ、相補的配列のウリジンに非常に効率的に反応することを明らかにした [1]。さらに、これらの反応性オリゴヌクレオチドを用いて細胞内における miRNA の効率的な機能阻害にも成功した。

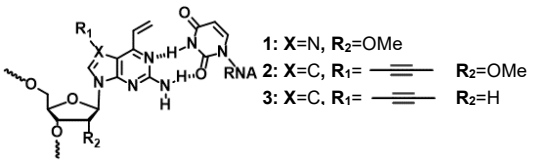


図 1　アルキル化分子を含む CFO

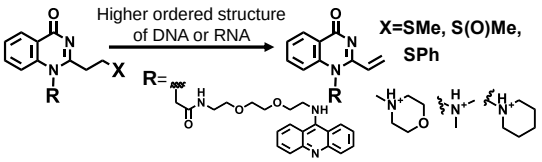


図 2　OFF-ON 型アルキル化反応

一方、RNA の高次構造は様々な RNA の機能制御に関与していると考えられており、これらの構造に共有結合を形成する分子は、RNA 機能を人工的に制御できると期待される。そこで、生理的な条件でも反応が効率的に進行する仕組みとして、標的高次構造に近接した時に反応が活性化される OFF-ON 型アルキル化剤であるビニルキナゾリノン（VQ）前駆体を設計した。本前駆体を各種合成し、反応性を評価したところ、標的高次構造に対して効率的に反応する分子を見いだした [2]。本発表ではこれらの結果について詳細に発表する。

1)　Yamada, K.; Abe, Y.; Murase, H.; Ida, Y.; Hagihara, S.; Nagatsugi, F. *J. Org.Chem.* **2018**, *83*, 8851
2)　Chen, Y. T.; Onizuka, K.; Hazemi, M. E.; Nagatsugi, F. *Bioconjugate Chem.* **2022**, *33*, 2097

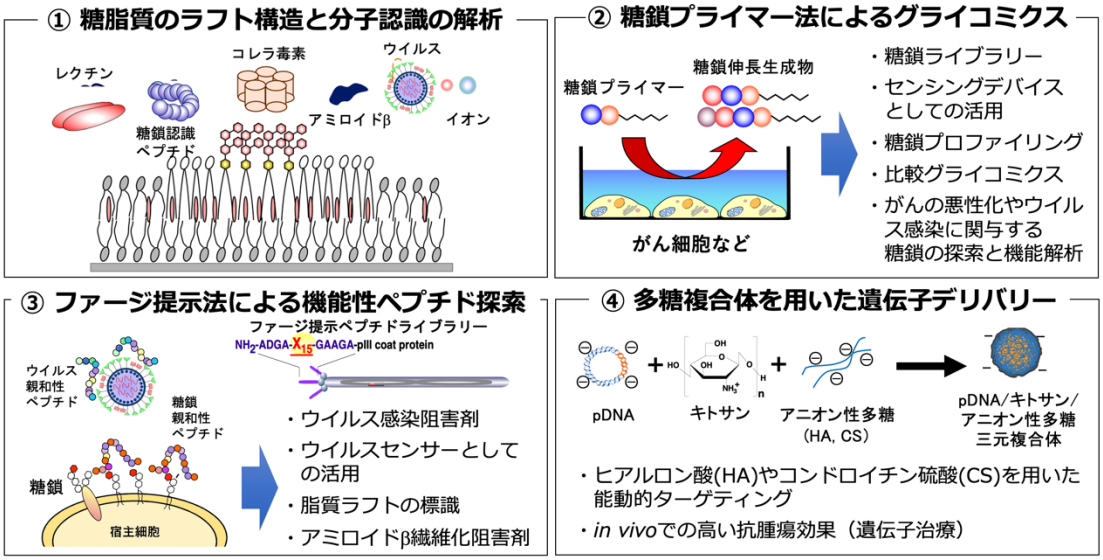
© The Chemical Society of Japan

糖鎖生命工学：糖鎖の機能解明とその活用技術の創成を夢見て

（慶應大理工）佐藤 智典
Glycobiotechnology: Dreaming of elucidating the functions of glycans and creating applied technologies (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) Toshinori Sato

Research in the field of glycobiotechnology has made rapid progress along with the development of biological field. We have mainly developed the following four methodologies with the aim of advancing the field of glycobiotechnology. 1) Analysis of glycan recognition ability against lectin, virus and amyloid β using a lipid raft membrane model. 2) Construction of a glycan library and elucidation of glycan functions related to diseases such as infectious disease and cancer using saccharide primer method. 3) Creation of glycan-binding peptides and sugar-mimic peptides for infection control measures using phage display method. 4) Development of cell-specific polysaccharide nanoparticles for gene therapy.
Keywords : Glycobiotechnology; Biomolecular Chemistry; Glycomics; Drug Delivery System

糖鎖生命工学の研究は、バイオ分野の発展に伴い飛躍的な発展を遂げてきた。これまでに、糖鎖生命工学分野の発展を目指して主に次の 4 つの方法論の構築を行ってきた。①生体膜モデルを用いて脂質ラフト構造、およびレクチン、ウイルスやアミロイドβなど疾病と関係する分子の糖鎖認識能を解析した。②糖鎖プライマー法により、糖鎖ライブラリーを構築し、さらにグライコミクスにより癌やウイルス感染などと関係した糖鎖機能の解明を行った。③糖鎖認識ペプチドや糖ミミックペプチドをファージ提示法により探索し、感染症対策などへの活用技術へと発展させた。④遺伝子治療への応用を目指して細胞標的性の多糖ナノ粒子を開発した。この３０年間で構築した糖鎖生命工学分野における方法論により多様なバイオ分野への展開が期待される。



© The Chemical Society of Japan

超分子合成化学と生命分子化学の架け橋を夢見て

（東大院理）○塩谷 光彦

Dreaming of a bridge between supramolecular synthetic chemistry and biomolecular chemistry

(*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Mitsuhiko Shionoya

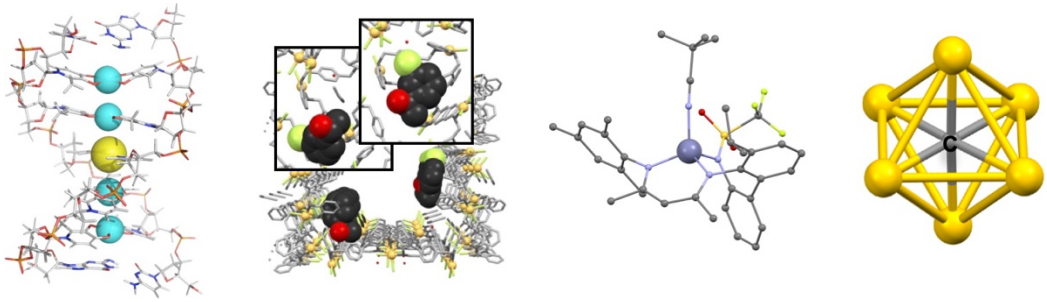
The molecular basis for the expression of biological functions provides important guidelines for the design and synthesis of supermolecules. The real thrill of supramolecular synthesis lies in the structural design of the constituent molecules and environmental settings (medium and external stimuli) that enable supramolecular formation and function expression. In particular, supramolecular metal complexes, in which metal ions self-assemble through directional dynamic bonding with a specific number of organic ligands required for functional expression, can exhibit structure-specific functions in relation to *array*, *space*, *motion*, and *asymmetry*. The design of supramolecular metal complexes is one of the most challenging aspects of supramolecular chemistry, with a view to the design of constituent molecules, selection of ions, properties of molecular surfaces that control interactions, and chemical environments.

In this lecture, I will discuss the possibilities and challenges of synthetic chemistry that creates a bridge between biomolecules and supramolecules, focusing on our recent examples of metallo-DNA,[1–3] supramolecular spaces,[4,5] molecular rotors,[6] molecular helicity inversion,[7] asymmetric induction of metal-centered chirality,[8] and *C*-centered metal ion clusters.[9,10]

Keywords: Supramolecular Synthesis; Molecular Design; Supramolecular Formation; Dynamic Functions; Bimolecular Systems

生体機能発現の分子基盤は、超分子の設計や合成のための重要な指針を与える。超分子合成の醍醐味は、超分子形成と機能発現を可能にする構成分子の構造設計と環境設定（媒質・外部刺激）にある。特に、機能発現に必要な特定数の有機配位子と金属イオンが方向性のある動的結合によって自己集合する超分子金属錯体は、配列、空間、運動、非対称性に関わる構造特異的機能を発現できる。構成する分子の設計やイオンの選択、相互作用を制御する分子表面の性質、化学環境を視野に入れた超分子金属錯体の設計は、超分子化学の最も挑戦的な側面の一つである。

本講演では、金属錯体型 DNA[1–3]、超分子空間 [4,5]、分子回転子 [6]、分子らせん反転 [7]、金属中心キラリティーの不斉誘導 [8]、および炭素中心金属イオンクラスター[9,10] に関する我々の最近の例に焦点を当てながら、生命分子と超分子の間に架け橋を作る合成化学の可能性と課題について説明する。



© The Chemical Society of Japan

1) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shionoya, A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA. *Science* **2003**, *299*, 1212.
2) K. Tanaka, G. Clever, Y. Takezawa, Y. Yanada, C. Kaul, M. Shionoya, T. Carell, Programmable self-assembly of metal ions inside artificial DNA duplexes. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 190.
3) Y. Takezawa, K. Mori, W.-E. Huang, K. Nishiyama, T. Xing, T. Nakama, M. Shionoya, Metal-mediated DNA strand displacement and molecular device operations based on base-pair switching of 5-hydroxyuracil nucleobases. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4759.
4) R. Kubota. S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *In situ* X-ray snapshot analysis of transient molecular adsorption in a crystalline channel. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 913.
5) R. Hayashi, S. Tashiro, M. Asakura, S. Mitsui, M. Shionoya, Effector-dependent structural transformation of a crystalline framework with allosteric effects on molecular recognition ability. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4490.
6) H. Ube, Y. Yasuda, H. Sato, M. Shionoya, Metal-centred azaphosphatriptycene gear with a photo- and thermally driven mechanical switching function based on coordination isomerism. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14296.
7) T. Nakajima, S. Tashiro, M. Ehara, M. Shionoya, Selective synthesis of tightly- and loosely-twisted metallomacrocycle isomers towards precise control of helicity inversion motion. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 7868.
8) K. Endo, Y. Liu, H. Ube, K. Nagata, M. Shionoya, Asymmetric construction of tetrahedral chiral zinc with high configurational stability and catalytic activity. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6263.
9) X.-L. Pei, P. Zhao, H. Ube, Z. Lei, K. Nagata, M. Ehara, M. Shionoya, Asymmetric Twisting of C-Centered Octahedral Gold(I) Clusters by Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligation. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2156.
10) Z. Lei, M. Endo, H. Ube, T. Shiraogawa, P. Zhao, K. Nagata, X.-L. Pei, T. Eguchi, T. Kamachi, M. Ehara, T, Ozawa, M. Shionoya, *N*-Heterocyclic carbene-based *C*-centered Au(I)-Ag(I) clusters with intense phosphorescence and organelle-selective translocation in cells. *Nat. Commun*. **2022**, *13*, 4288.

© The Chemical Society of Japan

細胞内統計熱力学の開拓：核酸機能の理解と制御を夢見て

(甲南大 FIBER[1]・甲南大 FIRST[2]) ○杉本 直己 [1,2]

Development of statistical thermodynamics in cell to aim for analyzing and controlling functions of nucleic acids

(*[1]FIBER, Konan University, [2]FIRST, Konan University*)
○Naoki Sugimoto[1,2]

Nucleic acids form not only a double helix structure as a canonical one but also non-canonical ones such as quadruplexes depending on intracellular conditions. In this lecture, new parameters which can predict these structural stability in cell are developed and their excellent applications for the regulation of gene expressions are also presented. Based on the prediction method, new statistical thermodynamics working in cell will be introduced.
Keywords: Nucleic acids; Cell; Statistical thermodynamics; Function; Non double helix

核酸（DNA や RNA）は、標準構造である二重らせん以外にも、細胞内環境の変化に応じて四重らせんなどの非標準構造を形成する。それらの非標準構造は、遺伝子発現の制御などにおいて重要な役割を担っていることが見出されつつある [1)]。我々は、熱力学的エネルギーの観点から細胞内の環境変化によって核酸の二重らせんや非二重らせんの安定性がどのように変化するのかを予測できるパラメータを開発してきた [2)]。

一方で、細胞内での生命分子の挙動を理解するために、細胞内から解析対象となる生体分子を取り出し、その機能を試験管内で解析する研究がこれまでは主流であった（細胞内で物理化学的な取り扱いができるシステムが開拓されつつあるが [3)]）。しかしながら、細胞内と試験管内の生体分子の挙動はしばしば一致しないことが明らかになりつつある。また、細胞内では、特定の場所にある僅かの分子が生体機能を制御していることも多い。さらに、細胞内には核酸やタンパク質などの巨大分子や、イオン、糖、アミノ酸などが多数含まれ、これらの分子は不均一に局在し、分子クラウディング環境を構築している。細胞内の核酸の分子数は時空間の変化によっても異なる。このように、細胞内での核酸は、局所毎に”中分子数”で働き、細胞内の時空間の変化に合わせて、それぞれの時空間で、つまり“その時その場で”適切に機能していると考えられる。

本講演では、いろいろな細胞内環境下における核酸の二重らせん及び非二重らせん構造の安定性を予測する手法と実験的なデータとの比較の成果を紹介した上で、新規の概念「細胞内局在化核酸に関する次世代統計熱力学」の開拓を夢見る。

1) a) N. Sugimoto, ed., “Handbook of Chemical Biology of Nucleic Acids”, SPRINGER NATURE, **2023**, Vols. 1, 2, and 3. b) N. Sugimoto, “Chemistry and Biology of Non-Canonical Nucleic Acids”, WILEY, **2021**, 1-276. c) Our Group, *Acc. Chem.Res.* **2021**, *54*, 2110-2120. d) Our Group, *Chem. Soc. Rev.,* **2020**, *49*, 8439–8468.
2) a) Our Group, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117*, 14194–14201. b) Our Group, *Nucleic Acids Res.* **2023**, *51*, 4101-4111. c) Our Group, *J. Am. Chem. Soc.,* **2023**, *145*, 23503-23518.
3) Our Group, under peer review.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：グリーン固体触媒材料の精密設計

2024年3月20日(水) 9:00 ~ 11:40 G02(階段教室 小)

[G02-3am] グリーン固体触媒材料の精密設計

座長、シンポジウム関係者：井出 裕介、津野地 直、齊藤 寛治

CO２排出量の削減や資源循環への強い要求から、これらに資する固体触媒材料の開発への期待が以前にも増して高まっている。一方で、有効利用が期待される天然化合物の有用化合物への効率的かつ選択的な転換、あるいは温和（低環境負荷）な条件下での標的反応の進行は必ずしも容易ではない。本企画では、従来困難とされてきた反応を実現する固体触媒材料の開発において一線で活躍される講師の先生方をお招きし、固体触媒材料の合成戦略、計算科学やその場観測技術による最新の評価手法、さらには機械学習による効率的な材料探索についてご講演いただくとともに、今後の無機固体系材料設計の展望を議論する場としたい。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

日本語

9:05 ~ 9:36

[G02-3am-01]

バイオマス変換用固体触媒の開発

○福岡 淳[1] (1. 北海道大学)

日本語

9:36 ~ 10:02

[G02-3am-02]

非定常反応によるCO_2・CH_4資源化に有効な機能集積型固体触媒

○前野 禅[1] (1. 工学院大学)

日本語

10:02 ~ 10:28

[G02-3am-03]

表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した原子スケール触媒設計

○織田 晃[1] (1. 名古屋大学)

10:28 ~ 10:40

休憩

日本語

10:40 ~ 11:06

[G02-3am-04]

機械学習を用いた固体触媒開発

○鳥屋尾 隆[1] (1. 北海道大学)

日本語

11:06 ~ 11:36

[G02-3am-05]

アンモニア低温合成用触媒の開発

○原 亨和[1] (1. 東京工業大学)

11:36 ~ 11:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

バイオマス変換用固体触媒の開発

（北大触媒研）○福岡 淳
Development of Heterogeneous Solid Catalysts for Conversion of Biomass (*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) ○Atsushi Fukuoka

Valorization of biomass offers a promising route for the synthesis of valuable compounds. Cellulose and chitin are the most abundant biomass components having renewable carbon, and nitrogen is also renewable with chitin. They are polymers of glucose and *N*-acetylglucosamine (NAG) linked by β-1,4-glycosidic bonds. Hydrolysis of cellulose and chitin gives oligosaccharides and monomers (Figure 1),[1] which are important building blocks to produce bulk and fine chemicals. However, efficient practical processes for the hydrolysis have not yet been established due to the recalcitrance of the polymers. Heterogeneous catalysts are strong candidates for the valorization of biomass, as they may be easily separated form reaction mixtures and show unique product selectivity.[2] Here we report our work on valorization of cellulose and chitin by heterogeneous carbon catalysts. The structure-activity relationship is discussed for the carbon-catalyzed hydrolysis.

In the mix-milling of air-oxidized carbon (AC-Air) and cellulose, crystalline cellulose turned amorphous and formed good solid-solid contact with the carbon surface. Then the adsorbed cellulose was hydrolyzed by the weak acids.[3,4] AC-Air showed excellent activity for selective synthesis of oligomers (cellotriose, -tetraose, -pentaose and -hexaose) upon hydrolysis of cellulose in a semi-flow reactor.[5]

Chitin has a more robust crystal structure than cellulose, and selective depolymerization of chitin is extremely difficult. We found mechanochemistry is effective; chitin was mixed with H_2SO_4 or AC-Air and ball-milling of the sample transformed chitin into NAG-oligomers.[6,7] Cello- and chitin-oligosaccharides work as elicitors for plants. NAG is easily obtained by hydrolysis of the oligomers, and it is further converted to valuable organonitrogen compounds such as ADI and 3A5AF (Figure 2).

Keywords : Cellulose; Chitin; Carbon catalysts; Weak acid, Oligosaccharides

バイオマスの分解により付加価値の高い化合物の合成が可能となる。セルロースとキチンは、再生可能な炭素を持つ最も豊富なバイオマス成分であり、キチンでは窒素も再生可能である。これらはグルコースと *N*-アセチルグルコサミン（NAG）が β-1,4-グリコシド結合でつながったポリマーである。セルロースとキチンを加水分解すると、オリゴ糖とモノマーが得られるが（図 1）[1]、これらはバルクおよびファインケミカルを合成するための重要な構成要素となる。しかし、セルロースとキチンの加水分解の実用化プロセスは、ポリマーの難分解性のため未だ確立されていない。不均一系触媒は、反応混合物から容易に分離でき、ユニークな生成物選択性を示すことから、バイオマス分解の触媒として有望である[2]。本講演では、不均一系炭素触媒によるセルロースとキチンの解重合に関する我々の研究について報告するとともに、炭素触媒による加水分解における構造活性相関を議論する。

空気酸化炭素（AC-Air）とセルロースの混合粉砕では、結晶性のセルロースがアモ

© The Chemical Society of Japan

ルファス化し、炭素表面と固体-固体間の接触が形成された。その後、吸着したセルロースは弱酸点によって加水分解された[3,4]。AC-Air を触媒としてセルロースを加水分解すると、水溶性オリゴ糖（セロトリオース、-テトラオース、-ペンタオース、-ヘキサオース）が選択的に得られた[5]。

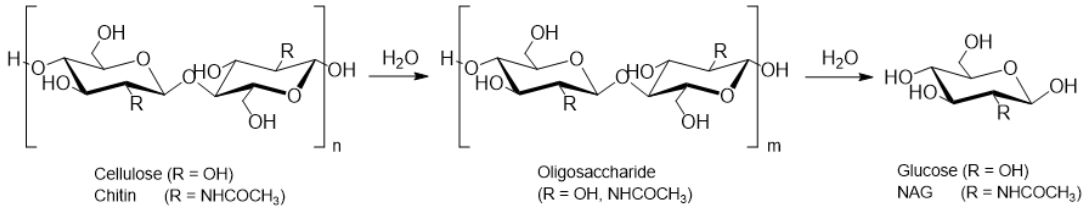


Figure 1. Hydrolysis of cellulose and chitin to oligomers and monomers.

キチンはセルロースよりも強固な結晶構造を持っており、キチンの選択的解重合は極めて困難である。我々は機械的な力を加え触媒を共存させることにより解重合が進行することを見出した。すなわち、キチンを硫酸または AC-Air と混合し、この混合試料をボールミル粉砕することで、キチンが解重合されキチンオリゴ糖を得ることができる[6,7]。セロオリゴ糖やキチンオリゴ糖は植物のエリシターとして働く。

キチンオリゴ糖は容易に単糖 NAG に加水分解され、NAG からは有機窒素化合物である脂肪族 ADI と芳香族 3A5AF が合成できる（図 2）。

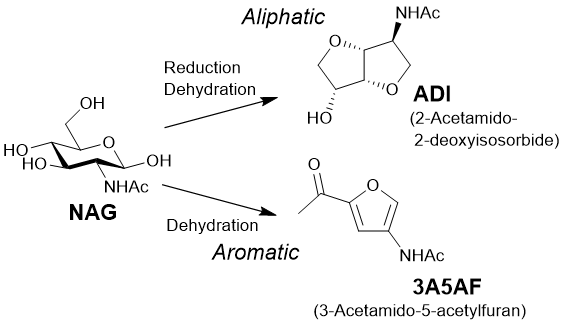


Figure 2. Conversion of BAG to aliphatic ADI and aromatic 3A5AF.

1) A. Shrotri, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 761.
2) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161.
3) H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka et al., *ACS Catal.* **2013**, *3*, 581.
4) H. Kobayashi, H. Kaiki, A. Fukuoka et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 692.
5) P. Chen, A. Shrotri, A. Fukuoka, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2576.
6) H. Kobayashi, K. Techikawara, A. Fukuoka et al., *Green Chem.* **2017**, *19*, 3350.
7) H. Kobayashi, Y. Suzuki, A. Fukuoka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214229.
8) H. Kobayashi, T. Sagawa, A. Fukuoka, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 6301.

© The Chemical Society of Japan

非定常反応による CO_2・CH_4 資源化に有効な機能集積型固体触媒

（工学院大学）○前野 禅

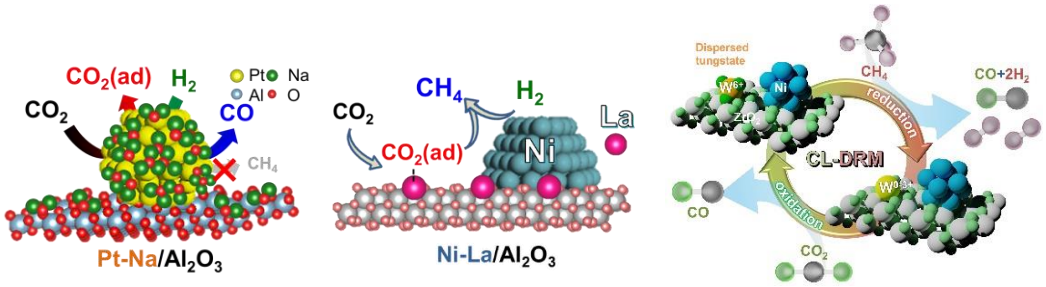
Multifunctional Solid Catalysts for Transient Reactions toward CO_2 and CH_4 Valorization

(*School of Advanced Engineering, Kogakuin University*) ○Zen Maeno

Transient reactions in which different reactants are alternately fed in catalyst beds have attracted considerable attention because they can avoid the problems of molecular transformation by steady-state reactions. In this study, we present our recent works on multifunctional solid catalysts effective for two types of transient reactions: 1) CO_2 capture from mixed gas containing O_2 and selective hydrogenation to CO/CH_4 and 2) chemical looping CH_4 dry reforming for syngas production.

Keywords : Unsteady-state Operation; Chemical Looping; CO_2 Capture and Reduction (CCR), CH_4 Dry Reforming; Multifunctional Solid Catalyst

2 種類の反応ガスを交互に触媒層に流通させる非定常反応は、定常反応による物質変換が抱える課題を回避できる点で注目を集めている。本研究では、『混合ガス中の低濃度 CO_2 の回収水素化』と『ケミカルループ型 CH_4 ドライ改質』それぞれの非定常反応に有効な機能集積型固体触媒について発表する。O_2 を含む混合ガス中の低濃度 CO_2 の回収水素化では、CO_2 吸蔵能を有する塩基性成分と水素化活性を有する金属種を担体表面で適切に設計することで、回収した CO_2 を高選択的に CO や CH_4 へ水素化できる Pt-Na 系および Ni-La 系二元機能触媒を開発した [1]。また、WO_3 や MoO_3 のようなレドックス能を有する金属酸化物を、ZrO_2 などの還元性担体上に水素再結合サイトとして機能する Ni と共担持することで、ケミカルループ型 CH_4 改質反応に対する作動温度を大幅に低温化できる [2,3]。発表では、開発した固体触媒の設計指針や連続非定常反応プロセスに向けた取り組みを含めて概説する。



1) L. Li, S. Miyazaki, S. Yasumura, K. W. Ting, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 2639.
2) S. Miyazaki, Z. Li, L. Li, T. Toyao, Y. Nakasaka, Y. Nakajima, K. Shimizu, Z. Maeno, *Energy Fuels* **2023**, *37*, 11, 7945.
3) Z. Maeno, H. Koiso, T. Shitori, K. Hiraoka, S. Seki, N. Namiki, *Chem. Asian J.*, **2023**, in press. DOI: 10.1002/asia.202301096.

© The Chemical Society of Japan

表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した原子スケール触媒設計

（名大院工[1]）○織田晃[1]
Atomic-scale catalyst design based on the spontaneous mixing, assembly, and alignment of surface atoms ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Akira Oda[1]

Catalyst surfaces interact with substrates and form reaction intermediate to promote the reactions. The smallest unit of surface atoms necessary for driving the reaction is called an ensemble site.[1] Comprehensive analysis of model catalytic systems has led to the proposal of many types of ensemble sites suitable for various catalytic reactions. The arrangement, composition, and charge of the ensemble site are important descriptors of catalytic performance. Attempts to frustrate these factors and to innovatively activate the ensemble sites have attracted much attention. The typical approaches include the control of downsizing, multielement alloying, and morphology control of metal/metal oxide particles[2,3], through which various noteworthy catalytic performances have been created. However, the social implementation of catalytic conversion, which is indispensable for the realization of a decarbonized and hydrogen-based society, remains hampered by many problems. The activity-selectivity-lifetime tradeoff and the requirement of high reaction temperatures and pressures make energy-conserving processes difficult to achieve. Existing catalyst designs use and waste large amounts of expensive precious metals, even though only ensemble sites at the surface are needed for the reaction. To break away from extreme dependence on resource-rich countries and to build an environmentally friendly society, it is necessary to develop a catalyst design technology that conserves energy and precious metals. In addition, it is also important to reduce the cost of catalyst design. The design of a catalyst with a precisely controlled structure requires extreme environments such as high vacuum, expensive raw materials, advanced techniques, and multi-step processes. These are not for everyone; the design difficulty makes social implementation difficult.

The speaker aims to establish a simple design methodology of ensemble sites that can drive desired reactions at low temperature, low pressure, and high speed with high selectivity. It is based on the phenomenon that atoms spontaneously gather, mix, and array on surfaces of metal/metal-oxides simply by mixing and baking the row materials. Through understanding the spontaneous formation of surface atomic ensembles driven by epitaxial growth, galvanic substitution, and host-guest interactions, the speaker has successfully created ensemble sites capable of driving hydrogen carrier production/utilization processes, environmental exhaust gas purification, and C1 chemical conversion at low temperature, low pressure, and high speed with high selectivity. As representative examples, I will report the spontaneous formation phenomena of atomic layers of $Ru^{III/IV}MO_x$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) composite oxide [4] and crystalline Pt^0 sub-nanoislands[5,6] and their unique catalytic properties.

Keywords: Ensemble Site; Epitaxial Growth; Galvanic Replacement; Host-Guest Interaction

© The Chemical Society of Japan

触媒の表面は反応基質と相互作用し、反応中間体の形成を促し、反応を促進する。この反応促進に必要な最小の表面原子集団をアンサンブルサイトという[1]。モデル触媒の解析により、種々の触媒反応に適したアンサンブルサイトの構造と電子状態の特徴が提唱されてきた。アンサンブルサイトの原子配列や組成、電荷は触媒性能を決定づける重要因子である。これら因子にフラストレーションを与え、アンサンブルサイトを革新的に活性化する試みが近年注目を浴びている。金属/金属酸化物粒子のダウンサイジングや多元素化、形態制御を基礎としたアプローチが代表的であり[2,3]、注目に値する触媒性能が様々に見出されてきた。しかし、脱炭素社会や水素社会実現に不可欠な触媒変換プロセスの社会実装はいくつもの壁に阻まれたままである。活性-選択率-寿命相反や、高い反応駆動温度/圧力が省エネプロセスの実現を阻んでいる。触媒反応に関わるアンサンブルサイトのみが必要であるにも関わらず、既存の触媒設計学の多くはバルク (無駄) に高価な貴金属をたくさん使用しなければならない。資源国に極端に頼る社会からの脱却を実現し、環境調和型の社会を築くためには、省エネ且つ省貴金属な触媒デザインの技術を確立する必要がある。加えて、触媒設計コストの低減も重要である。緻密に構造制御された触媒の設計には、高真空などの極限環境や、高価な原料、高度なノウハウ、多段階工程を要することが多い。これらは誰でも簡単にできるわけではない。自然が使うような自発性現象を巧みに利用し、易加工性を担保しつつ、アンサンブルサイトの構造や電子状態を高度に制御し、革新的な触媒特性を創出する省貴金属触媒設計学の開拓が、今、求められている。

講演者は、触媒原料を“混ぜて焼くだけ”で、固体表面上で原子が自発的に「集まる、混ざる、並ぶ」現象を駆使し、所望の反応を低温低圧で高速高選択的に引き起こすアンサンブルサイトの簡易設計学の構築を目指している。固体表面における自発性現象を利用するため、“誰でも”アンサンブルサイトの機能を革新的に向上しつつ、原子利用効率を最大化できる。これまでに、エピタキシャル成長、ガルバニック置換、ホスト-ゲスト相互作用を駆動力とした「表面原子集団の自発性形成現象」の理解を通じ、水素キャリア製造/利用プロセスや環境排ガス浄化、C1 化学変換を低温低圧高速駆動するアンサンブルサイトの創製に成功してきた。本講演では、代表例として、$Ru^{III/IV}MO_x$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 複合酸化物原子層[4]と結晶性 Pt^0 サブナノアイランド[5,6]の自発形成現象、及びそれらの特異な触媒特性を紹介する。

1) Y. Guo et al., *Nat. Catal.* **5,** 766 (2023). 2) H. Kobayashi et al., *Acc. Chem. Res.* **48,** 1551 (2015). 3) K. Yamamoto et al., *Chem. Rev.* **120,** 1397 (2020). 4) A. Oda et al., *J. Mater. Chem. A* **11,** 23854 (2023). 5) A. Oda et al., *ACS Catal.* **13,** 10026 (2023). 6) **小川和佳**, **織田晃ら**, **第** 132 **回触媒討論会**, **口頭** 1G10, 2023 **年**.

© The Chemical Society of Japan

機械学習を用いた固体触媒開発

（北大触媒研）○鳥屋尾 隆
Developments of heterogeneous catalysts using machine learning
([1]*Institute for Catalysis, Hokkaido University*) Takashi Toyao

Recent revolutions made in data science could have a great impact on traditional catalysis research in both industry and academia and could accelerate the development of catalysts. Machine learning (ML), a subfield of data science, can play a central role in this paradigm shift away from the use of traditional approaches. In this talk, I will show our recent contributions to establishing “Catalysis Informatics”.
Keywords : Catalysis informatics, Catalysts, Machine learning

触媒研究者は膨大な文献情報を統合して作業仮説をたてるが、触媒関連情報は膨大で多岐にわたるため、実験を行わずに仮説構築・触媒特性予測をすることは困難である。最近、理論・実験材料科学とデータ科学の融合領域が注目されているが、固体触媒のような複合的・化学的現象への展開は萌芽的段階にあり、他の材料分野に遅れをとっている。本発表では、触媒化学とデータ科学の境界領域研究(触媒インフォマティクス)に関する我々の最近の取り組み [1-4] を紹介する。

(1) Toyao, T.; Maeno, Z.; Takakusagi, S.; Kamachi, T.; Takigawa, I.; Shimizu, K. Machine Learning for Catalysis Informatics: Recent Applications and Prospects. ACS Catal. 2020, 10, 2260–2297.
(2) Mine, S.; Takao, M.; Yamaguchi, T.; Toyao, T.; Maeno, Z.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Takakusagi, S.; Shimizu, K.; Takigawa, I. Analysis of Updated Literature Data up to 2019 on the Oxidative Coupling of Methane Using an Extrapolative Machine-Learning Method to Identify Novel Catalysts. ChemCatChem 2021, 13, 3636–3655.
(3) Mine, S.; Jing, Y.; Mukaiyama, T.; Takao, M.; Maeno, Z.; Shimizu, K.; Takigawa, I.; Toyao, T. Machine Learning Analysis of Literature Data on the Water Gas Shift Reaction toward Extrapolative Prediction of Novel Catalysts. Chem. Lett. 2022, 51, 269–273.
(4) Wang, G.; Mine, S.; Chen, D.; Jing, Y.; Ting, K. W.; Yamaguchi, T.; Takao, M.; Maeno, Z.; Takigawa, I.; Matsushita, K.; Shimizu, K.; Toyao, T. Accelerated Discovery of Multi-Elemental Reverse Water-Gas Shift Catalysts Using Extrapolative Machine Learning Approach. Nature Communications, 2023, 14, 5861.

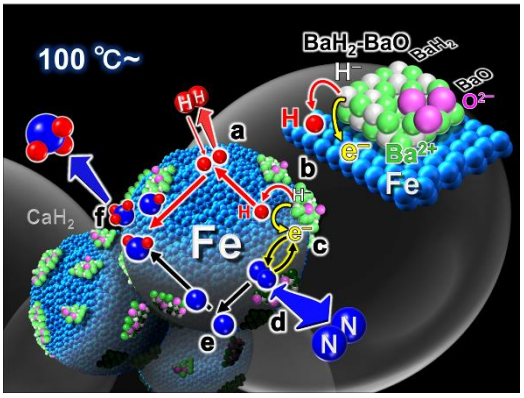
© The Chemical Society of Japan

アンモニア低温合成用触媒の開発

（東工大 IIR）○原　亨和
Development of heterogeneous catalysts for low temperature ammonia synthesis (*Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*)○Michikazu Hara

A significant increase in the efficiency of the Haber-Bosch process has been an important challenge for over one hundred years and requires heterogeneous catalysts for the synthesis of ammonia below 100–150 °C to minimize the energy consumption of the process. Here we report catalysts to synthesize ammonia at low temperature. For example, metallic iron particles combined with a mixture of BaO and BaH_2 species catalyzed ammonia synthesis even at 100 °C. The iron catalyst revealed that iron can exhibit a high turnover frequency (~12 s^{-1}), which is over an order of magnitude higher than those of other transition metals used in highly active catalysts for ammonia synthesis. This can be attributed to the intrinsic nature of iron to desorb adsorbed hydrogen atoms as hydrogen molecules at low temperatures.
Keywords : Haber-Bosch process; Heterogeneous catalysts; Ammonia; Iron

ハーバー・ボッシュ法の効率改善は 100 年来の課題であり、アンモニア収率の本質的な向上と消費エネルギーの大幅な低減のため、低温でアンモニア合成できる触媒が求められている。本講演では低温でアンモニアを合成できる触媒を解説する。例えば、金属鉄粒子と BaH_2-BaO の複合体は 100 ℃でもアンモニアを合成できる触媒として機能する。この触媒の金属鉄表面では 50 ℃未満で吸着 H 原子が H_2 として脱離することが確認され、他の遷移金属で観察される水素被毒（遷移金属表面での優先的な H 原子の吸着が N_2 分子の解離吸着を妨げ、アンモニア生成が低下する現象）の影響が小さく、低温でも効率的にアンモニアを合成できることが明らかになった。また、この金属鉄表面特有の現象は低温で BaH_2 に強い電子供与能を発現させる。金属鉄表面に接した BaH_2 は $BaH_2 \rightarrow Ba^{2+}H_{(2-x)}^{-}e_x^{-} + xH$ の反応により、100 ℃程度でヒドリドイオンを吸着 H 原子として放出する(下図 b)。この吸着 H 原子は速やかに H_2 として脱離するため(下図 a)、金属鉄表面には金属カリウムに匹敵する電子供与能の $Ba^{2+}H_{(2-x)}^{-}e_x^{-}$ が形成される。この $Ba^{2+}H_{(2-x)}^{-}e_x^{-}$ が鉄表面に吸着した N_2 分子の反結合性 π*に強く電子供与するため(下図 c)、当該触媒表面では N_2 解離は容易になり、100 ℃でもアンモニアを合成できることが予想される。従って、当該触媒では、水素原子が吸着した金属鉄表面での低温 H_2 脱離が水素被毒の低減し、強い電子供与体の形成と N_2 分子の解離を促進していることが考えられる。なお、当該触媒のアンモニア合成の TOF は他の遷移金属を用いる触媒の TOF より二桁以上高い値を示すことが確認されている。



© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：化学者のための放射光ことはじめー小角Ｘ線散乱による構造解析の基礎と応用

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-3pm] 化学者のための放射光ことはじめー小角Ｘ線散乱による構造解析の基礎と応用

座長、シンポジウム関係者：高谷 光、本間 徹生

高強度で波長分布の広い放射光を利用した小角X 線散乱（SAXS）は新物質創製にかかわる研究遂行の趨勢を左右する決定的手段となっており，その測定対象はポリマーやゴム等の高分子材料にとどまらず，医療材料，化成品，化粧品から有機EL，電池等の先端電子材料までをカバーする適用範囲の広い解析手法となっている．大型放射光施設SPring-8 では化学産業分野におけるSAXS 測定と解析の普及に積極的な取組みを行ってきた．今回，放射光SAXS に精通した化学者を講師に招き，基礎から最先端の産業利用成果について学術的，産業的な背景も含めた講演を頂く。放射光SAXS の利用を考えている化学者一般に放射光施設の利用方法からSAXS の使いどころやコツを学んでもらう機会としたい．

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

日本語

13:05 ~ 13:45

[A1423-3pm-01]

放射光小角Ｘ線散乱−構造解析のための基礎理論

○竹中 幹人[1] (1. 京都大学)

日本語

13:45 ~ 14:15

[A1423-3pm-02]

材料評価のための放射光小角X線散乱測定装置の利用

○増永 啓康[1] (1. 高輝度光科学研究センター)

日本語

14:15 ~ 14:45

[A1423-3pm-03]

小角Ｘ線散乱による高分子集合体の構造解析

○秋葉 勇[1] (1. 北九州市大)

日本語

14:45 ~ 15:10

[A1423-3pm-04]

せん断流下における潤滑グリースの増ちょう剤構造変化とレオロジー特性の相関性解明

○野田 隆史[1,2]、高山 裕貴[3,4]、桑本 滋生[5]、園田 健太郎[1]、鷲津 仁志[2] (1. 日本精工株式会社、2. 兵庫県立大学、3. 東北大学、4. ひょうご科学技術協会、5. 高輝度光科学研究センター)

日本語

15:10 ~ 15:35

[A1423-3pm-05]

放射光X線を用いた低温保存における米飯粒の老化現象のその場観察

○大元 智絵[1]、河井 貴彦[2]、黒澤 一生[2]、山口 秀幸[1]、山添 康介[1] (1. 味の素株式会社、2. 群馬大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

放射光小角Ｘ線散乱ー構造解析のための基礎理論

（京大化研）○竹中 幹人
Synchrotron Small Angle Scattering – Fundamental theories for structure analyses with SAXS
(*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Mikihito Takenaka

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful method to characterize the hierarchical structures of various kinds of materials including polymeric materials, liquid crystals, gel, proteins, and metallic alloys in the range of from 1nm to 100nm. SAXS with high intensity synchrotron sources enables us to investigate the dynamical processes of the transition in the materials quantitatively with in-situ measurement. In this talk, the basic principles of SAXS and the analyses techniques of SAXS are discussed.
Keywords：Small Angle X-ray Scattering; Hierarchical Structures; In-situ Measurement;

小角散乱法は，X 線，中性子を入射光として用いて比較的散乱角の小さな領域（数度以内）における散乱光強度の角度分布から数 nm から数 100m の大きさの濃度や密度の揺らぎ, 不均一構造を明らかにする方法である。この小角散乱法は, 相分離構造，結晶構造，フィラーなどによる高次構造を有する高分子複合材料・合金などの金属材料，ゲル，タンパク質分子，などの構造解析に用いられている。本講演では，小角 X 線散乱法による構造解析について解説する。

小角 X 線散乱実験においては，試料に対して X 線を入射し，試料から生じた入射光と同じ波長の散乱光強度の散乱角 2θ依存性を測定する。散乱光強度は散乱角 2θ，X 線の波長λにより次式

$$|\mathbf{q}| = q = (4\pi/\lambda)\sin\theta \tag{1}$$

表される散乱ベクトル **q** の関数 $I(\mathbf{q})$として

$$I(\mathbf{q}) = I_e \int_{\mathrm{V}} \tilde{\rho}^2 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} \tag{2}$$

で表される [1-3]。ここで $\tilde{\rho}^2$ は自己相関関数とよばれるもので，点 **r** における単位体積中の電子の数ρ(**r**)により次式

$$\tilde{\rho}^2 \equiv \int_{\mathrm{V}} \rho(\mathbf{r}_j + \mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_j)\, d\mathbf{r}_j \tag{3}$$

で定義されるものであり，小角 X 散乱光強度は試料中の電子密度分布の自己相関関数とフーリエ変換の関係で結びつけられている。

粒子の分散系の散乱挙動を考えると，散乱光強度分布は，粒子の大きさ・形状・界面構造などの粒子内干渉効果と粒子間干渉効果に依存する。粒子内干渉効果は，q の小さいところより（１）Guinier 領域($q << R_g$, R_g:粒子の慣性半径)，（２）粒子の形状に依存した領域($R_g < q$)，（３）界面領域($R_g << q$)に分けることができる。

（１）Guinier 領域では，散乱光強度は粒子の形状に依存せず R_g のみに依存し，

© The Chemical Society of Japan

$$I(q) \simeq I_e V^2 \rho_0^2 \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \tag{4}$$

で表される [1]。

（２）の粒子の形状に依存した領域は，粒子内干渉に依存したピーク（孤立散乱のピーク）や漸近挙動が現れる。例えば $I(q)$の漸近挙動は，図 3 に示す様に薄い円盤の場合は q^{-2}，細長い棒の場合は q^{-1} となる。また，構造が mass fractal の性質を持つ場合，散乱光強度は q^{-D_M} に比例する。D_M は mass fractal 次元である [4]。

（３）の界面領域では，散乱はもはや粒子の形状に依存せず，粒子と媒体の界面構造に依存する。界面で構造が不連続に変化する系（理想二相系）では Porod 則の q^{-4} に比例する [1]。界面でコントラストが連続的に変化し，界面厚みが存在する場合，散乱光強度は

$$I(q) \sim \Sigma q^{-4} \exp(-\sigma^2 q^2) \tag{5}$$

と表され，$\ln[q^4 I(q)]$を q^2 に対してプロットすることにより，その傾きより σ が求められる。ここでΣは試料の単位体積あたりの界面積，σ は特性界面厚み t と $t = \sqrt{2\pi}\sigma$ の関係を持ち，界面の厚みを評価できる [5]。界面が surface fractal の性質を持つ場合，散乱光強度は，q^{-6+D_S} に比例する。ここで，D_S は surface fractal 次元である [4]。

粒子間干渉効果は，粒子間の平均距離 D とすると，q<O(1/D)の領域で重要であり，粒子内干渉効果の（１）と（２）の領域に影響を及ぼす。

散乱光強度より系の不均一構造あるいは濃度揺らぎを解析するためには，構造あるいは電子密度分布を仮定して実験結果と比較するモデル法と，系の電子密度分布の自己相関関数を仮定して散乱光強度分布を計算しそれを実験結果と比較する統計法がある。モデル法は，ブロック共重合体の形成するミクロ相分離構造や結晶性高分子のラメラ構造などの構造の明確なものの散乱の解析に使われる。統計法では，ゲルや高分子混合系の一相領域の濃度揺らぎの散乱などの無秩序な濃度揺らぎの散乱の解析に使われる。解析の実際については講演にて紹介する。

1) A. Guinier, G. Fournet, “Small-Angle Scattering of X-ray”, John Wiley **1955**.
2) H.Brumberger, ed., “Small-Angle X-ray Scattering”, Gordon and Breach Sci. Pub., **1967**.
3) O. Glatter, O. Kratky, “Small-Angle X-ray Scattering”, Academic Press, **1982**.
4) D.W.Schaefer and K.D. Keefer, "FRACTALS IN PHYSICS" Elsevier, New York, **1986**.
5) T,Hashimoto, M.Shibayama, H.Kawai, Macromolecules**1980**,*13*,1237; T,Hashimoto, M.Fujimura, H.Kawai, *Macromolecules*,**1980**, *13*,1659.

© The Chemical Society of Japan

材料評価のための放射光 X 線散乱装置の利用

（高輝度光科学研究センター）○増永 啓康 [1]

Utilization of synchrotron small-angle X-ray scattering measurement equipment for material evaluation *(Japan Synchrotron Radiation Research Institute*)

The materials we use have structures of various scales. There is some correlation between these structures and physical properties. We create and use objects with various properties by controlling the structure of materials. In order to control the structure, it is essential to investigate the structure of the material in detail, and we use various methods to evaluate the structure of the material. Small-angle X-ray scattering (SAXS) is one of the methods that can evaluate nano- to micro-scale structures. SAXS measurements require the measurement of scattered light at small angles with high angular resolution. Normally, the divergence angle of light emitted from X-ray generators in laboratories is large, making it difficult to measure low-angle regions with high angular resolution. Therefore, in SAXS measurements, synchrotron radiation that produces X-rays with a low divergence angle is often used. There are several beamlines that can perform small-angle X-ray scattering measurements using synchrotron radiation. We will describe the X-ray scattering measurement device.

BL03XU can utilize X-rays with a flux more than 105 times higher than that of standard laboratory SAXS measurement equipment. In addition, by taking advantage of its high brightness and coherence, it becomes possible to perform measurements that are different from those in the laboratory. Here, we will omit the explanations of diffraction imaging (CDI) and X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS), which are measurements that utilize coherence. By using synchrotron radiation X-rays, it is possible to perform structural evaluations that cannot be performed with laboratory SAXS equipment. Using high-intensity X-rays and a compound refractive lens (CRL), which is a condensing element, it is also possible to generate minute X-rays several micrometers in size. Using this X-ray, it is possible to evaluate hierarchical structures from subnanometers to several tens of nanometers with micrometer-sized positional resolution. Furthermore, by using high-flux synchrotron radiation, it is possible to track structural changes under external stimuli such as temperature and stress. This tracking of structural changes (~seconds) is widely used as it can only be evaluated using synchrotron radiation. In recent years, efforts have also begun to construct databases by measuring a large number of samples and linking structural information with various physical property measurements. It is expected that the use of materials informatics (MI), which combines this with information science, to predict structural properties will increase in the future. X-ray scattering is a very useful method that allows us to observe a wide range of hierarchical structures from subnanometers to micrometers. X-ray scattering measurement using synchrotron radiation allows us to penetrate into areas that were previously unobservable. In this presentation, we will introduce a synchrotron radiation small-angle/wide-angle X-ray scattering measurement method for evaluating the nano- and microstructures of polymeric materials.*Keywords：SAXS; microbeam; DX; synchrotron radiation*

我々が利用する材料は様々なスケールの構造を有している。これらの構造と物性と

© The Chemical Society of Japan

は何かしらの相関がある。我々は材料の構造を制御することで様々な性質を有する物を作り利用している。構造を制御するためには、その物質の構造を詳細に調べることが必要不可欠であり、我々は様々な手法により物質の構造評価を実施している。小角X線散乱法（Small-Angle X-ray Scattering: SAXS）はナノ～マイクロスケールの構造を評価することのできる手法の一つである。SAXS測定においては、小さい角度での散乱光を高い角度分解能で計測することが要求される。通常、実験室に存在するX線発生装置から発せられる光の発散角は大きいため、低角領域を高い角度分解能で測定することは難しい。そのため、SAXS測定においては低発散角のX線が得られる放射光を利用することが多い。放射光を用いた小角X線散乱測定が行うことのできるビームラインが幾つか存在するが、ここでは、SPring-8の真空封止アンジュレータから発せられる高輝度X線を用いたビームラインBL03XUにおける小角X線散乱測定装置について述べる。

BL03XUでは実験室の標準的なSAXS測定装置と比較し、10^5倍以上の高フラックスのX線を利用することが可能である。また、高輝度・コヒーレント性を利用することで実験室とは異なる測定を行うことが可能となる。ここでコヒーレントを利用した測定である回折イメージング(CDI)やX線光子相関分光法(XPCS)については割愛する。放射光X線を利用することで、ラボのSAXS装置では評価できない構造評価も可能となる。高輝度X線と集光素子である複合屈折レンズ（Compound refractive lens: CRL）を利用し、数マイクロメートルサイズの微小X線を生成することも可能である。このX線を用いることでマイクロメートルサイズの位置分解能にて、サブナノメートルから数十ナノメートルの階層構造評価が可能となる。また、高フラックスの放射光を利用することで温度や応力などの外部刺激下における構造変化の追跡が可能となる。この構造変化の追跡（～秒）は放射光でしか評価することができないものとして非常に多く利用されている。多量の試料測定を行い構造情報と様々な物性測定などを紐づけ、データーベースの構築も近年、行われ始めた。それを情報科学と組み合わせるマテリアルズ・インフォマティクス（MI）による構造物性予測などの利用が今後増えるものと思われる。X線散乱法はサブナノメートルからマイクロメートルでの幅広い階層構造を観測することが出来る非常に有用な手法である。放射光を用いたX線散乱測定法では、従来観測できなかった領域に踏み込むことができる。本発表では、高分子材料のナノ・マイクロ構造評価を行うための放射光小角/広角X線散乱測定法について紹介する。

本研究の一部は、MEXT Program: Data Creation and Utilization-Type Material Research and Development Project Grant Number JPMXP1122714694による。

© The Chemical Society of Japan

小角Ｘ線散乱による高分子集合体の構造解析

（北九州市大国際環境工）秋葉 勇
Structural Analyses of Macromolecular Assemblies by Small-angle X-ray Scattering (*Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Kitakyushu*) Isamu Akiba

Molecular assemblies ranging in size from a few nanometers to several hundred nanometers despersed in solution, such as micelles and supramolecules, are expected to find applications in a variety of fields, including the biomedical field. The physical properties of such nano-sized materials depend strongly on the size, shape, aggregation number and their distribution, as well as the composition distribution inside the materials. In addition, stimuli-responsiveness of these structural characteristics leads to emergence of novel functions. Therefore, precise characterization of these structural features in molecular assemblies and detailed tracking of their transformation are strongly required for molecular design and property control. Synchrotron small-angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful tool for precise structural analyss of nano-sized materials in dilute solutions and time-resolved measurements to trace the process of structural change. Here, we will introduce the characterization of nano-sized molecular assemblies in dilute solutions by using synchrotron SAXS.
Keywords：Small-angle X-ray scatterting; Polymer micelles; Synchrotron light source

ミセルや超分子など、溶液中に分散した数ナノ～数百ナノメートルの分子集合体は、バイオメディカル分野をはじめ、様々な分野への応用が期待されている。このようなナノサイズの物質の物性は、大きさをはじめ、形やいくつの分子が集合しているか（会合数）やそれらの分布、さらには、粒子内部での組成分布につよく依存する。また、これらの特性は外的な刺激により劇的な変化を示すことがあり、その変化のプロセスが特有の機能の発現をもたらす。そのため、分子集合体におけるこれらの構造上の特徴に対する精緻なキャラクタリゼーションやそれらの変化過程の詳細な追跡を行うことが、分子設計や物性制御のために強く求められる。ナノサイズの物質の詳細なキャラクタリゼーションを行うために、希薄溶液中のナノ粒子の特性をそのままの状態で捉えることができる散乱法が有効である。その中でも、小角 X 線散乱(SAXS)や中性子散乱(SANS)などの小角散乱法が強力なツールとなる。特に、放射光 X 線を光源に用いた SAXS は、希薄溶液中の高分子ミセルの精密構造解析に極めて有効な手段である。また、X 線の強度が強いため、比較的短時間で高精度のデータを得ることができる。これを活用した時間分解測定により、構造の変化過程を追跡することを可能にする。日本には筑波のフォトンファクトリーや兵庫のスプリング８をはじめ、いくつかの放射光研究施設があり、共用されている小角散乱の実験ステーションが整備されている。ここでは、放射光を利用したナノサイズの分子集合体のキャラクタリゼーションや時間分解測定による構造変化の追跡、さらには他の測定との相補的な利用などについて、主に高分子ミセルを中心に紹介する。

© The Chemical Society of Japan

せん断流下における潤滑グリースの増ちょう剤構造変化とレオロジー特性の相関性解明

（日本精工[1]・兵庫県大[2]・東北大[3]・ひょうご科学技術協会[4]・高輝度光科学研究センター[5]）○野田 隆史[1,2]・高山 裕貴[3,4]・桑本 滋生[5]・園田 健太郎[1]・鷲津 仁志[2]

Elucidation of correlation between rheological properties and thickener structure change of lubricating grease under shear flow ([1]*NSK Ltd.,* [2]*University of Hyogo,* [3]*Tohoku University,* [4]*Hyogo STA,* [5]*JASRI*) ○Takashi Noda,[1,2] Yuki Takayama,[3,4] Shigeo Kuwamoto,[5] Kentaro Sonoda,[1] Hitoshi Washizu[2]

Grease is a semi-solid substance consisting mainly of base oil and thickener. It is frequently used as a lubricant for rolling bearings due to the ease of handling, and the demand for grease is expected to further increase with the trend toward electrification of automobiles toward a decarbonized society. Grease is also known to exhibit complex properties not found in oil in response to external actions, as it forms a colloidal dispersion of fibrous structures mixed with liquid oil. The thickener dynamics is thought to influence the appearance of complex properties, but the mechanism have not been elucidated in detail due to the absence of an established observation method. In this study, ultra-small angle X-ray scattering was used to observe how the thickener structure changes when the grease is subjected to shear. The relationship between the microstructure of the grease and the change in physical properties was also investigated.
Keywords : Lubricating Grease; USAXS; Rheology

はじめに： グリースは基油と増ちょう剤を主成分とする半固体状の物質である．取扱いの容易さから転がり軸受の潤滑剤として頻繁に採用され，脱炭素社会に向けた自動車の電動化の流れを受けてさらなる需要の拡大が見込まれている．また，液体の油に繊維状の構造物が混ざったコロイド分散体を成すことから，油にはない複雑な特性を外的作用に対して示すことが知られている．せん断の程度に応じて見かけ粘度が 10^9 スケールの範囲で変化するせん断速度依存性が代表的な特性であり，その発現過程には分子ミセルの配向や破壊といった増ちょう剤構造の挙動が深く関わっていると考えられている[1)]．しかし，増ちょう剤構造スケールで起こる流動現象を説明できる決定的な観察手法が確立されていないことからそのメカニズムは明らかでなく，いくつかの仮説に基づくモデル[2,3)]によって理解されるに留まっていた．増ちょう剤ダイナミクス由来の物性変化を解明することは，高性能なグリース開発はもとより，アプリケーションの性能を引き出すためのグリース潤滑にかかわる見識として大いに役立つと期待される．本研究では，極小角 X 線散乱法（Ultra-Small-Angle X-ray Scattering, USAXS）を用いて，グリースにせん断を印加した際にサブミクロンスケールの増ちょう剤構造がどのような形態で変化するか，またそれが物性として流動曲線にどういった形で反映されるかといった機械的な潤滑特性に焦点を絞り，散乱 X 線から得られる情報をもとにグリースの構造と物性の対応関係について調査した．

実験： 大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県ビームライン BL08B2 にて，USAXS とレオロジー相関測定用レオメーターセル（せん断セル）を併用した Rheo-USAXS 測定

© The Chemical Society of Japan

を実施した．利用エネルギーは 12.4keV，カメラ長は 16m とし，検出器は二次元半導体検出器 PILATUS3-S-1M を使用して二次元散乱像を取得した．測定試料には市販のグリースを使用した．せん断セルの平板間ギャップを 0.15，1mm，せん断速度を 0 から 300 /s まで段階的に変化させながら USAXS 測定を行い，散乱 X 線の 1 分間の積算値をもとに増ちょう剤の構造変化を観察した．

結果： せん断セルのせん断速度を変化させながら散乱像を測定したところ，静置時に等方的であった散乱パターンがせん断速度の増加に応じて多様に変化することが確認された．これはグリースの構成成分である増ちょう剤の繊維構造が，せん断速度の増加に応じて様々な方向に時々刻々と変化したためと考えられる．増ちょう剤の種類が異なるグリースで同様の測定をしたところ，せん断による応答（散乱パターンの変化）が異なる結果が得られた（Fig. 1）．また流動曲線の変曲点で散乱パターンが急激に変化することが分かり，せん断によるグリースの粘度変化を増ちょう剤のミクロな構造変化により説明できる可能性を示唆する結果が得られた．

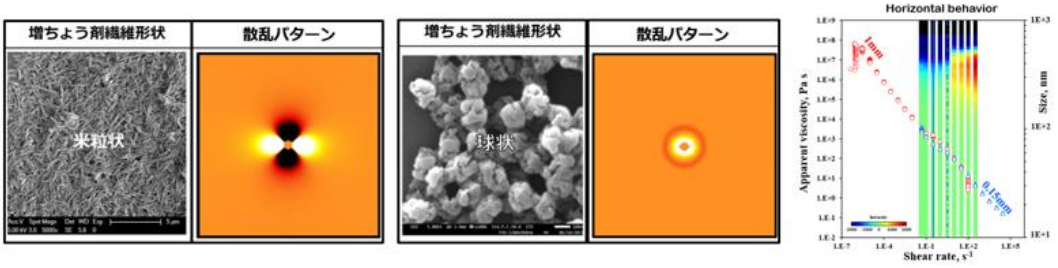


Fig. 1 Subtracted USAXS patterns of various greases (left) and the relationship between apparent viscosity and thickener structure behavior: horizontal component of the subtracted USAXS patterns (right)

謝辞

放射光実験は，公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）承認のもと，大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県専用ビームライン BL08B2 にて行われました（課題番号：2019B3411, 2020A3411, 2021A3411）．

文献

1) P.M. Lugt: Grease Lubrication in Rolling Bearings, John Wiley & Sons, Ltd. **2013**

2) B.W. Hotten: Optical Studies of Lubricating Grease Structure, NLGI Spokesman, **1955**, 19, 1, 14.

3) M. Paszkowski & S. Olsztyńska-Janus: Grease Thixotropy: Evaluation of Grease Microstructure Change Due to Shear and Relaxation, Industrial Lubrication and Tribology, **2023**, 66, 2, 223.

© The Chemical Society of Japan

放射光 X 線を用いた低温保存における米飯粒の老化現象のその場観察

(味の素株式会社[1]・群馬大院・理工[2])
○大元 智絵[1]・河井 貴彦[2]・黒澤 一生[2]・山口 秀幸[1]・山添 康介[1]

Retrogradation behavior and in-situ observation of cooked rice grains preserved at low temperature ([1]*Ajinomoto Co., Inc.,* [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Chie Ohmoto[1], Takahiko Kawai[2], Kazuki Kurosawa[2], Hideyuki Yamaguchi[1], Kosuke Yamazoe[1]

It is well known that cooked rice ages, developing a harder and drier texture as time passes after it is cooked. Processed foods including cooked rice, such as rice balls and boxed lunches, are major industrial products, and methods for controlling their retrogradation is an important social issue. Sealed sample changer was originally developed. This device is equipped with a temperature control function in order to continuously track how individual rice grains change over time. Individual rice grains were analyzed by simultaneously conducting small-angle X-ray scattering (SAXS) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurement, and clarified how that structure changes with retrogradation.

Keywords : Retrogradation of cooked rice, SAXS/WAXD

炊飯後の米飯は時間経過とともに老化が進行し、硬くなり、パサパサとした食感になることがよく知られている。おにぎりや弁当など米飯系加工食品は工業製品であり、その老化の制御は重要な社会課題となっている。米飯老化の要因は、糊化した米飯内の澱粉の再結晶化であると考えられているが、その詳細については未解明な点が多く存在する。理解を困難にさせているのが、米粒単位の個体差である。我々はこれまで、研究手法として一般的な米粉末試料ではなく最終的な食形態である米粒の直接観察を目指して、米粒専用の温度調整機能付きサンプルチェンジャーを開発してきた。サンプルチェンジャーに入れた米飯の SAXS/WAXD、USAXS/WAXD 同時測定を行い、低温保管時の米飯一粒の時間変化を連続的に追跡することに成功した。

WAXD 測定から、老化によって六方晶の B 型結晶が形成されること、また SAXS 測定からは約 20 nm の周期構造が形成されることが確認された。約 20 nm の周期構造は blocklet のサイズと一致しており、糊化したアミロペクチンが blocklet 内部で B 型に再結晶化したものと考えられた。一方、老化に伴い低 q 側の強度上昇が確認され、SAXS で測定可能な領域よりも大きな構造の存在が疑われため USAXS 測定を実施した。低 q 領域は q^{-4} での強度減衰である Porod 領域が観察され、CT による米粒の内部観察により、うるち米内部に hollow と呼ばれる μm〜mm スケールの巨大内部空孔が存在することが確認されたことから、hollow 界面による散乱が q^{-4} での強度減衰の原因であると考えられた。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン，電子，光子がもたらす未来科学技術

2024年3月20日(水) 13:00 ~ 15:40 G02(階段教室 小)

[G02-3pm] ルミネッセンス化学アンサンブル: スピン，電子，光子がもたらす未来科学技術

座長、シンポジウム関係者：恩田 健、小野 利和、深澤 愛子、中村 一希、中嶋 琢也、湯浅 順平、廣瀬 崇至

光と電子はともに波と粒子の二重性をもつ量子であり、それらのスピンに着目すると光には左右円偏光性が、電子にもアップスピン、ダウンスピンの二つのスピン状態が存在する。このような光と電子の類似性やスピン状態に着目することで、多様な電子スピン励起状態からの特異な発光に基づく革新的な発光化学と、その応用としてのデバイス開発がなされている。本企画では、光と電子の類似性とスピン状態に着目することで、光と物質の相互作用を電子と光のスピン状態との関連性から再定義し、光化学の新展開を模索する。このことに関連の深い、円偏光発光材料やデバイス、多様な電子スピン励起状態からの特異な発光に基づく最新の光化学について、学術界と産業界の両方から講演を行う。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

日本語

13:05 ~ 13:35

[G02-3pm-01]

一次元らせんマテリアルによるスピン偏極と円偏光検出

○石井 あゆみ[1] (1. 早稲田大学)

日本語

13:35 ~ 14:05

[G02-3pm-02]

CDおよびCPL分光法における固体サンプル測定のための実用的方法

○近藤 吉朗[1] (1. 日本分光株式会社)

日本語

14:05 ~ 14:35

[G02-3pm-03]

励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した有機EL材料の開発

○相澤 直矢[1] (1. 大阪大学)

日本語

14:35 ~ 15:05

[G02-3pm-04]

電子移動を利用した蓄光・刺激応答発光システム

○嘉部 量太[1] (1. 沖縄科学技術大学院大学)

日本語

15:05 ~ 15:35

[G02-3pm-05]

スピンフォトニック素子における電子から光へのスピン角運動量変換とその応用

○西沢 望[1] (1. 北里大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

一次元らせんマテリアルによるスピン偏極と円偏光検出

（早稲田大先進理工 [1]）○石井 あゆみ [1]

Circularly polarized light detection using spin polarization of one-dimensional helical nanomaterials

([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Ayumi Ishii[1]

Circularly polarized light contains useful information that cannot be detected by the human eye. In this study, we have constructed new optical semiconductor devices in which the specific electronic and spin states of one-dimensional helical nanomaterials are controlled by an organic-inorganic hybrid structure. By utilizing their circularly polarized light absorption and spin polarization properties, we succeeded in directly detecting circularly polarized light with the world's highest sensitivity.

Keywords : One-dimensional helical nanomaterials, Organic-inorganic hybrid, Circularly polarized light, Spin polarization, Photoelectric conversion device

偏光（特に円偏光）の検出は、量子状態から生体分子に至るまで、これまで明らかにされてこなかった新しい現象を可視化する新技術として近年高い注目を集めている。円偏光した光子は、左右の偏光方向で±1 の角運動量を持つ。光学遷移の選択則から角運動量は保存されるため、円偏光の偏光方向に応じて、電子はスピン選択的に励起される。例えば、スピン軌道相互作用が大きい物質を含む界面・表面などに円偏光を斜めから照射すると、スピン偏極により生じる微弱な電流（スピン偏極電流）が観測されることが知られている。本研究では、光によるスピン偏極状態の形成を利用した新しい光検出技術を創出すべく、重原子からなる一次元らせんナノ物質の特異的な電子・スピン状態を有機無機ハイブリッド構造により制御した新しい光半導体材料とデバイスの創製を行っている。これまでに、重原子から構成されるらせん配列を分子キラリティにより操作した有機無機ハイブリッド材料を創製し、その一次元配列による特異的な電子・スピン状態を利用した新しい光デバイス機能を報告している（Fig. 1）。例えば、ハロゲン化鉛からなる一次元らせん構造を有する薄膜は、超選択的な円偏光吸収特性（円偏光二色性）と光電変換特性（スピン偏極電流）を示す。右あるいは左円偏光を選択的に直接検出するフォトダイオードとして世界最高感度を達成した [1]。さらに、ハロゲン化鉛の一次元らせん構造に極性を付加することで、15V を超えるバルク光起電力の発現に成功した [2]。

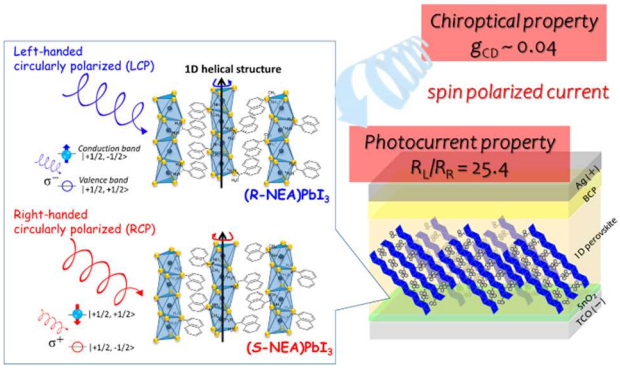


Fig. 1 Schematic illustration of the helical 1D perovskite-based photodetector.

1) Ishii, A.; Miyasaka, T. *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274.; 2) Ishii, A. et al., *submitted.*

© The Chemical Society of Japan

CD および CPL 分光法における固体サンプル測定のための実用的方法

（日本分光 [1]）○近藤　吉朗 [1]
Practical method for measuring solid-state samples using CD and CPL spectroscopy
([1]*JASCO Co.*) ○Yoshiro Kondo,[1]

Circular dichroism (CD) spectroscopy is widely used for structural analysis of chiral molecules. In recent years, it has been applied not only to solution samples but also to solid samples. On the other hand, circularly polarized light (CPL) spectroscopy has been used to analyze the structure of chiral molecules in an excited state. In recent years, it has also attracted attention as an evaluation method for CPL-emitting substances, which are expected to find applications in devices such as 3D displays.[1)2)] Consequently, for both CD and CPL spectroscopy, there is a growing need to perform measurements on solid samples.

Some solid samples exhibit macroscopic anisotropy, which can cause distortions of the CD and CPL spectra, preventing these samples from being evaluated using conventional CD and CPL spectrometers.[3)] It is therefore important to determine the influence of such anisotropy on CD and CPL spectra. In this presentation, we describe a practical method[4)] for evaluating the effects of macroscopic anisotropy that is useful for CD and CPL measurements of solid samples.

In addition, JASCO has developed two new attachments for the CPL-300 CPL spectrometer. The first is a small permanent-magnet attachment for measuring magnetic circularly polarized luminescence (MCPL), and the second is an attachment for evaluating circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs). Measurement examples using these attachments are also described in this presentation.

Keywords: Circularly polarized luminescence; Solid-state CPL measurement; Circularly polarized organic light-emitting diode (CP-OLED)

CD 測定法は光学活性物質の構造解析に広く使用されており、近年では溶液試料にとどまらず固体試料の測定も盛んに行われている。一方、CPL 測定法は光学活性物質の励起状態の構造解析に使用されてきたが、近年では 3D ディスプレイなどの円偏光発光デバイスへの応用が期待される円偏光発光物質の評価装置としても注目されている [1)2)]。このように CD 測定法、CPL 測定法ともに固体試料測定へのニーズが高まっている。

しかしながら固体試料のなかには巨視的異方性を有する試料がある。巨視的異方性を有する試料は CD と CPL スペクトルを歪めるため、通常の CD および CPL 測定装置では評価することができない [3)]。そのため固体試料の CD と CPL 測定においては巨視的異方性が CD および CPL スペクトルに与える影響を評価する必要がある。

本発表では、固体試料の CD、CPL 測定に有用な巨視的異方性の影響を評価するための実用的方法 [4)]を紹介する。また、日本分光では CPL 測定装置 CPL-300 用に磁気円偏光発光(MCPL)測定用の小型永久磁石、円偏光発光有機 LED(CP-OLED)の評価を目指した CP-OLED 測定アタッチメントを開発しており、それらアタッチメントを用

© The Chemical Society of Japan

いた測定事例についても紹介する。

1) K. Dhbaibi, L. Abella, S. Meunier-Della-Gatta, T. Roisnel, N. Vanthuyne, B. Jamoussi, G. Pieters, B. Racine, E. Quesnel, J. Autschbach, J. Crassous, and L. Favereau, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 5522-5533
2) M. Kitahara, K. Hara, S. Suzuki, H. Iwasaki, S. Yagi, Y. Imai, *Organic Electronics*, **2023**, 119, 106814-106820
3) Y. Shindo, *High Polymers, Japan (KOBUNSH)*, **1991**, 40, 8, 528-531
4) E. Castiglioni, P. Biscarini, and S. Abbate, *Chirality*, **2009**, 21, 28-36

© The Chemical Society of Japan

励起一重項と三重項のエネルギーが逆転した有機 EL 材料の開発

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

Hund's multiplicity rule states that for a given electronic configuration, a higher spin state has a lower energy. Rephrasing this rule for molecular excited states predicts a positive energy gap between singlet and triplet excited states (ΔE_{ST}). Although there is general agreement that ΔE_{ST} must be positive, the potential for negative ΔE_{ST} in phenalene analogues, such as cycl[3.3.3]azine and heptazine has been discussed during the last two decades.[1–4] In this talk, we present a fluorescent heptazine analogue $HzTFEX_2$ that disobeys Hund's rule, possessing negative ΔE_{ST} of –11 meV (Fig. 1).[5]

Keywords : OLED; Singlet–triplet inversion; Delayed fluorescence; Intersystem crossing

フント則より、同一の電子配置において最大のスピン多重度を持つ状態が最低エネルギー状態となる。したがって、三重項励起状態は、同電子配置の一重項励起状態よりエネルギーが低く、両状態のエネルギー差（ΔE_{ST}）は、正となることが知られている。一方で、1980 年代より Cycl[3.3.3]azine や Heptazine のΔE_{ST}が負である可能性が指摘されている [1,2]。また、近年の理論研究でも、二電子励起配置で記述される電子相関を考慮することで、ΔE_{ST}が負となることが提案されている [3,4]。本講演では、負のΔE_{ST}を有する遅延蛍光材料の理論計算、合成、光物性、有機 EL 特性について発表する [5]。

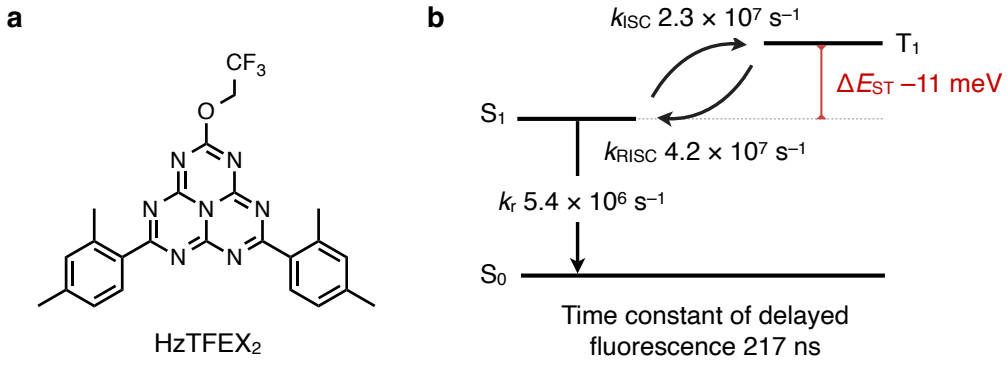


Fig. 1. **a**, Molecular Structure of $HzTFEX_2$. **b**, Excited-state kinetics of $HzTFEX_2$ at 300 K.

1) W. Leupin, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6068.
2) W. Leupin, D. Magde, G. Persy, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc*. **1986**, *108*, 17.
3) J. Ehrmaier, E. J. Rabe, S. R. Pristash, K. L. Corp, C. W. Schlenker, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 8099.
4) P. de Silva, *J. Phys. Chem. Lett*. **2019**, *10*, 5674.
5) N. Aizawa, Y.-J. Pu, Y. Harabuchi, A. Nihonyanagi, R. Ibuka, H. Inuzuka, B. Dhara, Y. Koyama, K. Nakayama, S. Maeda, F. Araoka, D. Miyajima, *Nature* **2022**, *609*, 502.

© The Chemical Society of Japan

電子移動を利用した蓄光・刺激応答発光システム

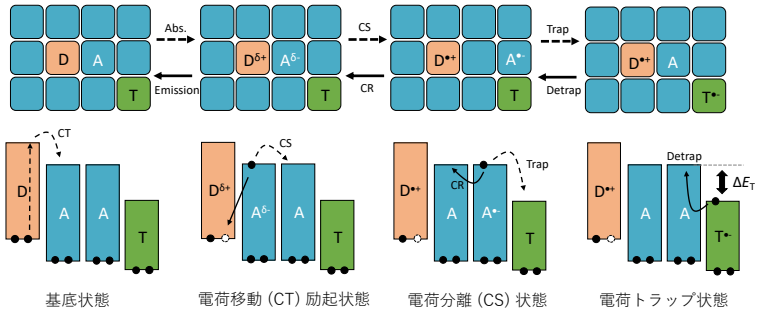
（沖縄科技大）○嘉部 量太
Persistent and stimulated luminescence based on charge transfer of organic molecules
(OIST) ○Ryota Kabe

Persistent and photostimulated luminescence are well-known phenomena in inorganic materials in which absorbed light is stored as charge carriers and emitted by slow or photostimulated recombination. However, stimulated luminescence has not been realized in organic materials because of the short-lived charge carriers. By utilizing the intermolecular charge separation between electron donors and acceptors and the charge trapping mechanism, we have realized persistent and photostimulated luminescence in organic materials.
Keywords : Persistent luminescence; Photostimulated luminescence; Charge separation; Charge transfer; Time-resolved spectroscopy

蓄光や光刺激発光は無機材料でよく知られる現象であり、吸収した光を電荷として一時的に蓄え、室温の熱エネルギーよる遅い電荷再結合または光刺激による再結合によって発光する。効率的な電荷保持のために、酸化物の母結晶に対して希土類元素などの電荷トラップサイトが利用される。

有機材料の場合、有機太陽電池でよく知られるように、電子ドナーとアクセプター間の光誘起電荷分離を利用することで電荷を生成することは可能であるが、電荷として長時間保持することは困難であり、このため蓄光や光刺激発光も困難であった。

我々は、光誘起電荷分離後の電荷再結合確率を低減する電荷トラップ材料を添加することによって電荷分離状態を安定化するというアプローチによって、室温下でも 1 週間以上安定な電荷分離状態を実現した。[1,2] 室温下における遅い再結合、熱刺激または光刺激による電荷再結合によって、刺激応答発光が得られた。[2,3] 発光過程には、電荷移動、電子移動、エネルギー移動過程が関与し、蛍光、遅延蛍光、りん光、蓄光過程が含まれることを確認した。[4] 電荷拡散機構と材料選択によって、大気下でも機能する蓄光システムを実現した。[5]



1) Nature **550**, 384–387 (2017). 2) Commun. Mater. **2**, 1–7 (2021). 3) Nanoscale **13**, 8412–8417 (2021). 4) Nat. Commun. **11**, 191 (2020).5) Nat. Mater. **21**, 338–344 (2022).

© The Chemical Society of Japan

スピンフォトニック素子における電子から光へのスピン角運動量変換とその応用

（北里大理[1]）西沢 望[1]
Spin angular momentum conversion between electrons and light on spin-photonic devices and its applications ([1]*School of Science, Kitasato University*)○Nozomi Nishizawa[1]

The spin angular momentum of the carriers is transferred to the emitted light through radiative recombination, resulting in the emission of light with angular momentum, that is, circularly polarized light (CPL) along with the emission direction. In order to put it in practice, to inject the spin-polarized electrons into semiconductors efficiently and to recombine with holes radiatively before they relax are required. Stated earlier, the emission mechanism (key considerations) of CPL in inorganic devices are different greatly from that in organic materials in which the focuses of the argument are the chirality and the density of state of the molecules of interest. In 2017, we experimentally demonstrated the almost fully-polarized CPL emission at RT in spin-LED devices consisting of ferromagnetic electrodes on semiconductor LED structures. Also, we reported the electrical polarization switching and CPL detection. This presentation reviews the emission mechanism, useful functions in spin-LED, and cancer detection technique using CPL.
Keywords : Circularly polarized light, Emission mechanism, Spintronics, Spin-Photonics, Spin-polarized electrons

スピンが偏極した電子を半導体中で正孔と発光再結合させるとそのスピン角運動量は光に転写されその軸方向に円偏光が発光する。この円偏光発光を実現するには、第一に半導体中にスピン偏極電子を注入すること、第二にスピン状態が維持されている時間内に正孔と発光再結合させることが必要である。このように半導体をベースとした無機材料の円偏光発光素子は分子構造のキラリティーや分子の状態密度が議論の中心となっている有機化合物のそれとは大きく異なっている。我々は 2017 年に強磁性体電極を有する LED 素子、Spin-LED 素子において室温でほぼ純粋な円偏光発光を達成し [1]、そのた円偏光極性の電気的切り替え [2]や円偏光検出 [3]などを実証した。本講演ではこの Spin-LED 素子の発光メカニズムや機能性について紹介する [4]。また最後に近年研究を進めている円偏光を用いたがん検出、評価技術についても紹介する [5,6]。

1) N. Nishizawa *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **2017**, 114, 1783-1788.
2) N. Nishizawa *et al.*, Appl. Phys. Exp. **2018**, 11, 213903.
3) R. C. Roca *et al.*, J. Appl. Phys. **2018**, 123, 213903.
4) [Review paper] N. Nishizawa *et al.*, Micromachines **2021**, 12, 644.
5) N. Nishizawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **2020**, 59, SEEG03.
6) N. Nishizawa *et al.*, J. Biophotonics **2020**, 14, 202000380; **2022**, 15, 202200062.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:30 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-4am] カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

座長、シンポジウム関係者：佐山 和弘、砂田 祐輔、笹倉 英史、松下 康一、天尾 豊

2020年10月に「2050年カーボンニュートラル」宣言を契機として、2030年度までの温室効果ガス削減目標を2013年度比で46%削減することとし、将来的には80%削減に向けて新たな方針も示されております。これらの目標達成のためには、人工光合成を含む再生可能エネルギーを用いた水素製造や二酸化炭素利用に加えて，二酸化炭素フリー水素製造技術、二酸化炭素の水素化や二酸化炭素の有価物への触媒的変換技術を急速に発展・成熟させ、二酸化炭素排出実質ゼロを超えるマイナスに転じるカーボンネガティブ技術が必要です。本セッションでは、これらの研究について世界をリードする研究者に紹介いただきます。カーボンニュートラルは本当に達成できるか、それを超えるカーボンネガティブ実現に向け、どんな挑戦が必要か、活発な議論の場の提供を考えております。

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

[A1431-4am-01]

二酸化炭素を利用する有機合成反応のための革新的触媒開発

○藤原 哲晶[1] (1. 京都大学)

日本語 依頼講演

9:40 ~ 10:10

[A1431-4am-02]

日本製鉄が取り組むCCU技術開発

○三浦 理華[1] (1. 日本製鉄株式会社)

10:10 ~ 10:20

[4A143101-03-4add]

インキュベーションタイム

日本語 基調講演

10:20 ~ 11:20

[A1431-4am-03]

カーボンニュートラルに向けたトランジション・GXとエネルギー・化学分野の今後

○関根 泰[1] (1. 早稲田大学)

11:20 ~ 11:30

[4A143101-03-6add]

インキュベーションタイム

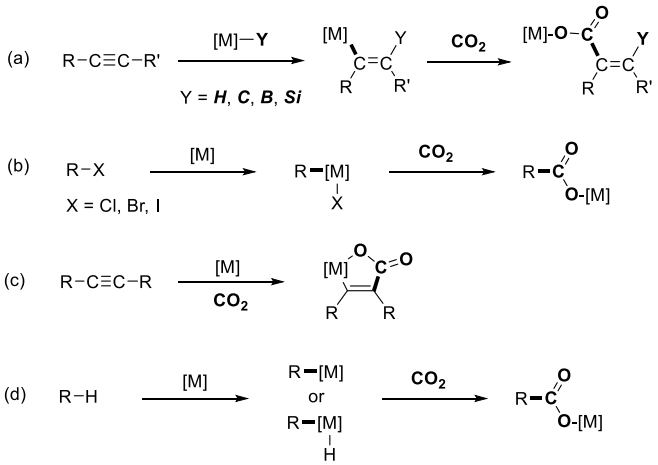
© 2024 公益社団法人日本化学会

二酸化炭素を利用する有機合成反応のための革新的触媒開発

（京大院工）○藤原 哲晶
Development of innovative catalysts for organic synthetic reactions using carbon dioxide (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Tetsuaki Fujihara

The chemical transformation of carbon dioxide (CO_2) into useful carbon resources is an important research issue. The development of new organic reactions using CO_2 as a C1 source is an attractive research subject from the viewpoint of effective utilization of CO_2 as well as the development of new organic reactions.[1] Herein, the author will review the recent progress and future prospects of organic reactions using CO_2 catalyzed by transition metal complexes.
Keywords : Carbon Dioxide; Transition Metal Complexes; Homogeneous Catalysts

二酸化炭素 (CO_2) を有機資源へと再生する物質変換法の開発は，CO_2 の排出削減や隔離技術の開発と並び, エネルギー問題の解決ならびに地球環境保全の観点からも重要な研究課題である．均一系の遷移金属錯体触媒を活用して CO_2 固定化を実現する反応開発は，CO_2 有効活用の観点からも新しい有機合成反応開発の観点からも注目を集めてきた [1]．均一系触媒の最大の特徴は，様々な有機基質の精密カルボキシル化反応が可能な点にある．この遷移金属 (M) を触媒とする CO_2 の利用では，M-C 結合をもつ求核的な化学種の触媒的な生成が鍵となる（Scheme 1）.



Scheme 1. Organometallic elementary steps for carboxylation reactions: (a) addition reaction, (b) oxidative addition, (c) oxidative cyclization, and (d) C-H activation

本講演では，均一系金属錯体触媒を活用する触媒的カルボキシル化反応において，これまでに達成された代表的な反応例を，我々の成果も踏まえながら紹介する.

1) (a) T. Fujihara, “Carboxylation with Carbon Dioxide as a C1 Source via Carbon-Carbon Bond Forming Reactions” *in The Chemical Transformations of C1 Compounds*, X.-F. Wu, B. Han, K. Ding, Z. Liu, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **2022**, p 909.

© The Chemical Society of Japan

日本製鉄が取り組む CCU 技術開発

（日本製鉄株式会社[1]）三浦　理華[1]
Development of CCU technologies by NIPPON STEEL CORPORATION ([1]*NIPPON STEEL CORPORATION*)○Ayaka Miura[1]

NIPPON STEEL CORPORATION is taking on the challenge to realize of achieving carbon neutrality by 2050 as the most important management task. While developing technologies for carbon neutral ironmaking processes, we are also developing CCUS technologies to further reduce CO_2 emissions. In this presentation, we will present an overview of our CCU technology development activities.
Keywords : Carbon dioxide, Catalyst, CCU

鉄は他素材に比べ、製造時の単位鉄重量あたりの CO_2 発生が少なく、リサイクル性にも優れ、ライフサイクルアセスメントの視点でも環境負荷が低い。一方で、鉄は他素材に比べ、用途が幅広く、大量に使用されるため、必然的に製造量が多くなることから、鉄鋼業からの CO_2 発生量が多いことが課題である。

日本製鉄では、気候変動問題への取り組みを経営の最重要課題と位置付け、当社独自の取り組みとして「日本製鉄カーボンニュートラルビジョン 2050」を掲げ、2050 年カーボンニュートラルの実現にチャレンジしている。大型電炉での高級鋼の量産製造や水素還元製鉄などの開発に鋭意取り組んでいるが、熱源の確保などを目的に引き続き石炭の使用が必要なため、CCUS 等によるカーボンオフセット対策も含めた複線的なアプローチを進めている（図 1）。当社が取り組む CCUS 取り組み全体像を図 2 に示す。CCUS 技術の開発として、当社では、①CO_2 分離回収技術、②H_2 製造技術、③CCU 技術の開発に取り組んでおり、特に CCU 技術においては、CO_2 削減の期待が大きい種々の化成品や燃料合成に国プロにて取り組んでいる。

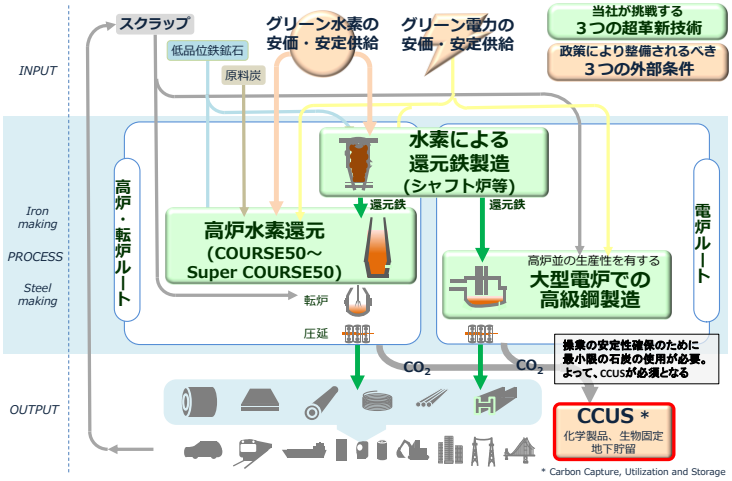


図 1 日本製鉄が目指すカーボンニュートラル生産プロセス

© The Chemical Society of Japan

当社は CCU 技術の一つとして、CO_2 からのメタノール及びパラキシレン合成プロセスの開発に取り組んでいる。メタノールは化成品の基幹物質や燃料となり、パラキシレンは PET 樹脂の原料ともなる有用化成品である。現状、天然ガスやナフサの改質から合成しているが、CO_2 から合成することができれば、大幅な CO_2 削減が期待できる。2020 年度から NEDO/カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO_2 排出削減・有効利用実用化技術開発/化学品への CO_2 利用技術開発事業にて「CO_2 を原料としたパラキシレン製造に関する技術開発」のテーマに参画し、富山大学、三菱商事、千代田化工建設、ハイケム、日鉄エンジニアリングとの 6 社共同開発を実行している。

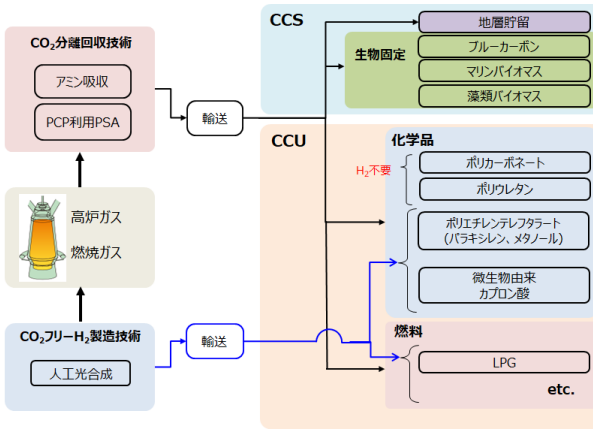


図 2 日本製鉄における CCUS 取り組み全体像

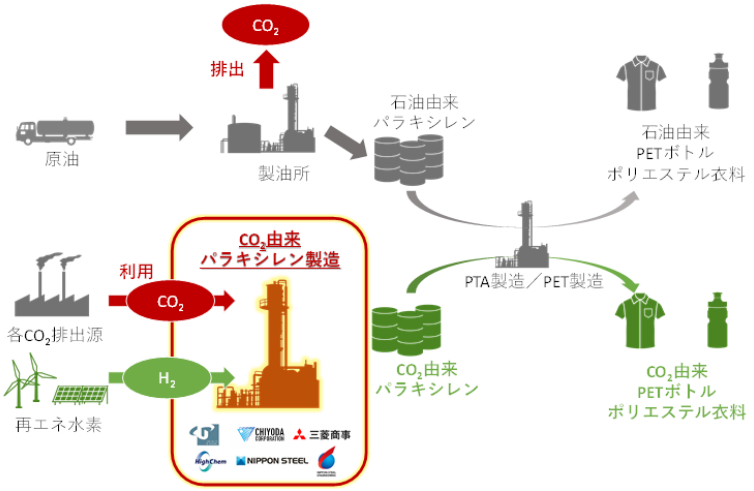


図 3 CO_2 からのパラキシレン合成における体制

本講演では、上記の他、日本製鉄におけるカーボンニュートラルに向けた全体概要、化学品原料の製造を目的とした CCU に関わる触媒研究開発の取り組みについて紹介する。

【謝辞】パラキシレン合成について、本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO_2 排出削減・有効利用実用化技術開発/化学品への CO_2 利用技術開発」の中で行った。関係諸氏に感謝の意を表す。

© The Chemical Society of Japan

カーボンニュートラルに向けたトランジション・GX とエネルギー・化学分野の今後

（早大理工）○関根　泰

Transition and green transformation towards carbon neutrality and future of the energy and chemical sectors

(*Waseda University*) ○Yasushi Sekine

With global carbon dioxide concentrations exceeding 420 ppm, what to do about global warming has become a pressing issue. At the G7 Climate, Energy, and Environment Ministerial Meeting held in Sapporo in 2023, the urgency of climate change countermeasures was emphasized. An international framework to become carbon neutral by 2050 was discussed, and efforts to reduce plastic pollution to zero by 2040 based on the Osaka Blue Ocean Vision were also agreed upon. Concerned about climate change, the G7 called for a 43% reduction in CO_2 emissions by 2030 and a 60% reduction by 2035, and urged cooperation in economic transformation. This would facilitate the transition from petrochemistry to catalytic chemistry in the renewable energy era. Hydrogen, ammonia, and carbon dioxide recycling were emphasized, and the elimination of inefficient fossil fuel subsidies by 2025 was also confirmed.

In Japan, a 2 trillion-yen Green Innovation Fund and a 20 trillion-yen GX policy are underway, and a shift away from petroleum-based chemical synthesis is underway. Domestic chemical manufacturers have also announced their intention to move away from upstream processes and are focusing on high-value-added products to improve ROIC. In this context, we would like to summarize the direction that chemistry should take in the Transition GX toward carbon neutrality.

Keywords : Carbon neutral; Chemical reaction; Green innovation; Green transformation

世界の二酸化炭素濃度が 420ppm を超え、温暖化をどうするかは喫緊の改題となっている。2023 年に札幌で開催された G7 気候・エネルギー・環境大臣会合では、気候変動対策の緊急性が強調された。2050 年のカーボンニュートラルへの国際的な枠組みが議論され、大阪ブルー・オーシャン・ビジョンに基づき 2040 年までにプラスチック汚染をゼロにする取り組みも合意された。気候変動への懸念から、G7 は 2030 年までに CO_2 排出を 43%、2035 年までに 60%削減するよう要請し、経済変革への協働を求めた。これは石油化学から再エネ時代の触媒化学への移行を促進するものである。議論では、水素・アンモニアや二酸化炭素の再資源化が重要視され、2025 年までの非効率な化石燃料補助金の廃止も確認された。我が国では、グリーンイノベーション 2 兆円基金と 20 兆円の GX 政策が進行中で、石油を基軸とした化学合成からの転換が進んでいる。国内の化学メーカーも川上行程からの離脱を表明し、高付加価値品に注力して ROIC を向上させている。このような中で、カーボンニュートラルに向けたトランジション・GX において、化学がこれから進むべき方向を整理したい。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-4am] 化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

座長、シンポジウム関係者：安藤 康伸、一杉 俊平、古賀 遼、飯野 裕明

現実の現象をコンピュータ上で再現し現実の世界へフィードバックするサイバー・フィジカルシステムが化学・材料の研究開発から実用化に至るあらゆるフェーズで必要とされています。本セッションでは、マテリアルズ・インフォマティクスを用いた材料開発に加え、製造プロセス開発やサプライチェーンのデジタル化を含めた化学・材料の研究開発から実用化に向けたシステムの活用事例について講演頂きます。

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 基調講演

9:10 ~ 10:00

[A1432-4am-01]

グローバル戦略としての国内外データ連携と政策展開

○和泉 憲明[1] (1. 経済産業省)

10:00 ~ 10:10

[4A143201-03-3add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:10 ~ 10:40

[A1432-4am-02]

粉体成膜プロセスインフォマティクスを用いたサイバー・フィジカル探索システム

○長藤 圭介[1] (1. 東京大学)

10:40 ~ 10:50

[4A143201-03-5add]

インキュベーションタイム

日本語 依頼講演

10:50 ~ 11:20

[A1432-4am-03]

マルチスケール光学応答計算と機械学習を用いた銀ナノ粒子分散材料開発の加速

○大澤 耕[1]、柏木 恒雄[1]、小島 茂[1] (1. コニカミノルタ株式会社)

11:20 ~ 11:40

[4A143201-03-7add]

インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

グローバル戦略としての国内外データ連携と政策展開

（経済産業省 情報経済課）和泉憲明

経済産業省では、「2025 年の崖」問題を乗り越えるための DX 推進政策を、グローバル戦略を見据えた社会インフラ整備の政策へと展開している。今回は、Gaia-X や Manufacturing-X 等を含む国際データ連携の動向を踏まえ、ウラノス・エコシステムやデジタルライフライン全国総合整備計画による政策展開を紹介する。

なかでも、デジタル時代の政策推進における課題として、デジタルという未知技術に起因する「想定外」への対応があげられる。そこで、官民が一丸となり、スピーディーな意思決定と政策推進を目的として、政府と業界団体の合意形成に基づく新しい政策推進スキームをウラノス・エコシステムとして実装している。今回は、国内外のデータ連携に関する官民の動向を交え、産学官から専門家を結集させて政策の立案（アーキテクチャ設計）から展開（社会実装）までを一気通貫で実施する仕組みを中心に紹介する。

© The Chemical Society of Japan

粉体成膜プロセスインフォマティクスを用いたサイバー・フィジカル探索システム

（東大工）○長藤 圭介
Cyber-physical exploration system using powder-film-formation Process Informatics
(*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Keisuke Nagato

Film formation of functional materials for next-generation energy devices such as batteries and fuel cells is based on powder film formation. As with powdered dishes, nano- and micro-scale complex phenomena in each kneading, coating, and drying affect the macroscopic physical phenomena. The process development, which has been Japan's strength, is required to achieve high throughput in the DX era. I introduce Process Informatics as one solution to this requirement with an example in a powder-film-formation process.
Keywords : Process Informatics; powder film formation; autonomous exploration; Bayesian Optimization

畜電池・燃料電池をはじめとした次世代エネルギーデバイスの機能性材料の成膜は粉体成膜を基本としていますが，粉もの料理と同様に，混錬・塗布・乾燥それぞれのナノ・マイクロスケールの物理現象がマクロな現象に影響する複雑現象です．だからこそ日本の強みであったプロセス開発は，DX の時代でハイスループット化が求められています. その一つの解決策としてのプロセスインフォマティクスを粉体成膜プロセスの事例で紹介します.

(a) (b)

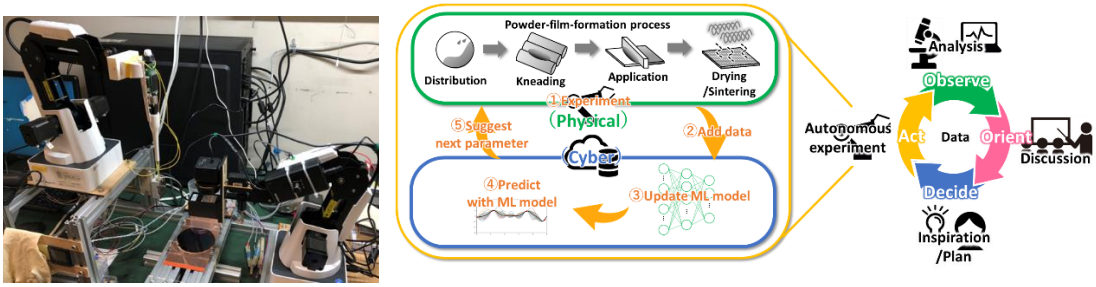


図　(a) 自律プロセス探索実験装置の概要（左が滴下ロボット，右が撮影ロボット）, (b) 粉体成膜プロセスインフォマティクスの活用方法の概要

1) 長藤圭介ほか「粉体成膜プロセス研究のハイスループット化のためのデータ駆動型粉体プロセス・インフォマティクス」機械の研究，2020 年 7 月号，511-516.
2) 未来社会創造事業「マテリアル探索空間拡張プラットフォーム(MEEP)」https://meep.nagato-u-tokyo.jp/
3) K. Nagai, T. Osa, G. Inoue, T. Tsujiguchi, T. Araki, Y. Kuroda, M. Tomizawa, K. Nagato, “Sample-efficient parameter exploration of the powder film drying process using experiment-based Bayesian optimization”, *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 1615. https://doi.org/10.1038/s41598-022-05784-w
4) YouTube video; https://youtu.be/z1pIU1X_jW8

© The Chemical Society of Japan

マルチスケール光学応答計算と機械学習を用いた銀ナノ粒子分散材料開発の加速

（コニカミノルタ株式会社）○大澤 耕・柏木 恒雄・小島 茂
Acceleration in the development of materials with dispersed silver nanoparticles using multiscale optical response calculations and machine learning (*KONICA MINOLTA, INC.*)
○Ko Osawa, Tsuneo Kashiwagi, Shigeru Kojima

Nanoparticle-dispersed materials have potential applications in numerous fields, including energy-saving thermal barrier films, highly efficient solar cells, and color materials that can be decorated on demand with less waste. However, achieving the desired optical response necessitates a considerable development time. In this presentation, using the development of materials with dispersed silver nanoparticles as a case study, we describe how computational science, machine learning, and high-throughput synthesis can accelerate R&D process.

Our development process involved the amalgamation of computational science, high-throughput synthesis, and measurement through machine learning. Initially, automated liquid hander and UV-Vis plate reader were used for the synthesis and characterization of silver nanoparticles[1]. This system allowed for the synthesis and evaluation of 96 different conditions using various dispersants and additives within a few days, marking a significant time savings compared to manual experimentation. Subsequently, we developed a multi-scale optical calculation framework that amalgamated first-principles calculations, electromagnetic optical calculations, and theoretical geometric domain equations. The validity of these calculations was verified by employing an individual particle shape measurement technique[2] using atomic force microscopy (AFM).

We further leveraged machine learning to enhance the efficiency of calculations, processes, and measurements. By utilizing active learning in large-parameter scanning calculations, we were able to reduce the required number of computations by a factor of four. The shape of the silver nanoparticles was transformed into latent variables using a variational autoencoder (VAE)[3], and a shape search (chromaticity optimization), conducted through Bayesian optimization[4] decreased the number of necessary calculations by a factor of 3.4 compared to a random search. Moreover, high-throughput experiments combined with machine learning optimized the quantity of material added to the coating ink, reducing the number of experiments by a factor of four in comparison to a random search. Additionally, we estimated the shape of silver nanoparticles using rapidly measurable spectroscopic measurements[5] and confirmed that the estimated shape moderately corresponded with the measurements obtained from scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : silver nanoparticle, high-throughput synthesis, optical simulation, machine learning

ナノ粒子分散材料は冷暖房の省エネルギー化を実現する遮熱フィルム、高効率太陽電池、オンデマンド加飾が可能で廃棄の少ない色材などへの応用が期待されているが、所望の光学応答実現に多くの開発期間を要する問題があった。本報告では、銀ナノ粒子分散材料の開発を事例に、計算科学・機械学習・高速試作プロセスを活用した開発

© The Chemical Society of Japan

加速について述べる。

本研究では計算科学・プロセス・計測を機械学習により融合させる三位一体の開発プロセスを用いた。まず、銀ナノ粒子合成プロセスについて、自動分注装置と紫外可視域のプレートリーダーを併用し、分散剤や添加剤の種類等を変えた 96 条件を 2 日で合成および評価できる仕組みを構築した[1]。人の手による実験数と比較して大幅な時間短縮ができる。次に、第一原理計算と電磁光学計算および幾何領域の理論式を組み合わせたマルチスケール光学計算の枠組みを整理した。また、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた個別粒子形状計測[2]により計算の妥当性を確認した。

機械学習の活用により、計算、プロセスおよび計測の更なる効率化を実現した。大量パラメータ走査計算において、能動学習を用いることで 1/4 倍の計算量削減を行った。さらに、変分オートエンコーダ(VAE)[3]を用いて銀ナノ粒子形状の潜在変数化を行ない、ベイズ最適化[4]を用いた形状探索(色度最適化)により、計算回数をランダム探索と比較して 1/3.4 倍に短縮した。そして、ハイスループット実験と機械学習を組み合わせて、塗布用インクの材料添加量の最適化を行ない、ランダム探索と比較して 1/4 倍の実験回数短縮が行えることを示した。また、高速測定可能な分光測定から銀ナノ粒子形状を推定[5]し、推定した形状が走査型電子顕微鏡(SEM)測定と類似していることを確認した。

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[6]、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。

本研究を進めるにあたり国立研究開発法人産業技術総合研究所の、中村恒夫先生、松井正冬先生、陶究先生、竹林良浩先生、小野巧先生、時崎高志先生、重藤知夫先生にご指導いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

文献

1) T. Kashiwagi, K. Sue, Y. Takebayashi and T. Ono, *Chem. Eng. Sci.* **2022**, vol. 262, 23, 118009.
2) T. Sigehuzi, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 8, 084201.
3) D.P. Kingma, M. Welling, *The International Conference on Learning Representations* **2014**.
4) B. Shahriari, K. Swersky, Z. Wang, R.P. Adams and N. de Freitas, *Proceedings of the IEEE* **2016**, vol. 104, no. 1, pp. 148-175.
5) 松井 正冬, 柏木 恒雄, 陶 究, 大澤 耕, 重藤 知夫, 時崎 高志, 中村 恒夫, *第 15 回分子科学討論会* **2020**.
6) https://unit.aist.go.jp/cd-fmat/ja/c-dmd/index.html

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-4am] 持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

座長、シンポジウム関係者：井狩 芳弘、原 賢二、辻 良太郎、粕谷 健一

石油化学は高分子科学工業を生み出し、衣食住にわたって我々の生活を豊かにしてきた一方で、近年では温室効果ガス排出やプラスチックごみの環境拡散といった新たな課題を生み出しています。これらの課題に対して、サーキュラーエコノミーコンセプトは、高分子科学による革新的な解決策創出の後押し要因となっています。樹脂を再利用するための技術や、特定の環境下で分解するような材料、CO2やバイオマスなどから合成される新規材料等、様々な研究成果が生まれつつあり、高分子科学は大転換期を迎えようとしています。本セッションでは、持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線を紹介すると共に、これからの高分子科学の在り方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 基調講演

9:10 ~ 10:10

[A1433-4am-01]

高性能な海洋生分解性バイオマスプラスチックの開発を目指して

○岩田 忠久[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演

10:10 ~ 10:40

[A1433-4am-02]

生分解性バイオポリマーの社会実装

○佐藤 俊輔[1] (1. 株式会社カネカ)

日本語 依頼講演

10:40 ~ 11:10

[A1433-4am-03]

ベンゼン環を代替可能なバイオベースビフラン骨格の開発

○橘 熊野[1] (1. 群馬大学)

日本語 依頼講演

11:10 ~ 11:40

[A1433-4am-04]

ラジカル系の動的共有結合化学が拓くサステナブルな架橋高分子材料

○大塚 英幸[1] (1. 東工大)

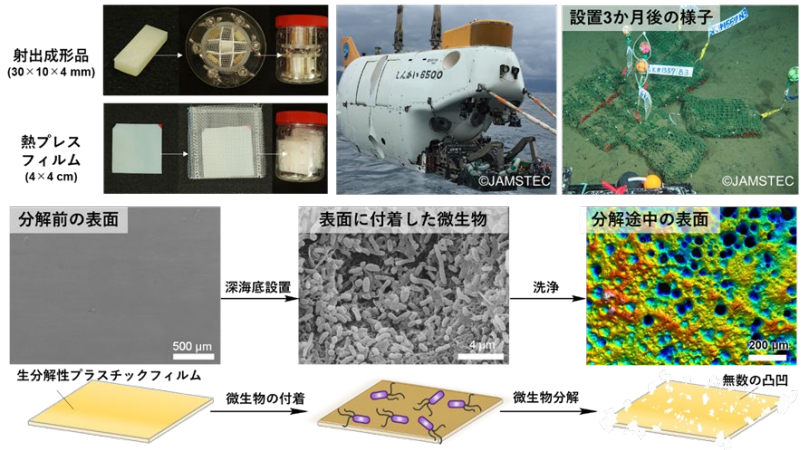
© 2024 公益社団法人日本化学会

高性能な海洋生分解性バイオマスプラスチックの開発を目指して

（東大院農）岩田 忠久
Development of high-performance marine biodegradable biomass plastics
(*Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo*)
○Tadahisa Iwata

This presentation will introduce a series of our laboratory's research results on biodegradable biomass plastics, including the development of molding and processing technologies for high-performance real materials using biodegradable aliphatic polyesters and polysaccharide ester derivatives, elucidation of the correlation between structure and physical properties using synchrotron radiation, elucidation of mechanisms controlling biodegradability rate using degradation enzymes, addition of biodegradation initiation switch functions, and marine degradability evaluation.
Keywords : Biodegradable Biomass Plastics, Marine Biodegradation, Microbial Polyesters, Polysaccharide Ester Derivatives, Biodegradable Initiation Switch

生分解性脂肪族ポリエステル、高分子多糖類エステル誘導体などを用いた高性能な実部材への成形加工技術の開発[1)]、大型放射光を用いた構造と物性との相関解明、分解酵素を用いた生分解性速度の制御機構の解明、生分解開始スイッチ機能の付与[2, 3)]、海洋分解性評価[4)]など、一連の生分解性バイオマスプラスチックに関する当研究室の研究成果を紹介する。



1) Recent developments in microbial polyester fiber and polysaccharide ester derivative research. T. Iwata, H. Gan, A. Togo, Y. Fukata, *Polym. J.* **2021**, *53*, 221.
2) Enzymatic Self-Biodegradation of Poly(l-lactic acid) Films by Embedded Heat-Treated and Immobilized Proteinase K. Q.Y. Huang, T. Iwata, *et al.*, *Biomacromolecules*, **2020**, *21*, 3301.
3) A Strategy for Improving Polyester Biodegradation in Seawater: Thermal Embedding of *Humicola insolens* Cutinase. Q.Y. Huang, S. Kimura, T. Iwata, *Biomacromolecules*, **2023**, *24*, 5836.
4) Microbial decomposition of biodegradable plastics on the deep-sea floor. T. Omura, T. Iwata, *et al., Nat. Commun.*, **2024**, in press.

© The Chemical Society of Japan

生分解性バイオポリマーの社会実装

（(株) カネカ [1]）○佐藤　俊輔 [1]

Practical application of Biodegradable-biopolymer

([1]*Agri-bio&Supplement Research Laboratories, KANEKA CORPORATION*)
○Shunsuke Sato,[1]

We have been developing biodegradable-biopolymer (PHBH) to create a sustainable polymer industry. PHBH is a random copolymer of (*R*)-3-hydroxybutyrate (3HB) and (*R*)-3-hydroxyhexanoate (3HHx) (Fig.1). This polymer is produced by bacteria from renewable carbon sources such as vegetable oils and sugars. The mechanical properties of the PHBH depends on the fractions of 3HHx. Thus, it is highly important to regulate the fractions of 3HHx of the polymer. Therefore, we examined the precise control of the 3HHx fractions by fine-tuning the expressions of several genes. Following to the fermentation process, PHBH is purified in a downstream process by using “water process” without any solvent.

Keywords : Polyhydroxyalkanoate, PHBH, Biodegradable-polymer

（株）カネカでは、持続可能なポリマー産業の創造を志し、生分解性を有するバイオベースポリマー、PHBH の開発を行っている。 PHBH は植物油脂や糖質などの再生可能原料から微生物発酵により生産されるポリヒドロキシアルカン酸の一種であり、（*R*）-3-ヒドロキシ酪酸、並びに（*R*）-3-ヒドロキシヘキサン酸(3HHx)の両モノマーから構成される共重合ポリエステルである（Fig.1）。PHBH の物性はその 3HHx 分率によって変化するため、PHBH の 3HHx 分率を制御することが実用化には極めて重要となる。そこで、我々は PHBH 生産微生物を改良することで、3HHx 分率を精密に制御する技術を開発し、産業生物の育種を行った。PHBH は開発した微生物を培養し、更に後工程にて細胞から回収、精製されることで、材料となる。特に、精製プロセスは溶剤不使用とし、環境に優しいプロセスを開発した。

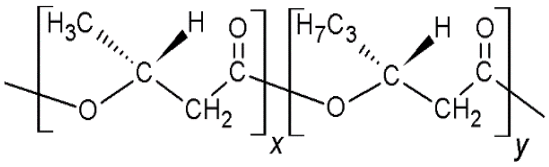


Fig.1　PHBH の構造

© The Chemical Society of Japan

ベンゼン環を代替可能なバイオベースビフラン骨格の開発

（群大院理工[1]・群大食健セ[2]）○橘 熊野[1,2]

Development of bio-based bifuran moiety capable of replacing benzene ring. ([1]Graduate School of Science and Technology, Gunma University & [2]Gunma University Center for Food Science and Wellness)○Yuya Tachibana[1,2]

Almost furan compounds are produced from furfural which is converted from hemicellulose. Recently, we have been focusing on the bifuran moiety, which is constructed through the coupling reaction at the 5,5'-position of single furan derivatives, as a novel biobased building block. The bifuran moiety adopts a rigid structure and has an expanded π-conjugation between two furan rings to enhance the properties of polymers. In this presentation, we will be discussing the synthesis and characteristic properties including recyclability of the following polymers: poly(Schiff base) from bifurfural, poly(bifurfurylene succinate) from bi(furfuryl alcohol), poly(bifurylidene bisglycerol succinate) from bifurylidene bis(glycerol acetal), polyamide from bifurfurylamine, and polycarbosilane from dihydrosilylbifuran.

Keywords : Bio-based polymer; furan; inedible biomass; recycling

バイオベース高分子：バイオマスであれば何でも良いという時代は過ぎ，非食用かつ廃棄物系のバイオマスの利用が求められている。ヘミセルロースとセルロースから製造されるフラン誘導体の中でも，フルフラールは化学工業の原料として安価かつ大量供給可能なバイオマス由来化合物であるが，現在の用途は，金属鋳造バインダーのフラン樹脂にほぼ限定されている。一方，２０世紀終盤からは，非可食バイオマス資源であるフラン誘導体をバイオ燃料や高分子に利用する研究が行われてきた[1]。

ビフラン骨格：私たちはフラン環の 5 位同士で連結したビフラン骨格に着目して研究を進めている。ビフラン骨格は 2 つのフラン環が逆並行で完全平面のコンフォメーションが再安定である。ビフラン骨格を高分子鎖に導入することで，光学特性の付与，剛直性の付与，高分子鎖間のπ-πスタッキングによる耐熱性の強化に繋がる。本発表では，ビフラン骨格を有する様々な高分子を合成すると共に，ビフラン骨格とフラン環，ベンゼン環を有する高分子との比較を通じて，**ビフラン骨格がバイオベース由来のビルディングブロック**として有望であることを示す。

ビフラン骨格含有高分子：フフルフラール（BFF）とジアミンの脱水中縮合によってポシリッフ塩基（PSB）を合成した (Figure 1a)[2]。フラン環含有ポリシッフ塩基と比較すると，ガラス転移温度（T_g）の上昇（9 °C）と UV-vis スペクトルの長波長シフト（50 nm）に加えて，引張試験のヤング率 2.3 倍，破断強度 2.3 倍という高強度化が達成された。ビフルフリルアルコール（BFAl）とジカルボン酸無水物との脱水縮合によりポリエステル（PBFD）を合成した (Figure 1b)[3]。フラン環含有のポリエステルと比較すると，T_g と融点（T_m）の上昇（28 °C と 78 °C）が観測された。また，ビスマレイミド

© The Chemical Society of Japan

を用いて PBFD の架橋反応を行ったところ, ネットワーク構造ではなくハシゴ状高分子へと変換されていた。ビフラン骨格とアセタール骨格を有するビフリデンビス(グリセリロールアセタール) (BFG) を合成し，コハク酸無水物（フルフラールから合成可能）との脱水縮合によってポリ(ビフリデンビス(グリセロールアセタール)サクシネート) (PBFGS) を合成した (Figure 1c)[4]。アセタール骨格は，亜鉛触媒とグリセロールで処理することで, BFG へと定量的に変換可能であった。また，酸触媒を添加することでアセタール骨格の加水分解が進行し，BFE の原料でもある BFF へと定量的に変換可能であった。ビフルフリルアミン（BFAm）とジカルボン酸クロライドとの重縮合によってポリアミド（PA）を合成した (Figure 1d)[5]。ベンゼン環含有ポリアミドと比較すると，α 緩和温度の上昇（16°C）と UV-vis スペクトルの長波長シフト（79 nm 以上）が観測された。フランのカップリングで得られるビフランをジヒドロシリルビフラン（DSBF）へと変換し，それと末端アルケン化合物とのヒドロシリル化重合を行うことで，ビフラン骨格含有ポリカルボシラン（PBFSi）を合成した(Figure 1e)[6]。フラン環含有ポリカルボシラン(PFSi), ベンゼン環含有ポリカルボシラン（PPhSi）と比較すると，PBFSi と PPhSi はほぼ同等の熱安定性・T_g・T_m を有してたが，PFSi はアモルファスであり耐熱性・T_g ともに大幅に低く観察された。また PBFSi のみ蛍光発光を示し，プロト脱シリル化によるケミカルリサイクル性付与が達成可能であった。

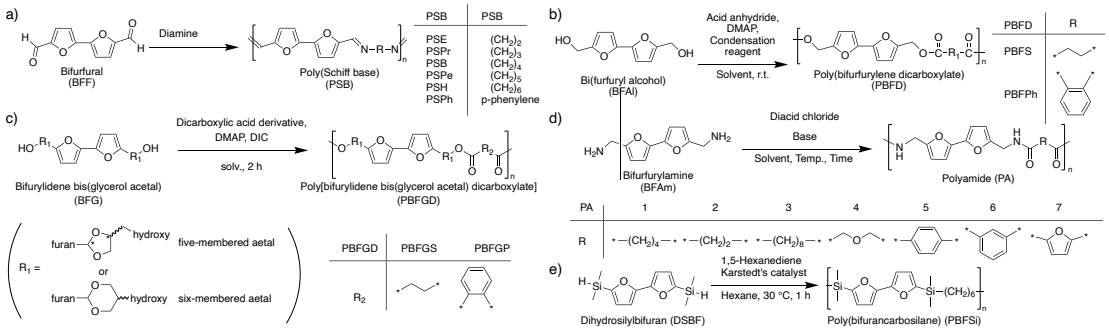


Figure 1. a) poly(Schiff base) from bifurfural, b) poly(bifurfurylene succinate) from bi(furfuryl alcohol), c) poly(bifurylidene bisglycerol succinate) from bifurylidene bis(glycerol acetal), d) polyamide from bifurfurylamine, e) polycarbosilane from dihydrosilylbifuran

1) Y. Tachibana, K. Kasuya, Bio-based polymers synthesized from furan derivatives, *in Biopolymers*, *Ed.* V. Sessini, S. Ghosh, M. E.G. Mosquera, (2023).
2) Biobased Poly(Schiff-Base) Composed of Bifurfural, Y. Tachibana, S. Hayashi, K. Kasuya, *ACS Omega* **2018**, *3*, 5336–5345.
3) Synthesis and Cross-Linking Behavior of Biobased Polyesters Composed of Bi(Furfuryl Alcohol), S. Hayashi, A. Narita, T. Wasano, Y. Tachibana, K. Kasuya, *Eur. Polym. J.* **2019**, *121*, 109333.
4) Chemically Recyclable Bio-Based Polyester Composed of Bifuran and Glycerol Acetal, S. Hayashi, Y. Tachibana, N. Tabata, K. Kasuya, *Eur. Polym. J.* **2021**, *145*, 110242.
5) Synthesis of Biobased Polyamides Containing a Bifuran Moiety and Comparison of Their Properties with Those of Polyamides Based on a Single Furan Ring, K. Arai, T. Tsutsuba, T. Wasano, Y. Hirose, Y. Tachibana, K. Kasuya, K. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 3866–3874.
6) Recyclable Polycarbosilane from a Biomass-Derived Bifuran-Based Monomer, S. Beppu, Y. Tachibana, K. Kasuya, *ACS Macro Lett.* **2023**, *12*, 536–542.

© The Chemical Society of Japan

ラジカル系の動的共有結合化学が拓くサステナブルな架橋高分子材料

（東工大物質理工）○大塚 英幸
Sustainable Cross-Linked Polymer Materials Based on Radical-Type Dynamic Covalent Chemistry (*Department of Chemical Science and Engineering*, *Tokyo Institute of Technology*)
○Hideyuki Otsuka

In this presentation, the self-healing, recycling, stress relaxation, and degradation of chemically cross-linked polymers based on radical-type dynamic covalent chemistry are introduced. Specifically, sustainable cross-linked polymer materials were developed by introducing sterically hindered diaminodisulfide bonds as dynamic covalent bonding units at the cross-linking points of chemically cross-linked polymers. The reactivity, characteristics, and working mechanism of the obtained chemically cross-linked polymers are introduced.
Keywords : Dynamic Covalent Chemistry; Cross-linked Polymers; Recycling; Self-healing; Polymer Reactions

架橋高分子は三次元空間に広がった網目構造を有しており、その構造によって高強度や耐熱性が求められる構造材料から、高弾性や柔軟性が求められるゴムやゲルといったソフトマテリアルまで、特有の物性を活用して幅広く利用されている。網目構造の一部が可逆的な分子間相互作用で構成される物理架橋高分子は、外部環境に応じて比較的容易に構造を変えることが可能であり、易加工性、自己修復性、リサイクル性などの魅力的な機能を発現する。一方で、すべてが共有結合で構成される化学架橋高分子の場合、通常は不溶不融の高分子ネットワーク構造となるため、「高分子の最終形態」とも言われてきた。

近年、特定の環境下において可逆的な開裂・結合の平衡状態を与え、組み換え可能な共有結合を活用する動的共有結合化学が大きな注目を集めている。化学架橋高分子に動的共有結合を導入することで、超分子化学に基づく物理架橋高分子と同様に、さまざまな構造再編成に基づく機能発現が期待できる。本講演では、加熱条件で互いに組み換わる動的共有結合骨格を有する化学架橋高分子の合成、さらには得られる化学架橋高分子の応力緩和特性、修復性、再成形性、接着性に関して、演者のグループの研究成果を紹介する（**Figure 1**）。

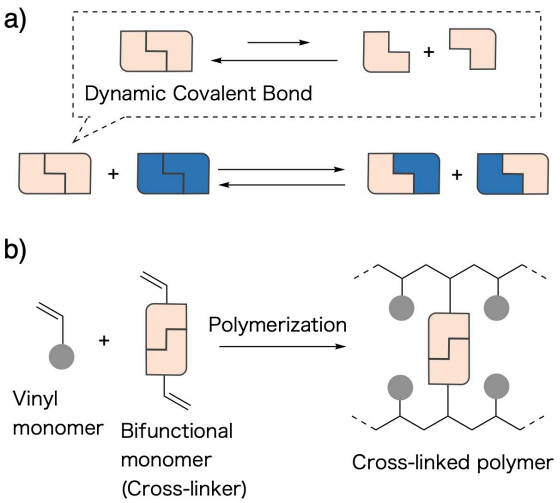


Figure 1. (a) Conceptual illustration of an exchange reaction of dynamic covalent bonds. (b) Synthesis of a cross-linked polymer by polymerization using a cross-linker with a dynamic covalent bond.

© The Chemical Society of Japan

ラジカル系の動的共有結合化学に基づく架橋高分子の修復・再成形・融合

自己修復系高分子の設計に活用できる動的共有結合骨格として、ビス（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル）ジスルフィド（BiTEMPS, **Figure 2a**）を開発した。複数の BiTEMPS 誘導体を用いてジスルフィド結合の熱的な均一開裂挙動、および熱的な結合交換特性などについて評価を行った結果、室温では全くラジカル種が観測されず、100 °C 程度の加熱により交換反応が進行し、酸素の影響を全く受けないことが明らかとなった [1]。また、BiTEMPS をスペーサーとする架橋剤を用いて、架橋点に BiTEMPS 骨格を有するポリ（メタクリル酸エステル）を合成し、BiTEMPS の熱的な結合組み換えに基づく自己修復性について評価した結果、24 時間後には破断強度および破断伸びも切断前のサンプルと同程度まで修復した。さらに、BiTEMPS 骨格を有する化学架橋高分子を粉砕して鋳型中で加熱すると、再成形性を示した [2]。BiTEMPS 骨格の組み換えを利用した異種架橋高分子の融合にも成功した [3]。演者のグループでは、これらの反応系以外にも、高い官能基許容性を利用して、BiTEMPS 骨格の組み換え反応に基づく様々な高分子反応系の構築にも成功している [4–12]。

ラジカル系の動的共有結合化学に基づく分子内架橋高分子の可逆架橋

BiTEMPS 骨格を架橋点に有する架橋高分子を分子内架橋された 1 本の高分子鎖 (Single-chain nanoparticles, SCNP) へと直接変換する手法を開発した（**Figure 2b**）。また、SCNP どうしの分子間架橋反応によって架橋高分子の復元を達成し、ラジカル系の動的共有結合化学に基づく網目構造の再編成によるサステナブルな架橋トポロジー変換系を構築した [13]。

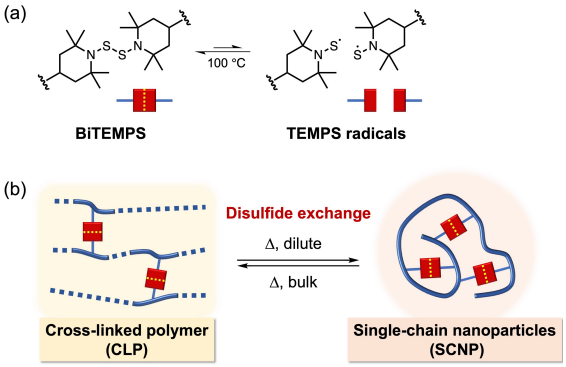


Figure 2. (a) Equilibrium between BiTEMPS and TEMPS radicals under heating conditions. (b) Interconversion between cross-linked polymer and single chain nanoparticles based on radical-based dynamic covalent chemistry of BiTEMPS.

謝辞　高橋 明先生（東京工業大学助教）、青木大輔先生（千葉大学准教授）をはじめとする共同研究者の皆様に深く感謝いたします。本研究は、JST 未来社会創造事業などの財政的支援により実施されました。

参考文献　1) H. Otsuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2016; 2) H. Otsuka et al., *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6, 1280; 3) H. Otsuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 4294; 4) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 4269; 5) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Polym. Chem.*, **2020**, 11, 3357; 6) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Macromolecules*, **2020**, 53, 4670; 7) H. Otsuka et al., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3, 888; 8) H. Otsuka et al., *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10, 558; 9) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Macromolecules*, **2021**, 54, 8154; 10) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Macromolecules*, **2021**, 54, 9992; 11) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Polym. Chem.*, **2023**, 14, 4344; 12) D. Aoki, H. Otsuka et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2024**, *in press*; 13) H. Otsuka et al., *in preparation.*

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 14:50 A1431(14号館 [3階] 1431)

[A1431-4pm] カーボンネガティブに挑戦する革新的触媒

座長、シンポジウム関係者：佐山 和弘、砂田 祐輔、笹倉 英史、松下 康一、天尾 豊

2020年10月に「2050年カーボンニュートラル」宣言を契機として、2030年度までの温室効果ガス削減目標を2013年度比で46%削減することとし、将来的には80%削減に向けて新たな方針も示されております。これらの目標達成のためには、人工光合成を含む再生可能エネルギーを用いた水素製造や二酸化炭素利用に加えて，二酸化炭素フリー水素製造技術、二酸化炭素の水素化や二酸化炭素の有価物への触媒的変換技術を急速に発展・成熟させ、二酸化炭素排出実質ゼロを超えるマイナスに転じるカーボンネガティブ技術が必要です。本セッションでは、これらの研究について世界をリードする研究者に紹介いただきます。カーボンニュートラルは本当に達成できるか、それを超えるカーボンネガティブ実現に向け、どんな挑戦が必要か、活発な議論の場の提供を考えております。

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 依頼講演
13:00 ~ 13:30
[A1431-4pm-01]
炭素資源循環に資する不均一系有機合成反応
○三浦 大樹[1] (1. 東京都立大学)

日本語 依頼講演
13:30 ~ 14:00
[A1431-4pm-02]
炭素循環社会の実現に向けたCO_2電解技術の開発
○北川 良太[1] (1. 株式会社 東芝)

14:00 ~ 14:10
[4A143104-06-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:10 ~ 14:40
[A1431-4pm-03]
分子集積に立脚した小分子変換材料の創出
○近藤 美欧[1,2] (1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ)

14:40 ~ 14:50
閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

炭素資源循環に資する不均一系有機合成反応

（都立大都市環境）○三浦 大樹
Heterogeneous organic synthesis contributing to carbon neutrality (*Tokyo Metropolitan Univ.*)
○Hiroki Miura

The universal transformation of abundant C(sp^3)–O bonds should be a key technology for achieving carbon neutrality since the C(sp^3)–O bond is often found not only in oxygenated chemical feedstock such as alcohols, ethers, and esters, but also in natural biomass compounds. In this study, we successfully developed various efficient transformations of C(sp^3)–O bonds mainly by utilizing cooperative catalysis of Au nanoparticles and acid-base site on supports.
Keywords : Heterogeneous catalysts; Gold nanoparticles; C–O transformation

二酸化炭素を吸収して生長するバイオマスを原料として高付加価値な化成品を製造することは高度な炭素資源循環の実現ための鍵となる。バイオマス由来化合物には多くの C–O 結合が含まれるため、効率的な C–O 結合変換手法の開発は極めて重要である。一方、サステイナブルケミストリーの観点から、触媒の再利用などを可能にする不均一系触媒を用いた有機合成プロセスが注目されている。なかでも担持金属触媒は酸化還元特性やルイス酸性を示す金属ナノ粒子に加えて、担体である金属酸化物上に酸塩基点を豊富に有する点で非常に魅力的な材料である。特に Au ナノ粒子は 1 電子酸化還元能やソフトなルイス酸性など特異な触媒機能を示すことから、担体上の他の元素との協働を利用することにより、他の触媒にはない特異な分子変換が実現できると考え、種々検討を行った。

例えば、表面に酸点を高密度に有する金属酸化物に Au ナノ粒子を担持した触媒はアリルエステルの C(sp^3)–O 結合のボリル化に対して極めて活性を示す [1]。ここではソフトルイス酸である Au ナノ粒子と，金属酸化物表面のハードルイス酸が反応基質を同時に活性化することで C(sp^3)–O 結合のヘテロリシスが効率的に進行することが鍵となる。一方、両性金属酸化物に Au ナノ粒子を担持した触媒は、エステルやエーテルに含まれる極めて安定な C(sp^3)–O 結合を C(sp^3)–Si 結合へと効率的に変換することができる [2,3]。この場合、塩基点によって活性化されたケイ素源であるジシランを Au ナノ粒子が 1 電子酸化することで反応性の高いシリルラジカルを発生させ、それが酸点によって活性化されたエステルを攻撃することで安定な C(sp^3)–O 結合のホモリシスが進行することが鍵となる。このように本講演では、Au ナノ粒子とその周辺に存在する酸塩基点との協働を活用することで、従来にない効率的な C–O 結合変換の開発に成功した成果について概説する。

1) Miura, H.; Hachiya, Y.; Nishio, Y. Fukuta, T. Toyomasu, H.; Kobayashi, K.; Masaki, Y.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 758–766.
2) Miura, H.; Doi, M.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Nishio, H.; Shishido, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145.* 4613–4625.
3) Miura, H.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Doi, M.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2023**, *13,* 6787–6794.

© The Chemical Society of Japan

炭素循環社会の実現に向けた CO_2 電解技術の開発

(東芝研究開発セ) ○北川 良太
Development of CO_2 electrolysis technology towards the realization of a carbon recycling society (*Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation*) ○Ryota Kitagawa

Recent efforts towards carbon neutrality have made the reduction and absorption of CO_2 essential. Toshiba is developing Power to Chemicals (P2C) technology, which converts CO_2 into raw materials for fuel and chemicals. A challenge has been increasing cell throughput. We've adopted a zero-gap CO_2 electrolysis cell and improved current density by promoting CO_2 diffusion in the cathode catalyst layer. To further increase throughput, we've developed a CO_2 electrolysis cell stack with a large electrode area and cooling mechanism to reduce efficiency loss from heat. This stack has a capacity of 60NL-CO_2/h, approximately 1t-CO_2 annually. I will present our CO_2 resource technology and the current development status of our CO_2 electrolysis cell.
Keywords : CO_2 electrolysis;CO_2 electrochemical reduction ;catalyst ;Cell stack

近年、政府や企業によるカーボンニュートラルへの取り組みが活発化しており、その実現のためには化石資源利用に依存する産業部門や運輸部門での CO_2 削減や吸収が不可欠となっている。この課題に対する一つの解決策として、当社は CO_2 を再エネ電力により電解し、高環境価値の燃料や化成品へと転換する Power to Chemicals (P2C) 技術の開発を推進している。

CO_2 電解における課題の一つはセルの高スループット化（高電流密度化、セルの大面積・積層化）である。当社はこの課題を解決するため、ゼロギャップ型 CO_2 電解セルを採用し、カソードの三相界面制御と多孔質化により、電流密度を大幅に向上することに成功した。カソード触媒層に意図的に設けた空孔の存在によって CO_2 の拡散が促進されることで触媒層全体に CO_2 が供給されて電流密度の向上に大きく寄与した[1)]。また、セルの更なる高スループット化を図るには、大面積化、セルの積層化が必要となる。当社は上記独自開発した触媒電極を用いて、電極面積 100cm^2、4 セル以上積層した CO_2 電解セルスタックを開発した。積層したセル間に冷却機構を設けることで、CO_2 電解時に生じる発熱による効率低下を抑制した。開発したセルスタックは 60NL-CO_2/h(年間最大約 1t-CO_2)の処理能力となる。本講演では、東芝の取り組む CO_2 電解技術の内容を紹介するとともに、現在進めている実機級 CO_2 電解セルの開発状況についても紹介する。

謝辞
本研究の一部は、環境省「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業（多量二酸化炭素排出施設における人工光合成技術を用いた地域適合型二酸化炭素資源化モデルの構築実証）」で実施した。

1) Y. Kofuji et. al., Chem. Lett. (2021), 50, 482.

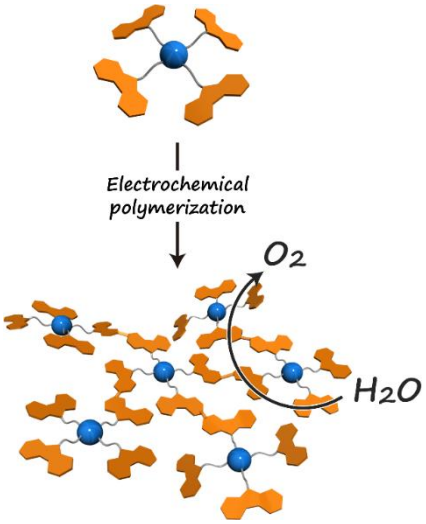
© The Chemical Society of Japan

分子集積に立脚した小分子変換材料の創出

（東工大院理[1]・JST さきがけ[2]）○近藤 美欧[1,2]
Development of Catalytic Systems for Small Molecule Conversions based on Molecular Assembly ([1]*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*, [2]*JST PRESTO*) ○Mio Kondo,[1,2]

Four electron oxidation of water is a reaction which is considered a bottleneck for achieving artificial photosynthetic reactions. Therefore, the development of a highly active catalyst for the reaction is strongly demanded. We anticipated that the key to promote a water oxidation reaction is the acceleration of multielectron transfer process. In this work, novel multinuclear metal complexes bearing carbazole moieties, which can form charge-transporting biscarbazoles upon electrochemical oxidation, was synthesized and characterized. By the electrochemical oxidation of the complexes, polymer-based materials were successfully deposited on electrodes. The catalytic activity of the polymers for water oxidation was the highest among the relevant metal-complex-based catalytic systems.
Keywords : Small Molecule Conversion, Metal Complex, Water Oxidation, Electrochemical Polymerization

水の４電子酸化による酸素発生反応（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$）は、人工光合成においてボトルネックとされる反応であり、この反応に対する良好な触媒の開発が強く望まれている。本研究では、(1) 酸素発生能を有する多核金属錯体[1]に、(2) 電荷輸送サイトを組み込む戦略を立案した（右図）。



上記の戦略に基づき、電気化学的酸化によって二量化し、電荷輸送サイトを形成するカルバゾール骨格を組み込んだ複数の新規多核金属錯体を設計・合成した。合成した各種錯体を、グラッシーカーボン電極上で電解重合することでポリマー電極を作成し、紫外-可視-近赤外吸収分光法、赤外吸収分光法 SEM、EDS を使って詳細に分析した。また、ポリマー電極の触媒能を調査したところ、得られたポリマー膜はいずれも酸素発生反応を触媒した。さらに、触媒活性(TOF)を他の関連する触媒系と比較したところ、本材料は最高クラスの触媒活性を有することを見出した[2),3)]。

1) (a)M. Okamura, M. Kondo, R Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature,* **2016**, *530*, 465. (b) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, 2140.
2) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 5965.
3) T. Matsuzaki, H. Iwami, K. Kosugi, T. Kambe, H. Kiuchi, T. Uematsu, S. Kuwabata, Y. Saga, M. Kondo, S. Masaoka, *Manuscript in preparation*

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:30 A1432(14号館 [3階] 1432)

[A1432-4pm] 化学・材料の研究開発から実用化に向けたサイバー・フィジカルシステムの最前線

座長、シンポジウム関係者：安藤 康伸、一杉 俊平、古賀 遼、飯野 裕明

現実の現象をコンピュータ上で再現し現実の世界へフィードバックするサイバー・フィジカルシステムが化学・材料の研究開発から実用化に至るあらゆるフェーズで必要とされています。本セッションでは、マテリアルズ・インフォマティクスを用いた材料開発に加え、製造プロセス開発やサプライチェーンのデジタル化を含めた化学・材料の研究開発から実用化に向けたシステムの活用事例について講演頂きます。

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 依頼講演
13:00 ~ 13:30
[A1432-4pm-01]
ポリマーインフォマティクスを基点とした材料イノベーション
○内藤 昌信[1] (1. 物質・材料研究機構)

日本語 依頼講演
13:30 ~ 14:00
[A1432-4pm-02]
触媒インフォマティクスによるメタン酸化触媒開発
○髙橋 啓介[1] (1. 北海道大学)

14:00 ~ 14:10
[4A143204-07-3add]
インキュベーションタイム

日本語 依頼講演
14:10 ~ 14:40
[A1432-4pm-03]
エレクトロニクス材料開発におけるシミュレーション
○四橋 聡史[1] (1. パナソニック ホールディングス株式会社)

日本語 依頼講演
14:40 ~ 15:10
[A1432-4pm-04]
パターン認識技術を活用した有機トランジスタ型化学センサ
○南 豪[1] (1. 東大生研)

15:10 ~ 15:30
[4A143204-07-6add]
インキュベーションタイム

© 2024 公益社団法人日本化学会

マテリアルズインフォマティクスを活用した高分子材料開発

（NIMS[1]）○内藤昌信 [1]

Development of Polymer Materials with Materials Informatics ([1]*Research Center for Macromolecules and Biomaterials, National Institute for Materials Science*) ○Masanobu Naito[1]

Artificial intelligence (AI) creates recipes, and IoT-enabled automated experimental devices autonomously search for materials. Such a science fiction-like era is just around the corner. The core technology for this is a smart lab, a collection of automated devices that work in conjunction with AI. The introduction of smart laboratories in the pharmaceutical and other fields has been preceded by the introduction of smart laboratories in the pharmaceutical and other fields, but in the past few years, smart laboratories have rapidly spread to various material fields in response to the spread of material informatics (MI). In this presentation, we will introduce our recent efforts to develop new materials using MI tools such as SmartLab, including several examples.

Keywords：Materials Informatics; Polymer Smart Lab; Data-driven Polymer Design;

人工知能（AI）がレシピをつくり、IoT 化した自動実験装置が自律的に材料探索を行う。そんな SF のような時代がすぐそこまで来ている。そのコア技術となるのが、AI と連動したスマートラボとよばれる自動装置群である。製薬分野などへの導入が先行してきたが、マテリアルインフォマティクス（MI）の浸透に呼応するように、ここ数年で様々な材料分野に急速に広まりつつある。

材料開発では、合成のみならず、物性・材料特性までを総合評価する必要がある。また、先端材料に求められる性能・特性は刻々と変化する。そのため、ポリマースマートラボには、臨機応変に対応できるロバスト性が求められる。演者らのポリマースマートラボでは、これらの課題解決のため、技術仕様を予め固めずに、様々な AI ツールやデータサービスを組み合わせていくアジャイル的な開発手法を採っている。その AI ツールやデータベースとして、NIMS が整備を進める材料プラットフォーム「DICE」が提供する電子ラボノート、データ解析 AI、IoT 化ツール、データサーバなどの各種モジュールを利用できることも、システム開発の迅速化に大きなメリットとなっている。また、従来の材料評価は、サンプル作製や測定に多くの時間・労力・職人技などが求められ、材料開発のハイスループット化を困難にしてきた。この問題に対し、我々は MI 駆動研究に特化した装置を開発することで、合成から材料評価までの一連の工程を自動化・高速化することに取り組んできた。すでに接着材料や超撥水材料、また複数素材の特性を取り入れた傾斜材料などの新たな機能性樹脂材料の開発で威力を発揮している。課題解決の迅速化に、ポリマースマートラボが強力なツールとなることは間違いない。一方で、サーキュラーエコノミーやカーボンニュートラルなど、高分子材料を取り巻く課題は多い。本発表では、スマートラボをはじめとした MI ツールを駆使しながら、新規材料の開発について、いくつかの事例を挙げならが、最近の我々の取り組みについて紹介する。

© The Chemical Society of Japan

触媒インフォマティクスによるメタン酸化触媒開発

（北大理[1]）○髙橋　啓介[1]
Methane oxidation catalysts design via catalysts informatics ([1]*Graduate School of Sciencey*)○ Keisuke Takahashi[1]

Catalytic informatics consists of three main components. These are the "catalyst database," the "process of extracting knowledge from data," and the "platform. "1,2,3 Catalyst data sets can be created through high-throughput experiments and calculations with large-scale data acquisition and the use of literature data. The knowledge extraction process can actively utilize data mining and network methods as well as machine learning-based prediction. The construction of the platform does not require advanced programming techniques, and an environment for practicing catalytic informatics is readily available. These elements harmonize with each other and catalytic informatics is formed. This presentation will focus on the development of methane oxidation catalysts using catalyst informatics.
Keywords：Catalysts Informatics; Machine Learning; High-throughput Experiment

触媒インフォマティクスは、三つの主要な構成要素から成り立っている。これらは、「触媒データベース」、「データから知識を引き出す過程」、「プラットフォーム」である[1,2,3]。触媒データは、ハイスループット実験・計算に大規模データの取得、文献データの活用などによってデータセットが作成可能である。知識の抽出プロセスでは、機械学習による予測だけでなく、データマイニング法やネットワーク法なども積極的に活用できる。プラットフォームの構築には、高度なプログラミング技術などが不要で、触媒インフォマティクスを実践するための環境が手軽に利用できる。これらの要素が相互に調和し合い、触媒インフォマティクスが成り立っている。今回の講演では、触媒インフォマティクスを駆使したメタン酸化触媒の開発を中心に紹介する。

1) K Takahashi, el.al, *ChemCatChem* 11 (4), 1146-1152(2019)
2) K Takahashi,et.al, *Cheml Comm* 59 (16), 2222-2238 (2023)
3) T Taniike, K Takahashi, *Nature Catalysis* 6 (2), 108-111 (2023).

© The Chemical Society of Japan

エレクトロニクス材料開発におけるシミュレーション

（パナソニック ホールディングス株式会社）○四橋　聡史
Simulation in the development of electronic materials (Technology Division, Panasonic Holdings Corporation) ○Satoshi Yotsuhashi

In recent years, informatics and simulation have played an increasingly important role in materials development. We report here on some of the simulation efforts for the development in the Panasonic Group. There are two main types of simulation technologies that we promote. One is a multi-scale calculation method that combines the electronic structure calculations and molecular dynamics or CAE calculations, and the other is a new material search by the combination of material simulations and machine learning technology. As an example of multiscale calculation, we will introduce a method for deriving the pressure-enthalpy diagram and temperature glide defining as difference between the dew and boiling point using quantum chemical calculations and molecular dynamics, which is necessary for calculating theoretical efficiencies of environmentally friendly refrigerants. Another topic is a new molecular search scheme for nonlinear optical response materials using DFT and machine learning techniques.

We will also introduce our recent activities to promote the use of computational techniques in materials development and to study the use of quantum computing.
Keywords : Quantum Chemistry; Molecular Dynamics; Machine Learning

近年、材料開発におけるインフォマティクスとシミュレーションの役割はますます重要になってきている。本講演では、パナソニックグループにおける材料開発のためのシミュレーション取組みの一端を報告する。我々が進める材料開発シミュレーション技術は主に２種類ある。一つは電子状態計算からスタートして、そこから計算されるパラメータを分子動力学計算や CAE 計算などにつなぐことでマクロ物性までの算出を可能にするマルチスケール計算手法、もう一つは電子状態計算や分子動力学計算と機械学習技術を活用した新規材料探索である。マルチスケール計算の例として、環境配慮型冷媒の理論効率算出に必要な圧力-エンタルピー線図及び沸点と露点の温度差を示す温度グライドに関する量子化学計算と分子動力学を用いた導出手法の構築について、また新規材料探索の例として非線形光学応答材料の分子探索を機械学習アルゴリズムと量子化学計算を組み合わせて行った事例[1]について紹介する。

当日の講演では、材料開発現場への計算技術の普及活動や、量子コンピューティング活用検討などの最近の事例も併せて紹介する。

1) ハイスループット計算と機械学習を活用した光機能性有機材料の新規構造探索，大越 孝洋，大越 昌樹，長尾 宣明，四橋 聡史, *Panasonic Technical Journal*, **2021,** 67, 78.

© The Chemical Society of Japan

パターン認識技術を活用した有機トランジスタ型化学センサ

（東大生研）〇南 豪
Organic Transistor-based Chemical Sensors with Pattern Recognition Techniques (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Tsuyoshi Minami

Chemical information derived from various essential markers plays a significant role in diagnosis, environmental assessment, and food analysis, whereas chemical sensors for facile detection and analysis have not been fully established. To this end, the author has used organic transistors functionalized with supramolecular receptors for pattern recognition-driven chemical sensing. The presentation will contain the details of sensor designs and their applicability to real-sample analysis by using pattern recognition techniques.
Keywords : Organic Transistor; Pattern Recognition; Chemical Sensor; Artificial Receptors; Real-Sample Analysis

体液や環境水、食品サンプルには、多種多様な構造を持つ標的分子・イオン種が存在しており、マーカーの種類とその濃度を含む化学情報は、病理診断や環境分析、食品管理の場面で重要な役割を担う[1)]。レセプタとトランスデューサで構成される化学センサは、目には見えない標的種を捕捉し、その認識情報を可視化するための分析手段である[2)]。社会実装が加速する物理センサに対して、化学センサの開発が萌芽段階にあるのは、水中で分子認識能を発揮するレセプタの設計・具現化とそれらをセンサデバイスへと組み込む手法が確立されていないことに起因する[1)]。本講演では、分子認識化学に基づくレセプタ設計と固液界面での化学センシングを達成するデバイス構造の両面から、多種多様な標的種に対する同時分析を実現する化学センサデバイスの設計指針に関して紹介する。

交差応答性を示す化学センサの設計には、天然の分子認識機構の一つである哺乳類の嗅覚系に着想を得たパターン認識型のレセプタ設計が求められる[3),4)]。類似構造を有する標的種に対して、比較的緩やかな結合能を有するレセプタを必要とするパターン認識において、交差応答的な認識を得意とする超分子レセプタは有利となる[5),6),7)]。他方、センサプラットフォームとして採用した有機トランジスタ (OFET) は、溶液法によって作製可能な電子デバイスであり、適切な分子認識能を賦与することで、標的種捕捉に伴う化学情報は閾値電圧または電流値の変化として読み出すことができる[1),8)]。センサの設計において、駆動部の OFET と検出部を分離した延長ゲート構造では、固液界面での化学センシングにおいても安定したデバイス駆動が達成される[1),8),9)10)]。本研究では、パターン認識駆動型の化学センシングを指向し、超分子レセプタを自己組織化単分子膜として修飾した延長ゲート型 OFET 化学センサについて紹

© The Chemical Society of Japan

介する。

標的種の構造や濃度の違いによって変化する様々なトランジスタ特性は、多成分分析において有効な指紋パターンとなり得るため、データ解析技術[3),11)]を駆使することによって、マーカー種を判別する定性分析や実サンプル中に含まれる標的種の未知濃度予測を行う定量分析へと展開できる[12),13)]。

本講演では、パターン認識駆動型 OFET 化学センサの汎用性について議論するための分析例として、ヒト体液中に含まれるオキソアニオン類[12)]と果汁に含まれるポリアミン類検出[13)]について紹介する。具体的には、超分子レセプタの設計、デバイス作製プロセス、パターン認識技術の特徴と活用法を含めた内容について触れ、分子認識化学と有機エレクトロニクスの融合技術に基づく化学センサデバイス開発のアプローチについて論じる。

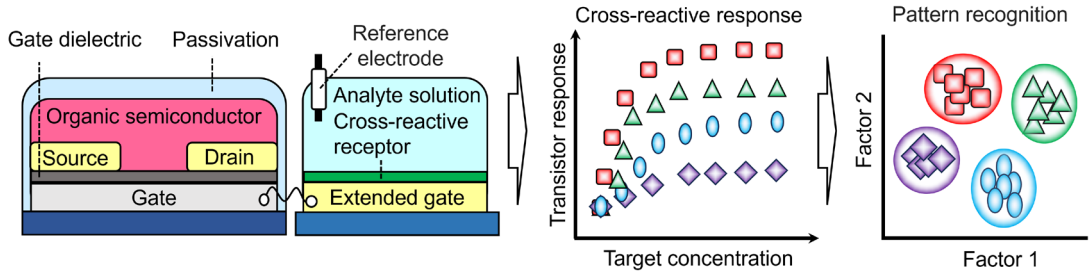


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the extended-gate-type OFET chemical sensor functionalized with a cross-reactive receptor for pattern recognition. The OFET-based chemical sensor shows various transistor characteristics depending on analyte structures and their concentrations, which can be used as fingerprint-like profiles for pattern recognition.

1) A. Hulanicki et al., *Pure Appl. Chem.,* **1991**, *63*, 1247.
2) T. Minami et al., *Phys. Status Solidi A*, **2023**, *220*, 2300469 (**Invited Review, Cover**).
3) T. Minami et al., *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213607 (**Invited Review**).
4) E. V. Anslyn et al., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4479.
5) T. Minami et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15238.
6) T. Minami et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11396.
7) T. Minami et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3790. (**Cover, Hot Article**).
8) T. Minami et al., *ACS Sens.* **2019**, *4*, 2571 (**Invited Review, Cover**).
9) T. Minami et al., *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 243703.
10) T. Minami et al., *Commun. Mater*. **2021**, *2*, 8.
11) P. Anzenbacher, Jr. et al., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3954.
12) T. Minami et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 22903 (**Cover**).
13) T. Minami et al., *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 11690 (**Cover, HOT Paper**)

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | イノベーション共創プログラム（CIP）：持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1433(14号館 [3階] 1433)

[A1433-4pm] 持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線

座長、シンポジウム関係者：井狩 芳弘、原 賢二、辻 良太郎、粕谷 健一

石油化学は高分子科学工業を生み出し、衣食住にわたって我々の生活を豊かにしてきた一方で、近年では温室効果ガス排出やプラスチックごみの環境拡散といった新たな課題を生み出しています。これらの課題に対して、サーキュラーエコノミーコンセプトは、高分子科学による革新的な解決策創出の後押し要因となっています。樹脂を再利用するための技術や、特定の環境下で分解するような材料、CO2やバイオマスなどから合成される新規材料等、様々な研究成果が生まれつつあり、高分子科学は大転換期を迎えようとしています。本セッションでは、持続可能社会を創出する高分子科学の研究前線を紹介すると共に、これからの高分子科学の在り方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
[A1433-4pm-01]
樹脂分解触媒反応の開発とケミカルリサイクルへの展開
○野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語 依頼講演
14:00 ~ 14:30
[A1433-4pm-02]
スーパーエンジニアリングプラスチックのケミカルリサイクルを拓く解重合法の開発
○南 安規[1,2] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所、2. 筑波大学連携大学院)

日本語 依頼講演
14:30 ~ 15:00
[A1433-4pm-03]
物理劣化・物理再生理論により構築される新たなプラスチック資源循環
○八尾 滋[1] (1. 福岡大学)

日本語 依頼講演
15:00 ~ 15:30
[A1433-4pm-04]
自立分離膜を用いた大気からの直接的CO_2回収
○藤川 茂紀[1] (1. 九州大学)

15:30 ~ 15:40
開会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

樹脂分解触媒反応の開発とケミカルリサイクルへの展開

（東大院工）野崎京子
Development of catalytic resin-degradation reactions and their application to chemical recycling (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) Kyoko Nozaki

Conventionally, organic-polymer materials were synthesized from fossil resources and were intended to be discarded after use, namely, the one-way use. On the other hand, these wastes can be considered as attractive carbon resources. Accordingly, research aimed at reusing polymer materials is actively conducted globally. In this lecture, the author will present the current status of their “Resin Degradation Project” since 2021, focusing on catalyst development for the thermosetting-resin recycling[1]. Tricks to facilitate decomposition of olefin-based polymers[2] and synthesis of CO_2-based polymers[3] will be also briefly presented to initiate discussions on their potential application in society.
Keywords : Resin; Degradation; Catalyst; Chemical Recycling

従来、有機高分子材料は化石資源を原料として合成され、使用後は廃棄されるという一方向の使用が前提であった。しかし、これらの廃棄物は魅力的な炭素資源ととらえることができる。このため、高分子材料の再利用を目指した研究が国内外で活発に行われている。本講演では、演者らが 2021 年より「樹脂分解プロジェクト」で取り組んでいる、熱硬化性樹脂のリサイクルに向けた触媒開発について現状を報告する [1]。併せてオレフィン系材料分解のための工夫 [2]、二酸化炭素を原料とする高分子 [3] についても簡単に紹介し、社会実装の可能性について議論するための話題提供としたい。

1) (a) Y. Liao, K. Takahashi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc. in press*. 10.1021/jacs.3c09061. (b) T. Iwasaki, K. Tsuge, N. Naito, K. Nozaki, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3279.
2) (a) G. Yonezaki, F. Seidel, K. Takahashi, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 545–549. (b) S. Tang, F. W. Seidel, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26506–26510.
3) (a) M. Hill, S. Tang, K. Masada, Y. Hirooka, K. Nozaki, *Macromolecules* **2022**, *55*, 3311–3316. (b) S. Tang, Y. Zhao, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17953–17957. (c) R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 325–331.

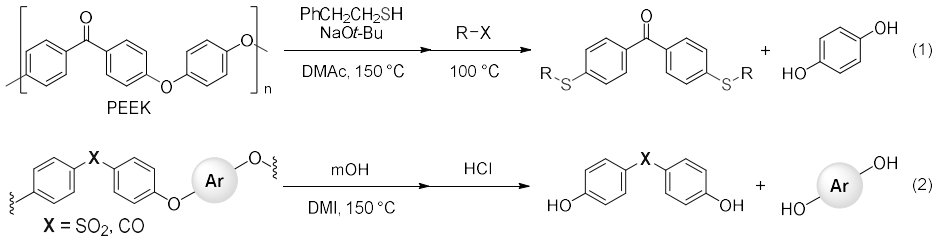
© The Chemical Society of Japan

スーパーエンジニアリングプラスチックのケミカルリサイクルを拓く解重合法の開発

（産総研 IRC3）○南　安規 [1,2,3]
Depolymerization of super engineering plastics toward chemical recycling ([1]*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry (IRC3), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*, [2]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST),* [3]*U. of Tsukuba*) ○Yasunori Minami[1,2]

Super engineering plastics show high thermal stability and mechanical strength as well as chemical resistance. On the other hand, chemical recycling for these plastics has not been developed due to their stability. In this lecture, I report our recent development of the depolymerization of super engineering plastics toward the chemical recycling. One is that the depolymerization of polyetheretherketone (PEEK) with organo thiolates to form dithiofunctionalized benzophenone and hydroquinones. The products were applicable to the synthesis of various polymers. Second is the depolymerization of various super engineering plastics such as polysulfone (PSU), polyethersulfone (PESU), and PEEK by alkali hydroxides to form corresponding bisphenols.
Keywords : Chemical Recycling; Depolymerization; Phenol; Plastic; Sulfur

スーパーエンジニアリングプラスチックスは、高い熱安定性と機械的強度、耐薬品性を示す。一方、その安定性からケミカルリサイクルの研究がほとんど進んでいないのが現状である。本講演では、ケミカルリサイクルに向けたスーパーエンプラの解重合法の開発について報告する。一つは、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）を有機チオレートで解重合し、ジチオ官能化ベンゾフェノンやハイドロキノンを生成する方法である（式１）[1)]。この生成物は様々なポリマーの合成に応用可能であった。第二は、アルカリ水酸化物による各種スーパーエンジニアリングプラスチックの解重合で、対応するビスフェノール類を形成する（式２）[2,3)]。



1) Y. Minami, N. Matsuyama, Y. Takeichi, R. Watanabe, S. Mathew, Y. Nakajima, Y. *Commun. Chem.* **2023**, *6*, 14.
2) Y. Minami, Y. Inagaki, T. Tsuyuki, K. Sato, Y. Nakajima, *JACS Au* **2023**, *3*, 2323–2332.
3) Y. Minami, R. Honobe, Y. Inagaki, K. Sato, M. Yoshida, *Polymer J.* DOI: 10.1038/s41428-023-00870-w.

© The Chemical Society of Japan

物理劣化・物理再生理論により構築される新たなプラスチック資源循環

（福岡大研究推進部）八尾　滋
Advanced Plastic Resource Circulation Based on the Physical Degradation and Physical Regeneration Theory (*Central Research Institute Fukuoka University*) Shigeru Yao

In Japan, the recycling ratio of plastics is about 85%. However, about 70% of the recycled plastics are used for energy recovery, about 5% for chemical recycling, and about 25% for mechanical recycling.

Our laboratory is engaged in the research and development of the advanced repelletizing process based on the "Physical Degradation/Physical Regeneration Theory" and its fundamental meso-region internal structure analysis method. In the pelletizing system, we have devised a new device element called a “Molten Resin Reservoir : MRR”, and are investigating a very effective mechanism for improving the physical properties of the material derived from this element. In meso-area internal structure analysis, we are proposing new analysis methods using SAXS and AFM.

Keywords : Plastic mechanical recycle, Physical degradation, Physical regeneration, Meso-scale inner structure

2022 年に施行された「プラスチック資源循環促進法」では、設計・製造段階から販売・提供段階、そして排出・回収・リサイクル段階において、事業者や自治体などが実施すべき行動指針が示されている。この中のリサイクルに関して福岡大学は高度物性再生プロセス構築に関して、Fig.1 に示す「物理劣化・物理再生理論」を基盤として、各大学・研究機関ならびに企業とともに基礎ならびに応用の研究開発を行っている。その結果、①プラスチックは過度なせん断履歴を受けることで力学特性、特に伸びや靭性が大きく低下する物理劣化が生じること、②一方で動的変形などを与えることで物性が再生できること、③各々の力学特性の変化に応じて生じている、メソ領域のラメラ積層構造の変異が種々の手法で解析できること、④力学特性の変化は、系中の絡み合いの数ならびにそれによるタイ分子数が変化したためであると考えられること、などを示す成果が得られている。さらに、実用的なマテリアルリサイクルプロセスとして、樹脂

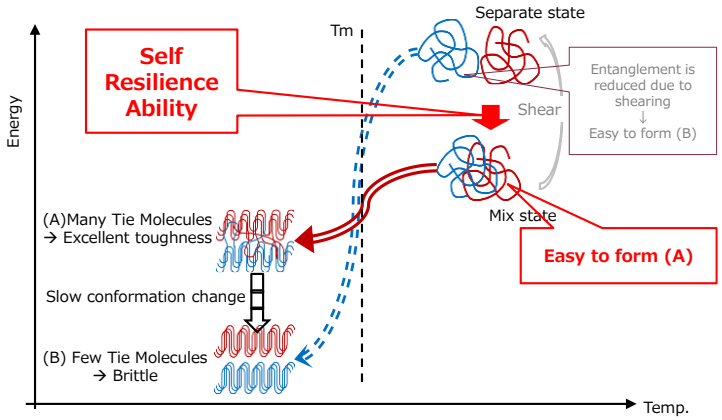


Fig.1 Diagram of Physical Degradation and Physical Regeneration Theory

© The Chemical Society of Japan

溜まり部（Molten Resin Reservoir : MRR）を設けた押出機を考案し、その性能や拡張の研究も行っている。この課題に関しては、実生産機レベルを目指したスケールアップ研究を実施し、2022 年度末に吐出量が 300kg/hour の MRR が設置された 70mm φ の実証試験機を作製し、現在性能評価・運転条件検討を行っている。

また「物理劣化・物理再生理論」は、成形品の物性がせん断履歴に大きく依存することを示している。実際にゲート付近から採取した試験片の力学物性は、ゲートから離れた部位と比較すると著しく低下している。これは、ゲート付近がもっともせん断速度が大きく、ゲートから離れるに従って小さくなるためである。即ち射出成形品の物性は部位依存性を持つ不均質なものであり、さらにゲート付近の部位のリサイクル性も大きく低下する。この課題を解決するために、三光合成では新規な成形プロセスの開発研究を行っている。Fig.2 は成果の一例である。これまでの成形で得られた試料②はバージン品①よりも物性が低下していることが分かる。さらにリサイクルした試料③は、元の 1/5 までに物性低下していることが分かる。一方金型内でのせん断履歴を均質にする新たな成形手法で作製した試料④は、物性が①とほぼ同じで維持されており、またリサイクルを行っても⑤に示すように物性低下が全くないことが分かる。この結果は、せん断履歴を均質化するという工夫を行うことで、初期物性においても力学特性が非常に均質に高くなるだけでなく、リサイクル時にも物性が維持されており、高度な再利用が効率的に可能になることが示されている。

プラスチックの資源循環を、社会負担やコスト課題なども考慮して、効率的・効果的に実施するためには、製品製作段階からの環境配慮設計を行うことが重要である。現状環境配慮設計としては一般的には、易解体やモノマテリアル化などが想定されているが、物性の高度化による薄肉化・軽量化、高耐久性付与による長寿命化、さらにリサイクル時の物性維持など、高分子物性の根本にかかわる取り組みが不可欠である。今回示したように、「物理劣化・物理再生理論」は、プラスチックの成形からリサイクルまでの成形プロセスと物性に関する関連性を網羅的に示しているものであり、この理論を展開することで、成形時の環境配慮設計から高度リサイクルまで、一貫したプラスチック資源循環を構築することが可能となる。

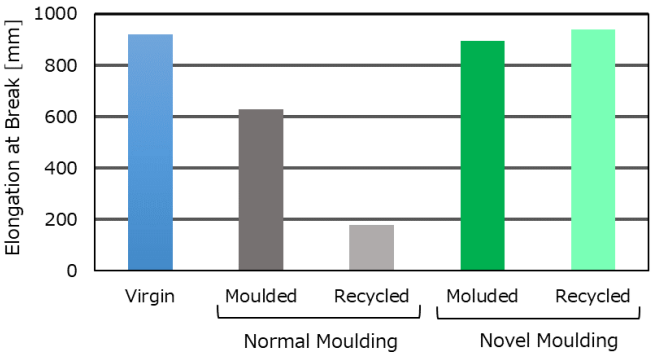


Fig.2 Molding method dependence of Elongation at break

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構(NEDO) の委託業務(JPNP20012)の結果得られたものです。

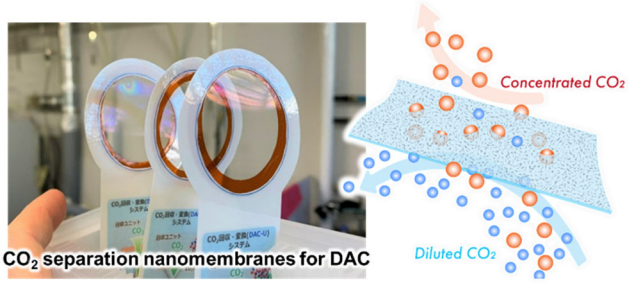
© The Chemical Society of Japan

自立分離膜を用いた大気からの直接的 CO_2 回収

（九大 WPI-I2CNER[1]・九大 K-NETs[2]）藤川 茂紀[1,2]
Direct Air Capture by free-standing nanomembranes ([1]*International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University*, [2]*Reseach Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University*) ○Shigenori Fujikawa[1,2]

CO_2 capture directly from the atmosphere, known as Direct Air Capture (DAC), is essential to achieving carbon neutrality. CO_2 capture by membranes is inherently superior to other technologies because there are no site limitations. However, conventional membranes have low permeability and their application to DAC has been considered impossible. To change this common perception, we fabricated a nanomembrane with a thickness of 34 nm and free-standing properties using a crosslinked polydimethylsiloxane material, and achieved an overwhelmingly high CO_2 permeability, several tens of times higher than the world's highest value.[1] Further membrane thinning with the thickness of the membrane to 17 nm was succeeded and its CO_2 permeability has reached about 50,000 GPU.[2] In such an ultra-thin membrane, the sorption behavior of gas molecules on the membrane surface becomes the rate-limiting step. In other words, the surface molecular design of the separation membrane is extremely important to improve the membrane performance. We have achieved high CO_2/N_2 selectivity by modifying the membrane surface in various ways.
Keywords : CO_2 capture, Direct Air Capture, DAC, free-standing nanomembrane

大気からの直接的 CO_2（Direct Air Capture, DAC)は、カーボンニュートラル実現に必須である。設置場所に制限のない膜分離での CO_2 回収は、DAC 用途として他技術に比べて優位である。しかしながら、従来の CO_2 分離膜はその透過量が極めて少ないため、DAC への適用は不可能と考えられてきた。これに対し我々は、架橋性ポリシロキサン材料を用いて、厚みが 34nm で自立性をもつナノ膜の作製し、従来の CO_2 透過度世界最高値の数十倍という、圧倒的に高い CO_2 透過度を実現した。[1)] さらなる薄膜化（膜厚:約 17nm）を進め、約 50,000GPU という極めて高い CO_2 透過度を実現した。[2)] またこのような超薄膜化された分離膜では、分離膜表面での気体分子の収着挙動が律速段階になる。すなわち分離膜の表面分子設計が分離膜性能向上に極めて重要となる。我々は様々な分離膜表面の修飾を行い、高い CO_2/N_2 選択性を実現した。



1) S. Fujikawa, M. Ariyoshi, R. Selyanchyn, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **2019**,48, 1351.
2) M. Ariyoshi, S. Fujikawa, and T. Kunitake, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 51, 61189.

© The Chemical Society of Japan

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―コロイド・界面化学ディビジョン―

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-4am] アジア国際シンポジウム―コロイド・界面化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：小倉 卓、村上 良、藤井 秀司、飯山 拓

9:00 ~ 9:05
開会挨拶

英語 Keynote Lecture
9:05 ~ 9:40
[A1422-4am-01]
Particle Adhesion on Thin Liquid Layer

○Sanghyuk Wooh[1] (1. Chung-Ang University)

英語 Invited Lecture
9:40 ~ 10:00
[A1422-4am-02]
Solution and Foam Properties of Homogeneous Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactants with Multi-Branched Chains

○Shiho Yada[1] (1. Tokyo University of Science)

英語 Invited Lecture
10:00 ~ 10:20
[A1422-4am-03]
Lipid Based Artificial Multicellular Systems for Compartmentalized and Stimuli-Responsive Drug Delivery

○Richard James Archer[1], Tsuyoshi Inaba[1], Shin-Ichiro M. Nomura[1] (1. Tohoku University)

10:20 ~ 10:25
休憩

英語 Invited Lecture
10:25 ~ 10:45
[A1422-4am-04]
Colloidal interaction-mediated wrapping of zeolite crystals with graphene oxide sheets

○大塚 隼人[1]、久保 圭[1]、金子 克美[1] (1. 信州大学)

英語 Invited Lecture
10:45 ~ 11:05
[A1422-4am-05]
The influence of electrostatic and hydrodynamic interactions on gelation of colloidal particles

○Joeri Opdam[1], Michio Tateno[1], Hajime Tanaka[1,2] (1. Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 2. Department of Fundamental Engineering, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

英語 Keynote Lecture
11:05 ~ 11:40
[A1422-4am-06]
Clathrate hydrates: A cool way to store carbon dioxide permanently

© 2024 公益社団法人日本化学会

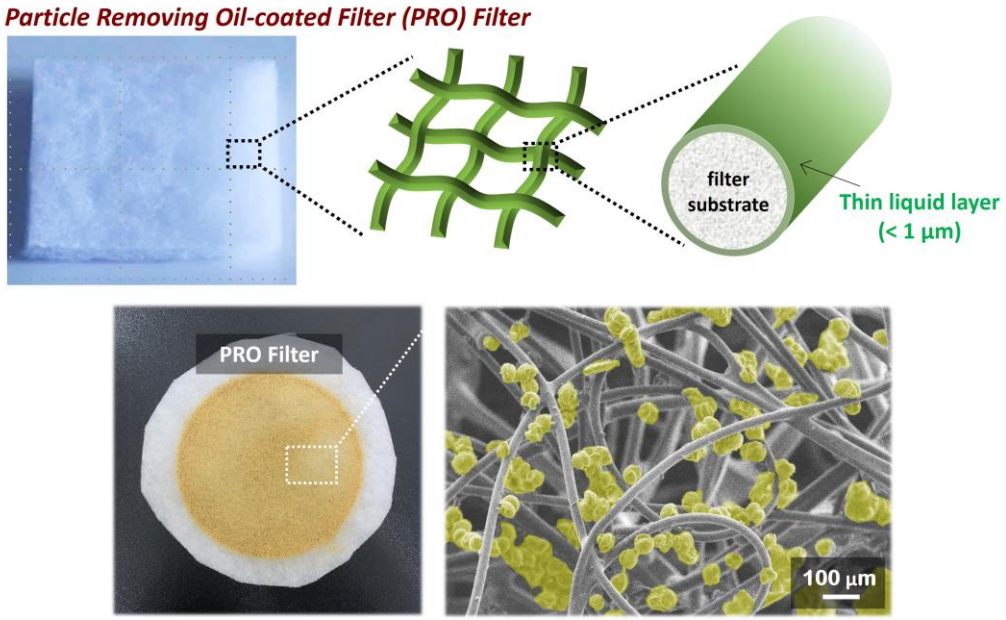
○Praveen Linga[1] (1. National University of Singapore)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Particle Adhesion on Thin Liquid Layer

(*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University*) ○Sanghyuk Wooh
Keywords: Adhesion; Air Filter; Capillary Force; Surface Modification; Thin Liquid Film

Dry dust filters with small pores have been worldwide used to clean air and now are everywhere in our daily life. Dust, also called particulate matter (PM), are captured at the pore of the filters, therefore smaller pores result in higher PM capturing efficiency. However, air becomes more difficult to pass through the filter as the pores get smaller, which decreases the air permeability and increases the air pressure drop across the filter. This dilemma, caused by the low adhesion of solid PMs to the dry solid surface of the filters, has been one of the most important issue to be overcome on dry dust filter for several decades. Here, inspired by human nose filtering system with thin mucus coated nasal hairs, we create a dry dust filter having a thin non-volatile liquid layer at the surface of the pores. The strong adhesion of PM on liquid thin film improves the PM capturing efficiency without affecting the air permeability of the filter. The liquid thin film coated filter particularly exhibits outstanding dust filtering capability at fast speed filtering system with no re-dispersion of captured PMs. In addition, the suppressed PMs re-dispersion allows a new bi-directional dust filtering. The Particle Removing Oil-coated Filter (PRO) filter proposes a new paradigm of dust filtering and opens a new door for fast and efficient air cleaning.



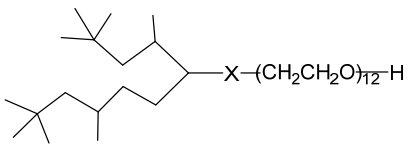
© The Chemical Society of Japan

Solution and Foam Properties of Homogeneous Polyoxyethylene-Type Nonionic Surfactants with Multi-Branched Chains

(*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Shiho Yada

Keywords: Multi-branched chain; Polyoxyethylene-type surfactant; Aggregation; Foam; Small-angle neutron scattering

1. Introduction Double-chain surfactants, comprising two hydrophobic groups and one hydrophilic group, have been known to exhibit some interesting properties, such as low surface tension, excellent wetting ability, and formation of vesicles in dilute aqueous solutions. Surfactants containing branched alkyl chains also exhibit low Krafft temperature, low surface tension, excellent penetration, and high salt resistance. Herein, we are focusing on branched double-chains-containing surfactants, which are expected to possess properties of both the double-chain and branched chain-containing compounds. In this presentation, I would like to introduce two homogeneous polyoxyethylene (EO) alkyl ether and ester-type nonionic surfactants with multi-branched double chains: bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$ and bC$_7$-bC$_9$COOEO$_{12}$, where bC$_7$ and bC$_9$ represent branched chains with total carbon numbers of 7 and 9, respectively, while EO$_{12}$ represents dodecaoxyethylene (Fig. 1). Their solution and foam properties were investigated and compared to those of homogeneous EO alkyl ether and ester-type nonionic surfactants with symmetric and asymmetric linear double chains (C$_8$-C$_8$X and C$_6$-C$_8$X; C$_6$ and C$_8$ represent linear hexyl and octyl chains, respectively; X represents EO$_{12}$ in dodecaoxyethylene ether and COOEO$_{12}$ in dodecaoxyethylene ester) as well as a conventional surfactant with a linear single chain (C$_{18}$EO$_{12}$). The effects of structures of the branched and linear alkyl chains, number of alkyl chains, and structure of the ether or ester group between the alkyl and EO chains on the solution and foam properties were also investigated.



bC$_7$-bC$_9$COOEO$_{12}$(X = COO)
bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$(X = CH$_2$O)

Fig. 1 Structures of homogeneous EO-type nonionic surfactant.

2. Experiment Their solution properties were investigated through cloud point, surface tension, and small-angle X-ray scattering measurements installed at the BL40B2 beamline of the SPring-8 facility. These foam properties were measured by small-angle neutron scattering (SANS) using an i-MATERIA installed on the BL20 beamline at the MLF of the J-PARC in combination with other techniques.

3. Results and Discussion

3. 1. Solution properties[1)] The surface tension at the critical micelle concentration (CMC) of homogeneous EO-type nonionic surfactants decreased in the order of linear single chain (38.2 mN m^{-1}) > linear double chain (30.4–32.5 mN m^{-1}) > multi-branched double chain (27.9–28.8 mN m^{-1}) (Fig. 2). An increase in the ratio of methyl groups to the total carbon number of the hydrophobic group reduced the surface tension. The effectiveness of the adsorption and

© The Chemical Society of Japan

micellization process (CMC/C_{20}) ratio increased in the order of linear single chain < linear double chain < multi-branched double chain. In particular, the CMC/C_{20} ratio of the multi-branched double-chain-type surfactants (bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$ and bC$_7$-bC$_9$COOEO$_{12}$) was considerably higher than that of the linear single-chain and double-chain ones: this indicates that the former easily adsorbed at the air/water interface. These results suggest that the adsorption ability at the air/water interface for multi-branched double-chain surfactants was higher than that of the linear counterparts. In the temperature vs. concentration phase diagram (Fig. 2), the regions of lamellar liquid crystals were extensive because of the small interfacial curvature induced by the steric hindrance of the multi-branched chains.

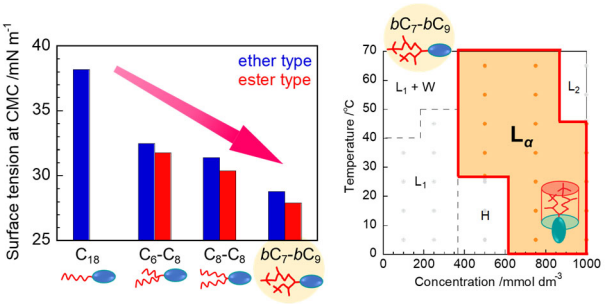


Fig. 2 Surface tension at CMC and temperature vs. concentration phase diagrams.

3. 2. Foam properties[2] SANS can provide insight into the microstructure of the surfactant-stabilized foam. We performed SANS experiments to assess the structures and stabilities of the homogeneous EO-type nonionic surfactants (bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$, C$_8$-C$_8$EO$_{12}$, and C$_{18}$EO$_{12}$)-stabilized foams, thereby revealing the existence of micelles in the films between bubbles containing the plateau border and determining the average radius of the bubble. The bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$ and C$_8$-C$_8$EO$_{12}$ surfactants with multi-branched chains and double-chains increased the foam stability compared to C$_{18}$EO$_{12}$. The films between bubbles contained micelles similar to those found in the bulk solution. For bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$ and C$_8$-C$_8$EO$_{12}$, the average radius of the bubbles immediately after foaming was of the order hundreds of μm, and finally, these radii became large to the order of thousands of μm. On the other hand, in the case of the C$_{18}$EO$_{12}$, the radii rapidly increased after foaming and the bubbles collapsed (Fig. 3). The bC$_7$-bC$_9$EO$_{12}$ and C$_8$-C$_8$EO$_{12}$ exhibited fast adsorption rates, high interfacial elasticity, and unlike linear C$_{18}$EO$_{12}$, formed rod-like micelles in the foam film. These anisotropic aggregates with their high interfacial activity were found to stabilize the foam considerably. Thus, this study presents a first-time account in terms of using SANS to probe the structure of foams stabilized by homogeneous EO-type nonionic surfactants. The information on the structure and stability of these foams is expected to be useful in food, cosmetics, and other industries.

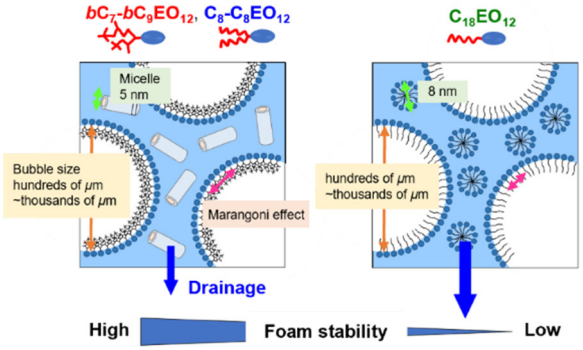


Fig. 3 Microstructure of the surfactant-stabilized foam.

References 1) S. Yada, et al., *Colloids Surf. A* **2022**, *648*, 129247. 2) S. Yada, et al., *Langmuir* **2023**, 39(43) 15355–15361.

© The Chemical Society of Japan

Multicellular lipid compartments for efficient and scalable micro-compartmentalization with stimuli-responsive release.

Richard Archer,[1] *Tsuyoshi Inaba,*[1] *Shin-Ichiro Nomura.*[1]

[1]*Graduate School of Engineering, Department of Robotics, Tohoku University*

Keywords: Self-assembly; Micro-compartmentalization; Lipids; Controlled release, HIPE.

Multicellular Lipid Compartments (MCLCs) are lipid stabilized High Internal Phase Emulsions (HIPE), which show remarkable encapsulation efficiencies, with dispersed phase concentrations far exceeding the continuous phase (Fig 1a). MCLCs have typical internal phase contents of over 88% leading to tight packed droplets delineated by lipid rich membranes, leading to their "cellular-like" morphologies (Fig 1b).[1,2] "Cellular" micro-compartment sizes are typically between 50 to 500 µm depending on formation conditions. The synthesis process easily achieves milliliter scales within minutes and is highly scalable. The MCLC can be simply pipetted into an external water phase to create a double emulsion. Due to MCLCs semi-solid-like properties, 3D printing of vast arrays of micro-compartments within external aqueous media has been demonstrated (Fig. 1c). MCLC systems are extremely stable with months-long observations showing no loss of structure or unwanted release of internal contents. A proposed application for this system is in transdermal drug delivery by creation of portable and appliable MCLC patches by gelling the external aqueous phase. Using membrane solubilization techniques to release the contents, we show the unique morphology can confer advantages in control of the release rate. We also show the controlled release of the internal contents by environmental triggers which could lead to environmentally dependent delivery of encapsulated compounds (Fig. 1d).

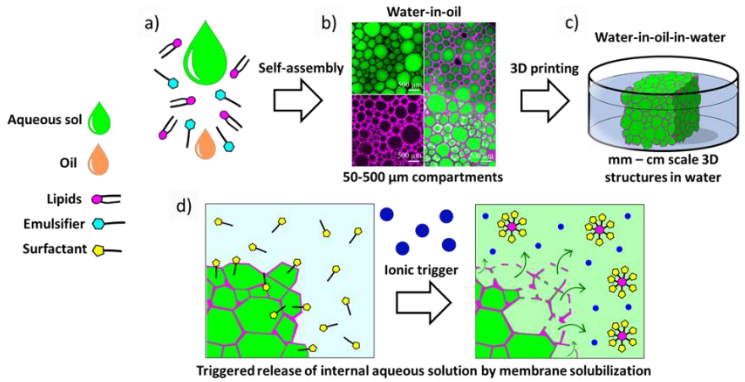


Fig.1 Schematic of MCLC system showing (a) Initial components for self-assembly (b) confocal micrograph of formed MCLC with aqueous phase (green), oil phase (pink) and combined image, (c) 3D MCLC in external aqueous phase (d) Salt triggered membrane solubilization to release internal contents.

(1) Nomura, S. M.; Shimizu, R.; Archer, R. J.; Hayase, G.; Toyota, T.; Mayne, R.; Adamatzky, A.. *ChemSystemsChem* **2022**, *4* (5), (2) Archer, R. J.; Hamada, S.; Shimizu, R.; Nomura, S.-I. M. *Langmuir* **2023**, *39* (14), 4863–4871.

© The Chemical Society of Japan

Colloidal interaction-mediated wrapping of zeolite crystals with graphene oxide sheets

([1]*Research Initiative for Supra-Materials: RISM, Shinshu University*, [2]*Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Hayato Otsuka,[1] Kei Kubo,[1] Daisuke Saeki,[1,2] Katsumi Kaneko[1]

Keywords: Graphene oxide; zeolite; wrapping; salting out; colloidal stability

Wrapping of inorganic and organic solids is an approach to modify the colloidal properties of the solids. Graphene oxide (GO)/graphene-wrapping imparts high dispersibility or electrical conductivity to the solids and has application potentials for batteries and supercapacitors. GO spontaneously wraps positively charged particles due to the Coulombic interaction with negatively charged GOs. Wrapping of negatively charged particles is not that easy way and salting out enables to wrap the negatively charged particles with GO. Control of the surface properties of GO also is important for better wrapping because the properties of GO changes with time in colloidal states.[1] In this study, we examined wrapping of negatively charged zeolite crystals with GO by addition of ammonium chloride (NH_4Cl) with an aid of colloid chemistry.

We prepared GO dispersions via improved Hummers' method from Madagascar graphite. MFI zeolite crystals dispersed in water were mixed with GO dispersion under the different concentrations of NH_4Cl solution. The mixture was shaken vigorously and then left under the dark to obtain GO wrapped MFI zeolite crystals (GO-MFI).

The formation of GO-MFI flocculation depends on the concentration of NH_4Cl. MFI zeolite crystals and GOs separate below 0.01 mol dm^{-3}, above which GO-MFI flocculation is formed at the bottom. The negative zeta potential of MFI zeolite and GO particles increases with increasing the concentration and GO wraps MFI zeolites, when the zeta potential is low enough. The wrapping process is divided into three stages depending on the concentration (Fig. 1). MFI zeolite and GO particles are separately disperse in the low concentration region and GO partially wraps MFI zeolites in the middle. Wrapping completes and some GO sheets bridge GO−MFI particles in the high concentration range. GO wrapping improves the colloidal stability of zeolite and the GO−MFI are stable in aqueous solution for more than two weeks.

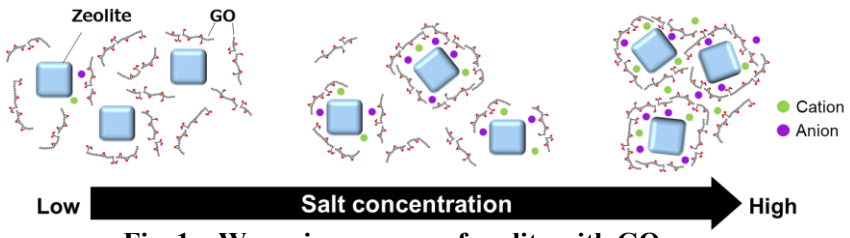


Fig. 1 Wrapping process of zeolite with GO.

1) H. Otsuka, K. Kaneko, *et. al.*, *Nat. Commun.* in third revision.

© The Chemical Society of Japan

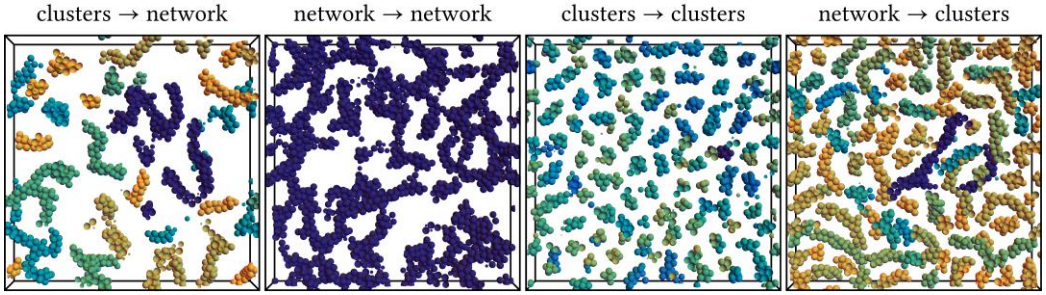
The influence of electrostatic and hydrodynamic interactions on gelation of colloidal particles

([1]*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo*, [2]*Department of Fundamental Engineering, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Joeri Opdam,[1] Michio Tateno,[1] Hajime Tanaka[1,2]

Keywords: Charged colloids; Gelation; Cluster phase; Hydrodynamic interactions; Fluid particle dynamics simulations

Colloids with short-range attractive interactions can form gels as a result of dynamically arrested phase separation. Such gels are soft solid materials consisting of a colloidal network and an intertwined solvent. Due to their interesting transport and mechanical properties, colloidal gels have many applications in products such as foods, cosmetics and drug delivery. Generally, colloids in such systems exhibit long-range repulsive electrostatic interactions in addition to the short-range attraction. The combination of these competing interactions strongly influences the gelation process[1]. For example, previous studies have shown that gelation can occur by the percolation of equilibrium clusters[2] that have a preferred cluster size due to the relatively large increase in the number of repulsive interactions upon increasing cluster size.

In this talk, the structure evolution of charged colloidal systems that do not exhibit an equilibrium cluster phase is discussed. Systematic computer simulations were performed for different concentrations and interaction potentials. At early stages the aggregation of particles either results in compact clusters or in a percolating network with thin branches. In both cases, the final structure can be either a cluster phase or a gel phase depending on the simulation parameters. The final structures, and thus the mechanical and transport properties, can be remarkably different depending on the simulation parameters and the structure evolution pathway, as seen in the figure below which shows slices of representative obtained structures. Finally, we briefly discuss the influence of hydrodynamic interactions on the structure evolution. Accounting for hydrodynamic interactions is computationally demanding and investigating their role in gelation processes is important to guide future simulation studies.



1) A. I. Campbell, V. J. Anderson, J. S. van Duijneveldt, and P. Bartlett, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 208301.
2) J. Ruiz-Franco and E. Zaccarelli, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2021**, *12*, 51.

© The Chemical Society of Japan

Clathrate hydrates: A cool way to store carbon dioxide permanently.

([1]*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, College of Design and Engineering, National University of Singapore, Singapore*) ○Praveen Linga[1]

Keywords: *Gas Hydrates*; Clathrate Hydrates; CO_2 Sequestration, CCS, Ocean Sequestration

Climate change is known to be dominantly caused by the increased concentration of greenhouse gases in the atmosphere, in particular carbon dioxide (CO_2). The clathrate hydrate process has been demonstrated over the years as promising technology for innovative applications like natural gas storage, carbon dioxide capture, seawater desalination, cold energy storage etc. CO_2 hydrate, a solid compound made of molecular CO_2 enclathrated in crystalline lattices formed by water molecules, is an attractive option to capture and for long-term CO_2 sequestration. Methane (CH_4) hydrates in oceanic sediments have been stable for millions of years. As a natural analog, is it possible to store CO_2 in the form of hydrates in oceanic sediments forever? In this presentation, the state of the art on clathrate hydrate technology pertaining to carbon capture and storage will be discussed in detail. Furthermore, future research and development opportunities and pathways for commercialization will be discussed.

© The Chemical Society of Japan

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―光化学ディビジョン―

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1422(14号館 [2階] 1422)

[A1422-4pm] アジア国際シンポジウム―光化学ディビジョン―

座長、シンポジウム関係者：阿部 二朗、今吉 亜由美、重光 孟、小林 洋一、森 直、池田 浩、中嶋 琢也、長谷川 真士、堀内 新之介、廣瀬 崇至

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

英語 Keynote Lecture

13:05 ~ 13:40

[A1422-4pm-01]

Coordination Assembly of Photofunctional Lanthanide-Organic Architectures

○Qing-Fu Sun[1] (1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter)

英語 Invited Lecture

13:40 ~ 14:00

[A1422-4pm-02]

キラルな多核錯体を用いた円偏光発光材料の開発

○小野 利和[1] (1. 九州大学)

英語 Invited Lecture

14:00 ~ 14:20

[A1422-4pm-03]

アザ[n]ヘリセン（n=9-19）の合成とそのキラル光学特性および電気化学特性の系統的研究

○田中 隆行[1]、松尾 悠佑[1]、権 正行[1]、田中 一生[1]、関 修平[1] (1. 京都大学)

英語 Keynote Lecture

14:20 ~ 14:55

[A1422-4pm-04]

Helical Synthetic Nanographene with Atomic Precision

○Jiaobing Wang[1] (1. Sun Yat-Sen University)

英語 Invited Lecture

14:55 ~ 15:15

[A1422-4pm-05]

大きな非対称性因子を示す円偏光発光性分子の振電解析と設計戦略

○石割 文崇[1,2] (1. 大阪大学大学院、2. JSTさきがけ)

英語 Invited Lecture

15:15 ~ 15:35

[A1422-4pm-06]

量子化学計算を用いた無輻射失活過程の解析：光電子移動触媒を用いたラジカル反応への応用

○原渕 祐[1,2] (1. WPI-ICReDD、2. JST-ERATO)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

Coordination Assembly of Photofunctional Lanthanide-Organic Architectures

Metallosupramolecular architectures have a wide range of application prospects in recognition and sensing, biomimetic catalysis, and drug delivery. We have introduced rare earth metal ions, which bear excellent optoelectromagnetic and catalytic properties, into the structural design of coordination supramolecular systems. The lanthanide supramolecular edifices overcome the problem that many metals in coordination supramolecular systems are only used as connecting nodes and lack their own functionality. We have developed precise assembly and luminescence control strategies for rare earth coordination supramolecules, and further promoted their applications in optical sensing, up-conversion luminescence, extraction, and multimodal biological imaging based on the synergistic effect of inorganic and organic components.

© The Chemical Society of Japan

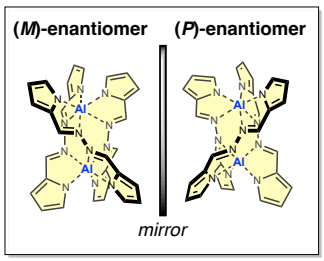
Achieving Circularly Polarized Luminescent Materials Based on Chiral Multinuclear Complexes

([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University*) ○Toshikazu Ono,[1,2]

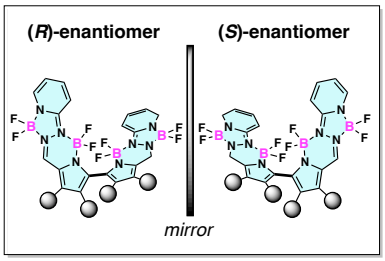
Keywords: *Boron Complexes*; *Aluminum Complexes*; *Axial Chirality*; *Helical Chirality*; *Circularly Polarized Luminescence*

Materials that exhibit strong fluorescence in both solution and solid states, particularly those showing two types of left- and right-handed circularly polarized luminescence (CPL), have recently garnered significant interest. Notably, metal complexes are at the forefront of CPL materials due to their ability to form various chiral structures based on ligand and metal ion coordination. However, the propensity to form complexes often compromises their stability, leading to potential racemization and reduced CPL activity. Therefore, metal complexes that maintain chiral stability while exhibiting strong luminescence are the subject of intense modern research.

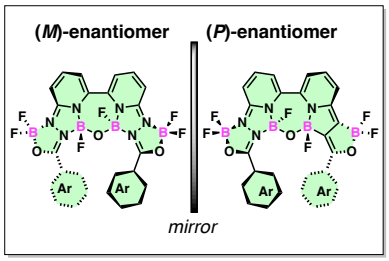
In this context, our study advances the development of functional dyes derived from multinuclear complexes of typical elements, highlighting their chiroptical properties. Specifically, we have focues on synthesizing dinuclear triple-helical complexes,[1-3] tetranuclear complexes,[4,5] and helicene-like complexes[6] featuring elements such as aluminum and boron. Our research demonstrates that these complexes' enantiomers, or mirror-image counterparts, serve as dyes that display both circular dichroism (CD) and CPL activity. This presentation will delve into the synthesis processes of these complexes and share detailed insights into their synthesis techniques and chiral luminescent properties.



T. Ono et al.,
Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, *60*, 2614.



T. Ono et al.,
Angew. Chem. Int. Ed. **2022**, 61, e202204358.



T. Ono et al.,
in preparation

1) T. Ono and K. Ishihama et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2614. 2) K. Ueno and T. Ono et al., *submitted.* 3) Y. Konishi and T. Ono et al., *in preparation.* 3) L. Cui, H. Shinjo and T. Ono et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204358. 4) L. Cui and T. Ono et al., *J. Mater. Chem. C.* **2023**, *11*, 2574-2581. 5) L. Cui, R. Furuta and T. Ono et al., *submitted.*

© The Chemical Society of Japan

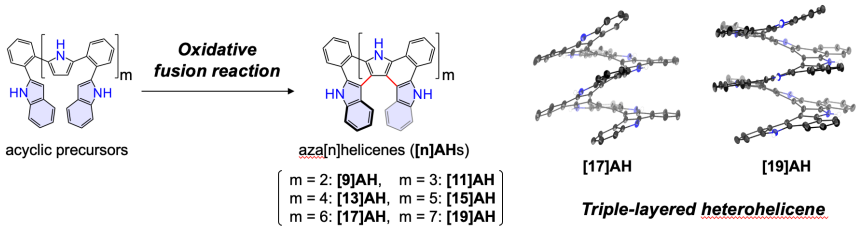
Synthesis of aza[n]helicenes (n = 9-19) and systematic studies on their (chir)optical and electrochemical properties"

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takayuki Tanaka[1], Yusuke Matsuo[1], Masayuki Gon[1], Kazuo Tanaka[1], Shu Seki[1]

Keywords: Heterohelicene; Oxidative Fusion Reaction; Aromaticity; Hydrogen Bonding; Circularly Polarized Luminescence

Heterohelicenes, in which heteroatoms are embedded into the helicene backbones, have attracted attention because of their excellent luminescence and redox properties. Generally, heterohelicenes are more electron-rich compared with carbohelicenes, thus their HOMO energy levels are continuously destabilized with the π-extension. Therefore, it is difficult to synthesize long heterohelicenes with full conjugation, whereas several heterohelicenes with a double-layered structure have been synthesized; one example is diazatrioxa[13]helicene.[1)] Furthermore, a triple-layered structure was accomplished with oxa[n]helicene (n=17, 19) albeit with disrupted π-conjugation.[2)] To qualitatively evaluate the electronic properties of helicenes, however, it is necessary to systematically synthesize fully conjugated heterohelicenes of different lengths, and a new synthetic strategy toward longer heterohelicene would be indispensable.

We recently reported oxidative fusion reactions of *ortho*-phenylene-bridged oligopyrroles to afford various heterocirculenes and heterohelicenes.[3)] Notably, tetraaza[8]circulenes, with planar structures excluding any sterically encumbering substituents, are fairly soluble in THF and DMSO. This property arises from effective hydrogen-bonding interactions between the pyrrolic NH site and the H-bond accepting solvent molecule. Inspired by this molecular design principle, herein we report a synthetic challenge for longer azahelicenes with outer-pointing pyrrolic NH sites, and a series of benzannulated aza[n]helicenes up to n=19 were successfully obtained from the corresponding acyclic precursors.[4)] Comprehensive characterizations by NMR, UV/Vis and fluorescence spectroscopy, electrochemistry, as well as CD and CPL spectra of the enantiomers revealed the π-conjugation along the helix and between the layers.



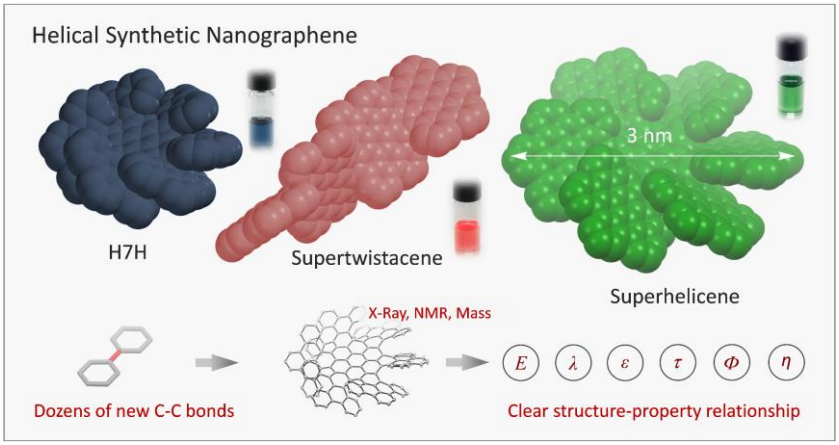
1) S. K. Pedersen, K. Eriksen, M. Pittelkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18419. 2) J. Nejedlý, I. G. Stará, I. Starý *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5839. 3) T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 602. 4) Y. Matsuo, M. Gon, K. Tanaka, S. Seki, T. Tanaka, *ChemRxiv*. DOI:10.26434/chemrxiv-2023-4z7z6.

© The Chemical Society of Japan

Helical Synthetic Nanographene with Atomic Precision

(*School of Chemistry, Sun Yat-Sen University*) ○Jiaobing Wang
Keywords: Nanographene; Helical; PAH; Chiroptical Properties; Conjugation

Atomically precise synthesis of novel 3D molecular nanographene (NG), comprising hundreds of conjugated carbon atoms and possessing excellent properties, is one of the most challenging research topics in modern synthetic chemistry. We create a new research line featured by a series of giant helical NGs such as superhelicene and supertwistacene,[1-6] which are prepared in a highly efficient manner via the cyclotrimerization of alkyne and the Scholl oxidation. These synthetic achievements set a series of new records, which include the biggest chiral NG ever synthesized in solution, the first helical graphene nanoribbon having a thermally stable configuration, the polycyclic aromatic hydrocarbon displaying the most prominent light absorption capability, and the chiral NG showing the strongest Cotton effect. These studies provide fundamental knowledge for understanding the structure-property relationship of synthetic NG at a new level of sophistication.



1) Y. Zhu, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4222. 2) Y. Zhu, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5511. 3) Y. Wang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16966. 4) S. Ma, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16887. 5) Y. Chen, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7796. 6) Y. Zhu, et al. *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 363.

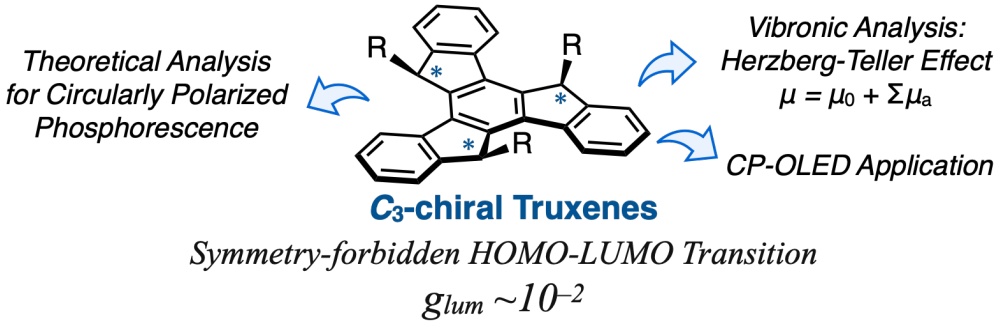
© The Chemical Society of Japan

Vibronic Analysis and Design Strategy for Circularly Polarized Luminescent Molecules with Large Dissymmetry Factors

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University,* [2]*JST-PRESTO*)
○Fumitaka Ishiwari[1,2]

Keywords: *Circularly Polarized Luminescence, Truxene, Vibronic Analysis, Herzberg–Teller Effect*

Recently, significant effort has been devoted to creating new molecules that show circularly polarized luminescence (CPL) and can be applicable to devices from both experimental and theoretical approaches. The g_{lum} value is approximately represented by $g_{lum} \propto (|\boldsymbol{m}|/|\boldsymbol{\mu}|)\cdot\cos\theta$, where θ is the angle between electric transition dipole moment $\boldsymbol{\mu}$ and magnetic transition dipole moment $\boldsymbol{m}$. Lanthanide complexes are representative examples that exhibit large g_{lum} values due to their small $|\boldsymbol{\mu}|$ values arising from the *symmetry-forbidden* nature of *f-f* transitions. Here we show a new design strategy to achieve a large g_{lum} for based on the *symmetry-forbidden* transition of π-conjugated molecules. This approach was successfully demonstrated by the fact that trivial *syn*-5,10,15-trisubstituted truxenes[1] exhibit excellent CPL of the order of 10^{-2}. We showed that the molecular vibration dramatically lowers the CPL property through Herzberg-Teller vibronic analysis[2] and variable-temperature CPL measurement. Furthermore, at low temperatures, *syn*-5,10,15-trimethyltruxene exhibits long-lifetime and strong phosphorescent CPL, which can be analyzed by calculating transition dipole moments using molecular orbitals in the triplet excited state. Finally, a conformationally rigid double-decker-type truxene with robust CPL properties at high temperatures was applied as an emitter of electroluminescence device exhibiting circularly polarized electroluminescence with high *g* value. This study provides not only a new design strategy to achieve high *g* values, but also insights into the gap between experimental and theoretical CPL properties, as well as phosphorescent CPL property of molecules.



1) A. M. Echavarren, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2879. 2) F. Santoro, *et. al.*, *J. Comput. Chem.* **2023,** *44*, 626.

© The Chemical Society of Japan

量子化学計算を用いた無輻射失活過程の解析：光電子移動触媒を用いたラジカル反応への応用

（北大 WPI-ICReDD[1]・JST-ERATO[2]）○原渕 祐[1,2]

Analysis of non-radiative decay pathways using quantum chemical calculations: Application to photoredox-catalyzed radical reaction ([1]WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., [2]JST-ERATO)

○Yu Harabuchi[1,2]

The Photoresponse of molecules is understood by four processes, i.e. internal conversion, intersystem crossing, fluorescence, and phosphorescence. In the mechanistic analysis of photoreactions based on quantum chemical calculations, it is important to obtain the conical intersection (CI) and seam of crossing (SX) regions because non-radiative decays efficiently occur via these regions. We proposed systematic search methods for CI and SX geometries and analyzed various types of photofunctional molecules. Explorations of non-radiative decay paths were effective in the mechanistic analyses of molecular fluorescence, ultrafast decay processes of molecules, and photoreactions of metal complexes where both singlet and triplet states contribute. Recently, we investigated the mechanism of Knowles's light-promoted catalytic intramolecular hydroamination using systematic reaction path exploration. The obtained reaction path network includes reaction paths via transition states and non-radiative decay paths through SXs between different electronic states. It was shown that the bond formation/cleavage competes with single electron transfer (SET) between the catalyst and substrate. The energetically favorable SET path was determined by introducing a practical computational model representing SET as non-adiabatic transitions via SXs between the substrate's potential energy surfaces for different charge states adjusted based on the catalyst's redox potential. Calculations showed that the reduction and proton shuttle process proceeded concertedly. Also, the relative importance of SET paths varies depending on the catalyst's redox potential, affecting the yield.

Keywords : Quantum chemical calculations; Reaction path network; Reaction path search; Conical intersection; Seam of crossing

光反応では、励起した分子は、内部転換過程、項間交差過程、蛍光過程、りん光過程により基底状態へと失活する。一般に内部転換及び項間交差過程はポテンシャル交差（円錐交差および交差シーム）領域を通じて効率的に起こるため、光反応の理論解析では、ポテンシャル交差構造を求めることが重要である（**図 1**）。しかし、これらの構造は基底状態の分子の安定構造とは異なる場合が多く、その推定は容易ではない。これに対して、我々は、時間依存密度汎関数理論と反応経路探索法に基づきポテンシャル交差構造を網羅的に探索する

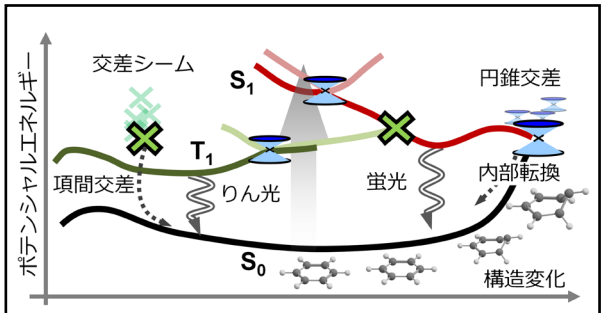


図 1. 光反応における失活経路の概念図

© The Chemical Society of Japan

手法を開発してきた[1-5]。

我々は、上述のポテンシャル交差探索に基づく無輻射失活経路の解析により、多様な分子の光応答機構を解析できることを示してきた。多環芳香族炭化水素の蛍光量子収率に関する研究では、内部転換経路の反応障壁に基づき蛍光量子収率の大小を定性的に説明できることを示した[6-8]。また、大環状芳香族分子の蛍光に関する研究を通じて、実際に分子設計が進められるような大きさの分子に対してもこの議論が適用できることを示した[5]。最近では、熱活性遅延蛍光で重要となる逆項間交差過程の速度定数が交差シーム構造計算に基づき高精度に予測できることを明らかにし、この速度定数予測が分子設計にも利用可能であることを示した[9]。さらに複数の応用計算を通じて、分子の超高速過程や金属錯体における一重項・三重項状態が複雑に関与する過程の機構解析にも同手法が応用可能であることを示した[10-12]。最近では、Knowles らによって報告されたイリジウム光電子移動触媒を用いたヒドロアミノ化反応[13]に対して、無輻射失活経路探索に基づく解析を適用した（**図 2**）。基質の一重項基底状態および二重項基底状態の電子エネルギーを触媒の酸化還元電位に基づき補正することで、触媒—基質間の電子授受と基質の反応過程を簡便に記述する方法を開発し、光電子移動触媒を用いた触媒反応サイクルの全貌を明らかにした[14]。講演では、無輻射失活経路探索の開発と応用に加え、キラルな化合物への応用に向けた取り組みについて紹介する。

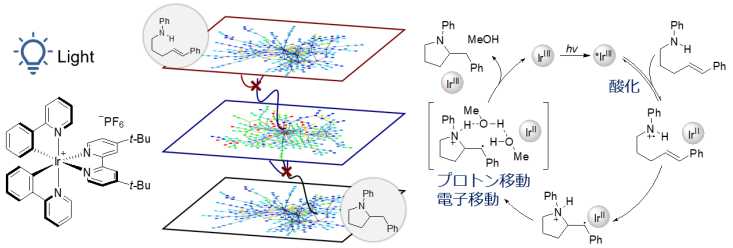


図 2. 光電子移動触媒を用いた触媒反応サイクルの機構解析

1) Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Taketsugu, N. Minezawa, and K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4116. 2) S. Maeda, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 12050. 3) Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *674*, 141. 4) Y. Harabuchi, M. Hatanaka, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett. X* **2019**, *2*, 100007.
5) K. Ikemoto, T. Tokuhira, A. Uetani, Y. Harabuchi, S. Sato, S. Maeda, H. Isobe, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 150. 6) Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22561. 7) Y. Harabuchi, T. Taketsugu, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 940. 8) Y. Harabuchi, K. Saita and S. Maeda, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 315. 9) N. Aizawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, Y. -J. Pu, *Nat. Comm.* **2020**, *11*, 3909. 10) Y. Yamakita, N. Yokoyama, X. Bing, N. Shiokawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, T. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5344. 11) Y. Harabuchi, J. Eng, E. Gindensperger, T. Taketsugu, S. Maeda, and C. Daniel, *J. Chem. Theo. Comp.* **2016**, *12*, 2335. 12) K. Saita, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, O. Ishitani, and S. Maeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17557. 13) A. J. Musacchio, L. Q. Nguyen, G. H. Beard, and R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12217. 14) Y. Harabuchi, H. Hayashi, H. Takano, T. Mita, S. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2022**, *62*, e202211936.

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：粒子・分子の凝集・分散・集合を用いた機能性システムと利用

2024年3月21日(木) 9:00 ~ 11:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-4am] 粒子・分子の凝集・分散・集合を用いた機能性システムと利用

座長、シンポジウム関係者：武田 真一、米澤 徹

このシンポジウムでは、４つの講演を予定し、それぞれが異なる視点から粒子と分子の集合による革新的なシステムの開発と利用について紹介する。ナノ粒子と機能分子の集合を用いた光機能や光誘起電荷分離分子集合体を活用した光電変換素子の開発などの学術的基本研究成果について議論したのち、テーマをシフトして、分子集合が導触感がヒトそっくりの人工皮膚に与える影響について、さらに感性価値を高めるO/W 乳化の進化についての最新の研究成果を共有します。最後に、企業の観点から、化粧品にかかわる粒子分散・凝集系と機能構築を紹介する。本シンポジウムを通じて、粒子と分子の凝集・分散・集合が科学と産業の両面でどのように利用され、新たな機能性システムの可能性を広げているかについて議論したい。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

日本語

9:05 ~ 9:40

[A1423-4am-01]

光の高効率利用をめざしたプラズモニックナノ粒子の組織化・集合化

○秋山 毅[1] (1. 滋賀県立大学)

日本語

9:40 ~ 10:20

[A1423-4am-02]

化粧品･皮膚洗浄における乳化と分散

○野々村 美宗[1] (1. 山形大学)

日本語

10:20 ~ 11:00

[A1423-4am-03]

ベシクル/ディスク構造転移により生成した界面吸着層で安定化された乳化物の物性

○渡辺 啓[1] (1. 武庫川女子大学)

日本語

11:00 ~ 11:35

[A1423-4am-04]

化粧品エマルションの調製とその評価

○坂 貞徳

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

光の高効率利用をめざしたプラズモニックナノ粒子の組織化・集合化

（滋賀県大工）○秋山 毅
Assembling and aggregation of plasmonic nanoparticles towards efficient use of photoenergy
(*School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*) ○Tsuyoshi Akiyama

Plasmonic gold and silver nanoparticles absorb light due to their plasmon resonance. When such nanoparticles absorb light, localized enhanced electric fields are generated around the nanoparticles within nano-space. These electric fields can excite photoactive molecules and substances same as light, which can be used as nano light source. Further strong electric fields are generated between micro gap between nanoparticles, whose estimated maximum intensity achieve few tens of thousands of times comparing to irradiated light power. Hence, the control of distance and arrangement of plasmonic nanoparticles is important issue.

Our research group has developed and fabricated assemblies consisting of plasmonic gold and silver nanoparticles as dispersed particles on flat substrates, two-dimensional ultra-thin film assemblies of nanoparticles, and three-dimensional nanostructures consisting of fused nanoparticles. The preparation principal of these nanoparticle assemblies, and practical fabrication protocols will be summarized and introduced in the presentation.
Keywords : Plasmonic Nanoparticles; Gold Nanoparticles; Liquid-liquid Interfacial Precipitation; Salting Out; Electrostatic Adsorption

金や銀のナノ粒子は、そのプラズモン共鳴にもとづいて可視光を吸収する。この時、ナノ粒子の表面直近のナノ空間には、局所的に増強された電場が生じる。この電場は、光と同様に分子や物質を励起することが可能であり、実質的なナノ光源として扱うことができる。また、ナノ粒子間のギャップにはより強い電場が生じ、その強度は照射光量に対して最大数万倍に達する。従って、これらの増強電場の応用の際には、ナノ粒子間の距離や配置の制御は重要である。

我々の研究グループでは、既報に基づいてクエン酸イオンで保護された金・銀ナノ粒子を合成し、各種のプラズモニック材料の素構造として用いてきた [1, 2]。具体的には、これらのナノ粒子を微粒子の分散・凝集状態の制御の概念に基づいて、孤立分散・二次元凝集薄膜・三次元融合体の状態で基板表面に担持し、蛍光・ラマン散乱の増強や光電変換の高効率化などに適用してきた [3-5]。本発表では、これらのナノ粒子の組織化・集合化の原理と具体的な作製法について概説し、あわせて応用の事例をいくつか紹介したい。

1) J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday. Soc*., **1951**, 11, 55.
2) P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem*., **1982**, 86, 3391.
3) Y. Kuwahara, T. Akiyama and S. Yamada, *Langmuir*, **2001**, 17, 5714.
4) T. Akiyama, A. Masuhara, Y. Matsuda, T. Arakawa, T. Munaoka, T. Onodera, H. Oikawa and S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2011**, 50, 04DH15.
5) K. Sugawa, T. Akiyama, Y. Tanoue, T. Harumoto, S. Yanagida, A. Yasumori, S. Tomita and J. Otsuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 21182.

© The Chemical Society of Japan

化粧品･皮膚洗浄における乳化と分散

（山形大院理工）○野々村 美宗
Emulsification and dispersion in cosmetics and skin cleaning (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*) ○Yoshimune Nonomura

An important science for developing cosmetics is interfacial chemistry, in addition to dermatology and hair science because cosmetics contain water, oil, and powder, that are inherently immiscible. Therefore, emulsions and dispersions have long been studied as a core technology for cosmetics and skin cleansers. As a result, not only preparation technologies for long-term stable emulsions and dispersions, but also formulations such as nanoemulsions, bi-continuous emulsions, and Pickering emulsions have been developed and applied. This presentation will review a bird's-eye view of the history of these emulsions and dispersions in the field of cosmetics and body cleansers, and will also introduce raw materials of plant origin that have recently attracted attention.
Keywords : Emulsion; Dispersion; Cosmetic; Body cleanser

一般には、「画期的な化粧品やヒット商品の基盤となるサイエンス」、と聞いてすぐに思いつくのは、細胞を対象とした実験を行って植物エキスなどから有効成分を探索したり、臨床の観点から皮膚のバリア機能を高めたりアンチエイジングの手法を提案する皮膚科学や毛髪科学なのではなかろうか。確かに、これらの研究によって、1990年代以後、さまざまな機能性化粧品のカテゴリーが生まれ、世界中のひとびとの皮膚や毛髪を健康かつ美くしくするための貢献がなされてきた。

一方で、もう一つ忘れてはならない重要な化粧品の基盤として界面化学が挙げられる。化粧品や皮膚洗浄料は目的とするスキンケア・メイクアップ・クレンジング効果を実現するとともに、塗り心地や香りが心地よいことも求められることから、水・油・粉体という本来は混じり合わない材料を配合し、実感できるレベルの効果効能が現れるような高いレベルの処方に仕上げることが求められる。そのため、水の中に液滴や固体粒子を分散したエマルションやディスパージョンはヒトの皮膚や毛髪を健康かつ美しくする化粧品や汚れを落として清潔にする皮膚洗浄料を開発するためのカギとなるコアテクノロジーとされ、長年にわたって研究がなされてきた。その結果、1970年代以後、長期間安定なエマルションやディスパパージョンの調製技術だけでなく、細かい液滴が分散したナノエマルション、水相と油相の両方が連続相を形成したバイコンティニュアスエマルション、いわゆる界面活性剤の代わりに粘土鉱物や固体粒子を利用してエマルションを安定化する粘土鉱物乳化やピッカリングエマルションなど、実に数多くの製剤が開発され、最新の化粧品や身体洗浄料に応用展開されてきたのだ。本講演では、これらの化粧品・身体洗浄料分野におけるエマルション・ディスパージョンの歴史を俯瞰的に振り返るとともに、最近注目されている植物由来の原材料などについて紹介する。

© The Chemical Society of Japan

ベシクル/ディスク構造転移により生成した界面吸着層で安定化された乳化物の物性

（武庫川女子大・薬）〇渡辺啓

Physicochemical property of emulsions stabilized with interfacial membrane generated through vesicle/disc structural transition (*School of Pharmacy and Pharmaceutical Science, Mukogawa Women's University*) 〇Kei Watanabe

Emulsions are non-equilibrium. For this reason, the products vary depending on the preparation process, and their state changes with time. Furthermore, it is known empirically that emulsification properties (preparation and stability) vary with the type of oils. In this study, emulsions with a lamellar liquid crystal phase as the adsorption layer at the emulsion interface were investigated. The properties of O/W emulsions formed with water and oil phases, which are the excess solvent phase separated from the lamellar liquid crystal phase were studied based on the phase equilibria of a ternary system.

Keywords : Emulsion, Lamellar liquid crystalline phase, Vesicle, High internal phase emulsion, Electron microscopy

乳化物は熱力学的に非平衡系であるため、時間とともに状態が変化する。また、乳化剤や油相の組成などによって生成物の物性や安定性が異なる。このように乳化研究では制御すべき変数が多いため、産業応用では経験則に負うところが大きかった。本研究ではポリエーテル変性シリコーン（PEMS）によるベシクル水分散液を油とともに強撹拌することでラメラ液晶を界面吸着層として有する乳化物が生成することを見出し、調製と安定性の観点から評価を行った[1]。まず、同一組成の乳化物を調製する際（Fig. 1）に、本法ではベシクルを経由しない場合と比較して合一に対する安定性が高いことを見出した。これはベシクルが油と衝突することで均一な界面膜を形成し安定性に有利な状態となるためと考えられた。次に、油としてジメチルシロキサン（6cs）、トリイソオクタン酸グリセリル（TIOG）および両者の混合物を用いた場合、混合物の場合に合一に不安定になり、乳化安定化が難しいとされる TIOG 単独の場合も混合物よりも安定性は良好であった。この結果は PEMS と油との相溶性に帰結できる。さらには合一に強い性質を活かし、高内相比乳化物調製を試みたところ、TIOG を用いた場合に 86vol%もの内相比を有する乳化物が調製された。当日は、電子顕微鏡観察のデータを含めた考察も紹介する。

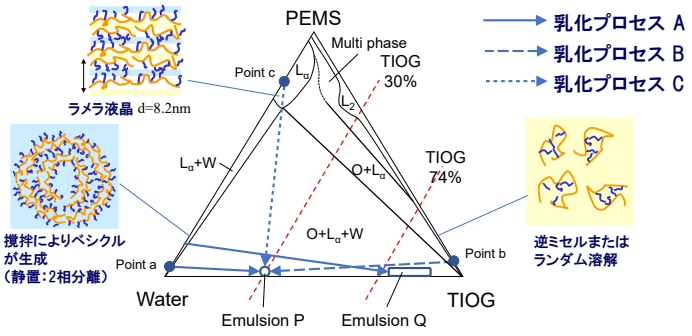


Fig. 1 PEMS 系相平衡図における乳化物調製プロセス

1) K. Watanabe et al., *J. Oleo. Sci.*. **2023**, *72*, 693-708.

© The Chemical Society of Japan

化粧品エマルションの調製とその評価

○坂 貞徳

Preparation of cosmetic emulsions and their evaluation

Sadanori Ban

Most cosmetics are dispersed colloids, which are thermodynamically unstable systems. Among cosmetics, skin care cosmetics include emulsions composed of water and oil, and the composition of water and oil changes according to the skin care application. Depending on the composition of water and oil, the viscosity, a physical property of cosmetics, can range from high to low. On the other hand, emulsions are prepared by either the dispersion method or the condensation method, and in the cosmetics field, the latter is used due to the manufacturing process. In this presentation, we will explain the preparation method of emulsions used in cosmetics and report on the evaluation method of the stability of cosmetic emulsions. In particular, the evaluation methods for each cosmetic material type from the prototype to the product level, such as particle system measurement, zeta potential measurement, thermal measurement, X-ray diffraction, and electron microscopic observation, will be explained with actual examples.

Keywords：Cosmetic, emulsion, Stability, dispersion

化粧品の多くは分散コロイドであり、熱力学的には不安定な系である。化粧品の中でもスキンケア化粧品では水と油を成分としたエマルションがあり、スキンケアの用途に合わせて水と油の組成が変わり、化粧品の物性である粘性は高いものから低いのものまで幅広く使われる。一方、エマルションの調製は分散法と凝縮法があり、化粧品分野では製造プロセスから後者の凝縮法が使われる。本公演では化粧品に使われるエマルションの調製法を解説し、化粧品エマルションの安定性の評価方法について報告する。特に、化粧品のプロトタイプから製品レベルまで、粒子系測定、ゼータ電位測定、熱測定、X線回折、電子顕微鏡観察など、それぞれの化粧品材型に対する評価法を実例をあげて解説する。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：化学における情報・AIの活用

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1423(14号館 [2階] 1423)

[A1423-4pm] 化学における情報・AIの活用

座長、シンポジウム関係者：岩澤 伸治、栗原 和枝、寺山 慧、松原 誠二郎、大野 充、椴山 儀恵

現在，高度に発達した情報学手法が既存のビッグデータである化合物情報を全て利用できることを可能にしつつあり，実験・理論に加えて情報学という３つの視点で駆動するこれまでにない手法が化学を変えつつある。これまでの手法では開発できなかった物質を，考えられないような短期間で，しかも自動的に得ることが現実に起きている。それらの結果と化学産業のプロセスの制御・保全にまで結び付ける試みも進められつつある。この新しい手法の革新性は，化学の研究力、化学産業の生産力に大きな変革をもたらすものと期待される。このような中で，これからの化学の担い手である若い研究者・学生に向けて，我が国の情報化学を利用する化学の現状と今後の展望をこの分野を先導する研究者から紹介していただく。

13:00 ~ 13:05

開会挨拶

日本語

13:05 ~ 13:30

[A1423-4pm-01]

データ駆動科学の歴史と展望

○船津 公人[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語

13:30 ~ 13:55

[A1423-4pm-02]

データ駆動型材料研究の諸問題：限られたデータの壁を乗り越える

○吉田 亮[1] (1. 統計数理研究所)

英語

13:55 ~ 14:20

[A1423-4pm-03]

マテリアルズインテグレーション：欲しい性能から材料・プロセスをデザインする

○出村 雅彦[1] (1. NIMS)

14:20 ~ 14:30

休憩

日本語

14:30 ~ 14:45

[A1423-4pm-04]

マテリアル革新力強化戦略に基づく政府の取組について

○宅間 裕子[1] (1. 文部科学省)

日本語

14:45 ~ 15:05

[A1423-4pm-05]

ロボット実験とAIの連携による蓄電池材料開発の革新

○松田 翔一[1] (1. 物質・材料研究機構)

日本語

15:05 ~ 15:20

[A1423-4pm-06]

© 2024 公益社団法人日本化学会

バッチ型自動反応実験装置の活用と化学反応空間の構築

○椴山 儀恵[1] (1. 分子科学研究所・総合研究大学院大学)

日本語

15:20 ~ 15:35

[A1423-4pm-07]

機械学習に基づく繊維状ウイルスの合目的配列制御と機能物性創出

○澤田 敏樹[1] (1. 東京工業大学)

15:35 ~ 15:40

閉会挨拶

© 2024 公益社団法人日本化学会

データ駆動化学の歴史と展望

（奈良先端大院・データ駆動型サイエンス創造センター）船津公人
History and Prospects of Data-Driven Chemistry (Data Science Center, Institute of Science and Technology) Kimito Funatsu

In 1965, the DENDRAL project was started at Stanford University[1]. It was the world's first challenging project in chemistry by Edward A. Feigenbaum, Bruce Buchanan, Joshua Lederberg, and Carl Djerassi, to analyse data obtained from mass spectrometry and use knowledge of organic chemistry to determine the structure of organic compounds of unknown structure. It was the first challenging project of its kind in the world for chemistry. As software, DENDRAL is considered the world's first expert system and artificial intelligence, as it automates the decision-making and problem-solving process as a chemist would do. Sixty years have passed since then and the state of the world of data-driven chemistry has changed dramatically, and there is no longer any turning back of the trend and awareness of the need for it. This lecture provides an overview of the history of data-driven chemistry at home and abroad, as well as a full overview of the current targets of data-driven chemistry initiatives, with a focus on what issues have been addressed in the history of the field. It will also touch on what data-driven chemistry aims to achieve in the future and consider what chemical researchers should consider while developing data-driven chemistry.
Keywords: Data-driven chemistry, Chemoinfomatics, Materials Informatics, Process Informatics, Research transformation cycle.

1965 年、スタンフォード大学で DENDRAL プロジェクトがスタートした [1]。質量分析装置から得られるデータを分析し，有機化学の知識も使って構造未知の有機化合物の構造を決定することを目的に、Edward A. Feigenbaum, Bruce Buchanan, Joshua Lederberg, Carl Djerassi による化学を対象とした世界初の挑戦的プロジェクトであった。ソフトウェアとしての DENDRAL は、化学者が行うような判断と問題解決の過程を自動化したものであるため、世界初のエキスパートシステム、人工知能と言われている。それから６０年が経過しデータ駆動化学の世界の在り様は大きく変貌し、もはやその流れと必要性の意識が後戻りすることはない。国内外のデータ駆動化学の歴史を概観すると同時に、その歴史の中で何が課題として取り組まれたのかにフォーカスしながら、現在のデータ駆動化学の取り組み対象の全貌を概観する。また、今後データ駆動化学が目指す事柄にも触れつつ、化学研究者はデータ駆動化学を展開しながら何を考えるべきかを考える。

1) Lindsay, Robert K., Bruce G. Buchanan, Edward A. Feigenbaum, and Joshua Lederberg, Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry: The Dendral Project. McGraw-Hill Book Company, 1980.

© The Chemical Society of Japan

データ駆動型材料研究の諸問題：限られたデータの壁を乗り越える

（情報・システム研究機構 統計数理研究所）○吉田 亮[1]

Opportunities and Challenges in Data-Driven Materials Research: Overcoming the Barrier of Limited Data ([1]*The Institute of Statistical Mathematics, Research Organization of Information and Systems*) ○Ryo Yoshida[1]

Needless to say, the most crucial resource in data-driven materials research is data. In this talk, we will present machine learning methodologies and strategy for overcoming the hurdle of limited data, and our collaborative efforts between academia and industry for co-creating common foundational database of polymer properties. One strategy to overcome the barrier of limited data resources is the integrated analysis of limited amounts of experimental data and massive data obtained from computer simulations. To achieve this, we are developing the open-source software RadonPy, which automates polymer property calculations through all-atom classical molecular dynamics simulations [2]. Currently, we have formed an industry-academia collaboration consortium (involving 5 universities and 32 companies) and are developing a comprehensive polymer property database covering the chemical space of 10^5-10^7 polymers using the supercomputer "Fugaku." In this talk, we will showcase several key applications of RadonPy, such as polymer property prediction based on Sim2Real transfer learning using the RadonPy database, polymer material automated design system consisting of automated computational experiments with RadonPy, molecular design using generative AI, and a sequential experimental planning through multi-objective Bayesian optimization.

Keywords : Machine Learning; Descriptor; Explainable AI; Database; Crystal Structures

データ駆動型材料研究における最も重要な資源はデータである．本講演では，高分子材料研究において，限られたデータ資源の壁を乗り越えるための機械学習の方法論や産学連携による共通基盤データ共創の取り組み等を紹介し，マテリアルズインフォマティクスの現状と将来展望を論じる．データ資源の壁を乗り越えるための一つの方策は，実験データとシミュレーションデータの統合解析である．我々は全原子古典分子動力学シミュレーションによる高分子物性計算を全自動化するオープンソースソフトウェア RadonPy の開発を推進している[2]．産学連携コンソーシアム（現時点で 1 国研・5 大学・32 企業に属する 189 名が参画）を形成し，スーパーコンピュータ「富岳」を用いて 10^5-10^7 ポリマーが張るケミカルスペースを網羅する高分子物性データベースを開発している．本講演では，RadonPy データベースを用いた Sim2Real 転移学習に基づく高分子物性予測，RadonPy 自動計算機実験・生成 AI・多目的ベイズ最適化から構成される高分子材料自動設計システムとその実証例などを紹介する．

[1] Aoki et al., Multitask machine learning to predict polymer-solvent miscibility using Flory-Huggins interaction parameters. Macromolecules 56, 5446–5456 (2023).
[2] Hayashi et al., RadonPy: automated physical property calculation using all-atom classical molecular dynamics simulations for polymer informatics. npj Computational Materials 8, 222 (2022).

© The Chemical Society of Japan

マテリアルズインテグレーション：欲しい性能から材料・プロセスをデザインする

（NIMS[1]）○出村 雅彦[1]

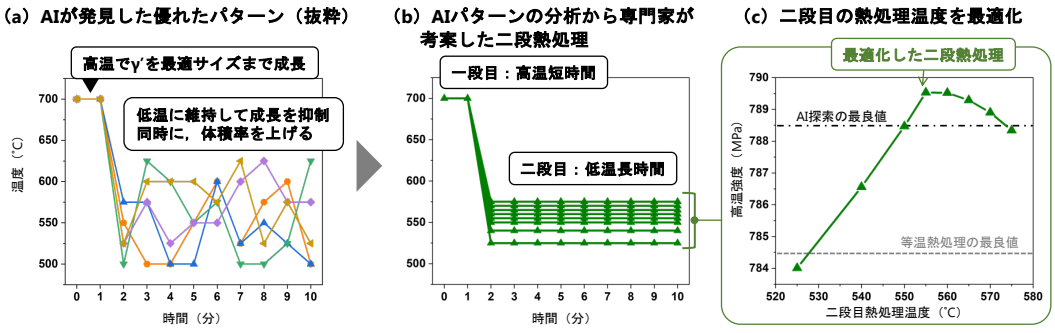
Materials Integration for inverse materials/process design from desired performance

([1]*National Institute for Materials Science*)○Masahiko Demura

Designing materials and processes from the desired performance is a typical inverse problem of materials development, which follows the reverse of the causality relation. Solving this requires a trial-and-error approach with repeated analysis of forward problems. The idea of accelerating it by utilizing computation and artificial intelligence is materials integration, and MInt is the system that implements this concept. Although the proof of concept has been demonstrated mainly for metallic structural materials, the approach and concept can be widely applied to materials in general. In this presentation, the author will introduce a case study in which a new heat treatment method was devised through collaboration between AI and experts, utilizing MInt.

Keywords : Computational Materials/Process Design; Structural Materials; Academia-Industry collaboration digital platform; Data-driven R&D

欲しい性能から材料・プロセスをデザインすることが材料開発と言えるが、これは因果律の逆を辿る典型的な逆問題である。これを解くには順問題の解析を繰り返しながら試行錯誤していくことになる。この試行錯誤を計算機と人工知能を活用して加速するという考えがマテリアルズインテグレーションであり、これを具現化したシステムが MInt である [1)]。これまで金属系構造材料を中心にコンセプト実証されてきたものの、そのアプローチや考え方は広く材料全般に展開できる。講演では MInt を活用して、AI と専門家の協業によって新しい熱処理方法を考案した事例 [2)]を紹介する。



1) マテリアルズインテグレーションの挑戦. 出村 雅彦, 鉄と鋼. **2023**, 109, 490.
2) Artificial intelligence inspired design of non-isothermal aging for γ - γ' two-phase, Ni-Al alloys. V. Nandal, S. Dieb, D.S. Bulgarevich, T. Osada, T. Koyama, S. Minamoto, M. Demura, Sci. Rep. **2023**, 13, 12660.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

マテリアル革新力強化戦略に基づく政府の取組について

（文科省・内閣府）宅間裕子
Government initiatives based on Materials Innovation Strategy (*Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology*) Hiroko Takuma

Materials are an important fundamental technology that contributes to the realisation of Society 5.0 and the transformation to the sustainable society that balances economic development and the resolution of social issues. Innovation in this field needs to be accelerated through the use of data and AI, based on Japan's strengths.

In April 2021, the Japanese Government formulated the Materials Innovation Strategy. This presentation will introduce the Government's efforts to promote 'data-driven R&D' based on this strategy, with a focus on the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology's initiative, Materials DX Platform.

マテリアルは、Society5.0 を実現し、経済発展と社会課題解決を両立する持続可能な社会への転換に貢献する重要な基盤技術であり、我が国の強みに立脚した、データや AI の活用によるイノベーションの加速が求められています。

政府は、2021 年 4 月に「マテリアル革新力強化戦略」を策定しました。本講演では、本戦略に基づく「データ駆動型研究開発」を推進する政府の取組を文部科学省のマテリアル DX プラットフォームを中心としてご紹介する予定です。

© The Chemical Society of Japan

ロボット実験と AI の連携による蓄電池材料開発の革新

（物質・材料研究機構 [1]）○松田 翔一 [1]
Integration of automated robotic experiments and artificial intelligence accelerates discovery of novel materials for advanced rechargeable batteries ([1]*National Institute for Materials Science*) ○Shoichi Matsuda,[1]

The electrolyte material is an important factor that determines the performance of storage batteries, but there are a huge number of combinations of liquid compositions, and the search space for materials is extremely wide. Recent advances in automated experiment technology and artificial intelligence (AI) technology are establishing methodologies to efficiently discover electrolyte compositions that maximize battery performance from such a vast material space. In this lecture, we will provide an overview of the electrolyte search method using automated experiment technology and provide an overview of its future prospects.
Keywords : rechargeable batteries, electrolyte, automated experiments

電解液材料は、蓄電池の性能を決める重要な因子であるが、液組成の組み合わせは膨大であり、材料の探索空間が非常に広大である。近年の自動実験技術と人工知能（AI）技術の進展により、このような広大な材料空間から、電池性能を最大化する電解液組成を効率的に発見するための方法論が確立されつつある。本講演では、自動実験技術を活用した電解液探索手法の概要と今後の展望について紹介する。

筆者らの研究グループでは、バイオ分野で確立された液体ハンドリング技術、プレート搬送技術を積極的に採用することで、蓄電池用電解液探索用の自動実験ロボットを開発してきた(ref.1)。具体的には、96 ウェルタイプのマイクロプレートの各ウェル内部に電極・電解液を配置した微小電気化学セル（マイクロプレート型電気化学セル）を独自に開発し(図 1a)、NIMS 電気化学自動実験ロボット（NAREE）を構築した(図 1b)。非接触分注装置、ロボットアーム、電気化学測定ユニットが連動的に制御され、電解液の調合・電池特性評価を連続的に実施することができ、測定スループット 1000 sample/day での自動実験が可能となる(ref.1)。

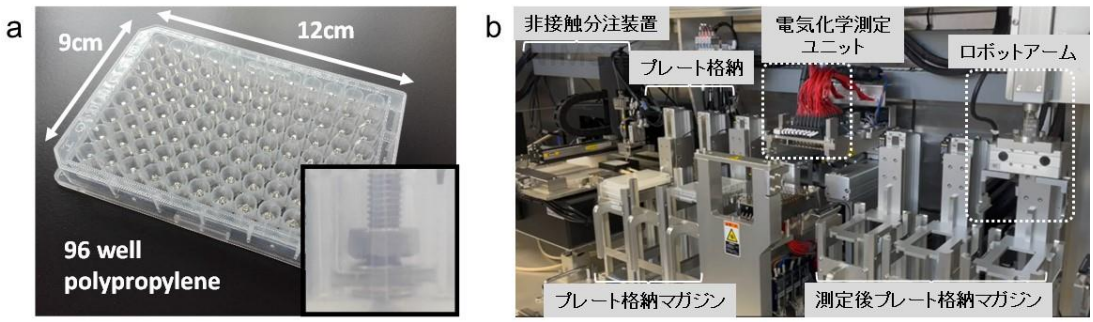


図 11：(a) マイクロプレート型電気化学セル、(b)NIMS 電気化学自動実験ロボット（NAREE）

© The Chemical Society of Japan

ロボット実験の高い能力をより有効に活用するためには、材料探索 AI とロボット実験の有機的な連携が必要となる。従来、実験データの解析から材料設計指針を抽出し、次に検討すべき材料を提案する材料探索 AI が数多く開発されてきた（ref.9-11）。一方で、このような材料探索 AI の開発は、ロボット実験装置の開発とは独立に行われてきた。そのため、実験研究者の視点からは、材料探索 AI をロボット実験装置に直接組み込むことは、技術的なハードルが高く、両者が有機的に連携した自律自動実験の実施例は非常に限られていた。上記課題認識のもと、筆者らの研究グループでは、材料探索 AI とロボット実験をシームレスに連携させる汎用的ミドルウェアとして、NIMS-OS（NIMS Orchestration System）を開発した(ref.2)。NIMS-OS では、ロボット実験装置、材料探索 AI をそれぞれモジュールとして扱うことで、様々な種類の材料探索 AI を容易にロボット実験装置に実装することが可能となっている(図 2)。特に、ベイズ最適化手法(PHYSBO)を含め、複数の材料探索 AI が標準的に搭載されており、実験研究者においても簡便に材料探索 AI を利用することができる。実際に、NIMS-OS によって制御された電気化学自動実験ロボットにおいて、材料探索 AI としてベイズ最適化を用い、電解液探索の自律自動実験を実施した。実験は、並列実験数を 32 に設定し、ランダム実験を 1 回、ベイズ最適化とロボット実験の連携を 11 サイクル実施することで、合計 384 個について電解液の調整・電池評価を実施した。その結果、ベイズ最適化の 6 サイクル目において、最も高い電池性能を示す添加剤の組合せを発見することに成功した。重要なことに、一連のロボット実験において、途中溶液を補充する操作を 1 回行った以外に、人間の介入は一切ない。本結果は、電解液材料探索の自律自動実験における NIMS-OS の有効性を示すものである。

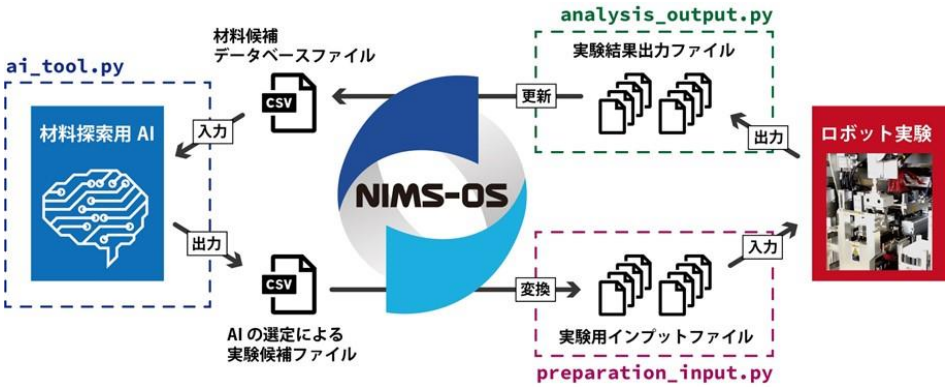


図 2：材料探索 A とロボット実験の連携を可能とする NIMS-OS（NIMS Orchestration System）

1) S. Matsuda et al. Scientific Reports, 9, 6211 (2019)
2) R. Tamura, S. Matsuda et al. STAM method, 3, 2232297 (2023)

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

バッチ型自動反応実験装置の活用と化学反応空間の構築

（分子研・総研大[1]）○椴山 儀恵[1]

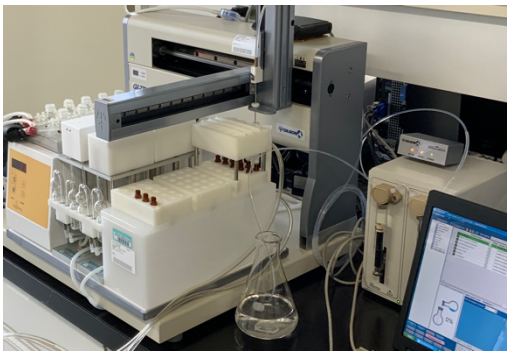
Utilization of Batch-type Automated Reactor System and Construction of Chemical Reaction Space ([1]*Institute for Molecular Science·SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies)*○Norie Momiyama[1]

The development of reactions is fundamentally important to produce valuable functional molecules in the field of organic synthesis. In the course of conventional research process, exploring chemical reaction is essential, enabling a variety of molecular transformations in organic synthesis. Over the past 25 years, digital technology has been dramatically advanced, playing a crucial role in organic synthesis. However, the approach in organic synthesis has not significantly changed over the past 25 years. Since 2020, we have examined the development of chemical reactions utilizing automated reactor system and the construction of chemical reaction space by machine-learning. In this presentatiom, we introduce our recent success in synthesizing small-molecule drug analogs, providig an overview of our new approach to the development of chemical reactions.

Keywords : Automated Synthesis; AI; Machine-Learning; Organic Synthesis; Physicochemical Parameters

有機合成反応の開発は、機能性分子の精密合成を達成するうえで重要な鍵となる。文献情報と研究データをもとに分子設計の戦略が立てられ、試行錯誤しながら標的分子の合成が進められる。一連の研究プロセスにおいて、化学反応の探索は必要不可欠な研究工程であり、各組織で培われてきた技術・経験・知見に基づいて、多彩な有機化学反応が創り出されてきた。一方、この 25 年余りの間、デジタル技術が著しく進歩し、有機合成を支える存在になっている。分子に固有の物性データから化学反応の実験・計算データに至るまで、有機合成化学者が入手できる情報も増え続けている。しかし、有機合成化学者による合成反応の開発手法は、この 25 年余りの間、大きく変わっていない。有機合成の近未来に向け、有機合成化学者とデジタル技術との協調が強く望まれる。

当グループでは、2020 年頃より、有機合成反応の開発における新しい試みとして、バッチ型自動反応装置を活用した反応実験データの収集と機械学習を活用した化学反応空間の構築を推進している。本講演では、この新たなアプローチについて概説しながら、低分子医薬品の類縁体合成に関する私たちの最近の成果[1)]を紹介する。



1) Manuscript is under preparation for submission.

© The Chemical Society of Japan

機械学習による繊維状ウイルスの合目的的な配列制御に基づく機能物性創出

（東工大物質理工）○澤田敏樹
Function-Oriented Control of the Amino Acid Sequence for Filamentous Virus through Machine Learning (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Toshiki Sawada

M13 phage, a filamentous virus, is composed of its genetic DNA and plural proteins. M13 phages are well-known to be self-assembled into regular structures in a liquid crystalline fashion and are genetically modified to introduce various functions. We have found that M13 phages are utilized as material components with various functions such as hydrogels and films. In this study, we constructed a phage library displaying dipeptides by genetic engineering and their functional properties are measured. The data was used as train data for machine learning to construct a prediction model of the genetically engineered M13 phage. As a result, we found that amino acid sequences of phage proteins to express desired material functions can be predicted by machine learning.
Keywords : Filamentous Virus; M13 bacteriophage; Genetic Engineering; Machine Learning; Thermal Diffusivity

繊維状ウイルスの一種である M13 ファージは（Figure 1）、遺伝子改変により自在に機能化でき、また液晶配向するほど規則的に集合化する。近年では、それらを利用してファージそのものを素材として様々なソフトマテリアルを構築する研究も展開されている。ファージがもつ構造（特にアミノ酸配列）を、機能や物性に対してを合目的的に改変・制御する方法論を新たに確立できれば、マテリアル素材としてのファージの利用可能性を大きく拡張できるものと期待される。本研究では、ファージの新たな機能物性創出を目指し、遺伝子工学によりファージ表層のタンパク質を改変したライブラリーを構築し、それらアミノ酸の改変がファージの機能物性与える効果を明らかにするとともに、機械学習を利用してその特性を予測し、それに基づいて向上させることを目的とした。

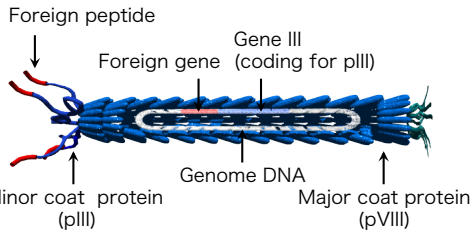


Figure 1. Schematic illustration of M13 phage

ファージの主要外殻タンパク質表層にジペプチドを提示したファージライブラリーを構築した。遺伝子改変したファージもしくはその集合体の物性や機能をそれぞれ評価した。それらの値を訓練データとし、Leave-One-Out 交差検証により適切な機械学習アルゴリズムや記述子を決定した。その結果適切なモデルを構築することができ、さらに予測の妥当性を評価した結果、遺伝子改変されたファージが示す分子機能を機械学習により予測に基づいて高機能化できることがわかり、遺伝子改変と機械学習の組み合わせにより生体高分子の機能物性を合目的的に制御できる可能性を見出した。

© The Chemical Society of Japan

シンポジウム | 特別企画：機器分析が拓く次世代の医療技術

2024年3月21日(木) 13:00 ~ 15:40 A1424(14号館 [2階] 1424)

[A1424-4pm] 機器分析が拓く次世代の医療技術

座長、シンポジウム関係者：岡田 友記、松村 有里子、大倉 一郎、大塚 諭、谷 浩行、中村 浩之

近年、実際に医療に応用可能となる技術が多く開発され、様々な臨床現場での応用が期待されている。特に、質量分析をはじめとする機器分析は、未病における発症予測から診断に至るまで幅広く活用されており、医療分野への貢献度が高い技術である。さらにこれらの技術は、疾患の早期発見や早期診断に関する学際的研究も活発に行われており、次世代の医療技術になることが期待される。本企画では、産官学が連携した医工連携により研究を進めている講演者が集い、医療技術における機器分析の果たせる役割に焦点を当て、未病・診断で活用されている技術を紹介するとともに、最先端の研究事例について紹介する。

13:00 ~ 13:10

開会挨拶

日本語

13:10 ~ 13:40

[A1424-4pm-01]

リピドミクスを応用したアレルギー性疾患の病態解明と診断・治療への応用

○村田 幸久[1] (1. 東京大学)

日本語

13:40 ~ 14:10

[A1424-4pm-02]

分析データの集積と共有による医療課題の解決：新型コロナからの教訓

○末松 誠[1] (1. （公財）実中研)

日本語

14:10 ~ 14:40

[A1424-4pm-03]

再生医療、次世代治療薬開発に向けた、分析計測、自動化、AI技術の活用

○江連 徹[1] (1. 株式会社　島津製作所)

日本語

14:40 ~ 15:10

[A1424-4pm-04]

ヘルスケアに向けての島津製作所の取り組み

○中島 宏樹[1] (1. 株式会社 島津製作所)

日本語

15:10 ~ 15:40

[A1424-4pm-05]

質量分析によるアルツハイマー病血漿解析

○小田 吉哉[1] (1. 東京大学大学院医学系研究科)

© 2024 公益社団法人日本化学会

リピドミクスを応用したアレルギー性疾患の病態解明と診断・治療への応用

（東大院農[1]）○村田　幸久[1]

Application of mass spectrometry to the elucidation of the pathogenesis of allergic diseases and their diagnosis and treatment ([1]*Graduate School of Agriculture and Life Sciences, The University of Tokyo*) ○Takahisa Murata [1]

The number of patients suffering from allergic diseases such as food allergy, hay fever, atopic dermatitis, and asthma continues to increase every year, and one-third of the population now suffers from some form of allergic disease. However, there are still many unknowns, and no methods have yet been proposed to reduce the number of patients.

Lipid metabolites that are metabolized and produced from fatty acids extracted from cell membranes and have physiological activity are called "bioactive lipids. Although prostaglandins and leukotrienes are well-known as bioactive lipids that cause inflammatory reactions, it has become clear that there are many fatty acid metabolites in our bodies, including those whose bioactivity has not yet been clarified. By looking at the dynamics of their production in vivo, we can understand when and where biological reactions are occurring.

Our laboratory has been conducting research applying lipidomics technology to animal models and human patients to clarify (1) what allergic reactions are, (2) why changes in the living environment have increased allergic diseases, and (3) how they can be cured. We have also conducted numerous evaluations using specimens such as urine, stool, tears, and nasal discharge, which can be collected noninvasively and easily applied to actual diagnosis, and have identified various candidate disease markers.

This talk, entitled "Lipidomics Applied to the Pathophysiology of Allergic Diseases and its Application to Diagnosis and Therapy," will introduce the results obtained in the above research.

Keywords：Lipidomic, Allergy, Bioactive lipid, Mass spectrometer

食物アレルギーや花粉症、アトピー性皮膚炎、喘息などのアレルギー性疾患を患う患者さんの数は年々増加の一途をたどり、現在国民の 3 分の 1 が何らかのアレルギー性疾患にかかっているとも言われる。これらの疾患が増加した理由として生活環境の変化や、食生活の近代化からくる腸内細菌叢の乱れなどが挙げられている。しかし依然として不明な点は多く、患者数を減らす方法の提案には至っていない。

細胞膜などから切り出される脂肪酸から代謝・産生され、生理活性をもつ脂質代謝物を“生理活性脂質”と呼ぶ。生理活性脂質として、プロスタグランジンやロイコトリエンなど炎症反応を引き起こすものが有名であるが、私達の体には、生理活性が明らかにされていないものを含め、非常に多くの脂肪酸代謝物が存在することが明らかになってきた。生体内におけるこれらの産生動態を見れば、いつどこでどのような生体反応が起きているのかを把握することができる。

私達の研究室では、①アレルギー反応とはそもそも何か、②生活環境の変化がなぜアレルギー性疾患を増やしたのか、③どうしたら治すことができるのか、を明らかに

© The Chemical Society of Japan

すべく、動物モデルやヒト患者を対象としてリピドミクス技術を応用した研究を進めてきた。尿や便、涙、鼻汁などの非侵襲的に採取でき、実診断にも応用しやすい標本を用いた評価も数多く行っており、様々な疾患マーカー候補を同定している。

本講演は、「リピドミクスを応用したアレルギー性疾患の病態解明と診断・治療への応用」と題し、上記研究で得られている成果を紹介する。

1) PGD2 deficiency exacerbates food antigen-induced mast cell hyperplasia. Nakamura T, et al. Nature Communications. 6:7514 2015.
2) Production of lipid mediators across different disease stages of dextran sulfate sodium-induced colitis in mice. Hamabata T, et al. Journal of Lipid Research. 59(4):586-595.2018.
3) Urinary PGDM, a prostaglandin D2 metabolite, is a novel biomarker for objectively detecting allergic reactions of food allergy. Inagaki S,et al..J Allergy Clin Immunol. S0091-6749(18)30995-3.2018.
4) 5,6-dihydroxy-8Z,11Z,14Z,17Z-eicosatetraenoic acid accelerates the healing of colitis by inhibiting transient receptor potential vanilloid 4-mediated signaling. Kobayashi K, et al. The FASEB journal. 35(4):e21238. 2021.
5) Urinary lipid profile of atopic dermatitis in murine model and human patients. Nagata N, et al. FASEB J. 35(11):e21949. 2021.

© The Chemical Society of Japan

分析データの集積と共有による医療課題の解決：新型コロナからの教訓

Facilitating medical research and development by global data sharing

○ (公財)実中研　所長・慶大名誉教授　末松 誠
○ Central Institute for Experimental Medicine and Life Science, Professor Emeritus Makoto Suematsu

Multiple gaps among different stakeholders in medical development result in considerable delay for the achievements. One of such gaps includes never-sharing behavior of individual researches who might compete each other. To maximize benefits for patients, data sharing among many different institutions and hospitals benefits patients through accelerating medical development. Experience happening in Japan during the COVID-19 period serves as an important lesson for fighting against infection and other medical task in the near-future.

医療研究開発には異なるStakeholderの間にGapが存在し、開発速度の律速段階となる。また個々の研究者による「データの囲い込み」も大きな障害となる。医療において患者の利益を最大限に生かすためには、多数の研究者や医療機関のデータ共有が必要な場合が少なくない。新型コロナ感染症においてはウイルスゲノムの国際データベースが大いに威力を発揮したが、残念ながら日本はデータベースを介したグローバルデータシェアリングでは大きな後れを取ったと言わざるを得なかった。広域な連携・分散した統合システムにより、病原体の遺伝情報だけでなく、付随した簡単な臨床タグ情報をつけてデータベース化することによって、近未来の感染症蔓延に備えることができると考えられる。

© The Chemical Society of Japan

再生医療、次世代治療薬開発の向けた、分析計測、自動化、AI 技術の活用

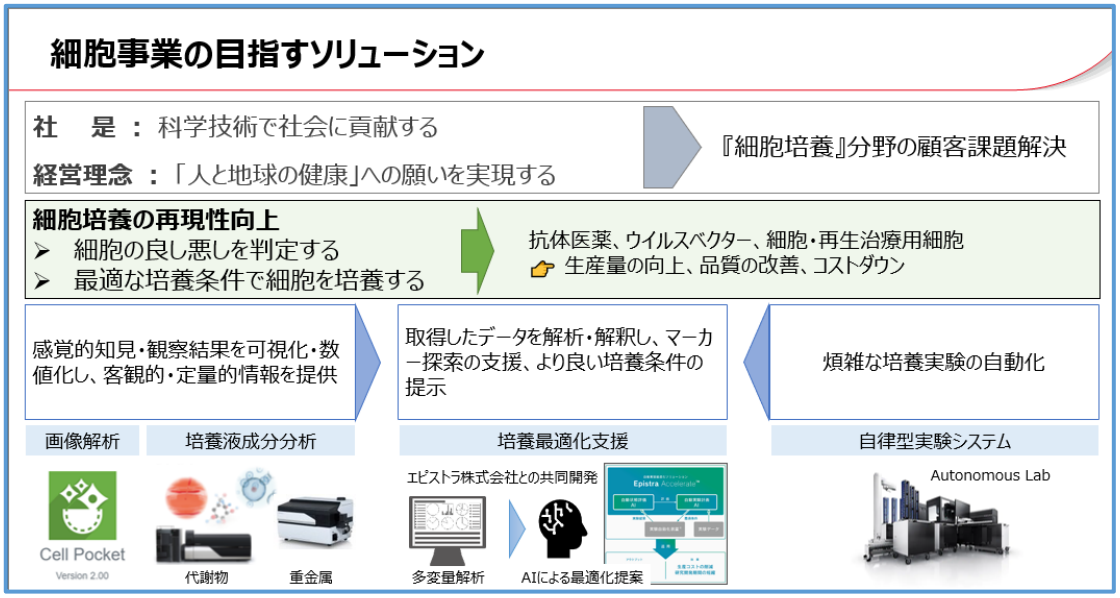
（島津製作所 分析計測事業部 ）江連　徹
Analytical measurement, automation, and AI technologies for regenerative medicine and next-generation therapeutic drug development (*Analytical & Measuring Instruments Division, Shimadzu Corporation*) ○Toru Ezure

To apply pluripotent stem cells to regenerative medicine and drug discovery applications, it is essential to establish the technology to manufacture high quality and large amount of stem cells. To realize the technology, it is important to establish a method to evaluate the quality of stem cells, and this has become a major challenge.

Therefore, we have established the methods to evaluate cell quality through cell culture media analysis and morphological observation. In this presentation, I will introduce our evaluation technology, including the latest examples of optimization and quantification of cell culture conditions using these analysis technologies and AI.
Keywords : Analytical Measurement, Automation, AI Technologies

多能性幹細胞を再生医療や創薬応用へと展開するために幹細胞を高品質かつ大量に供給する技術が必須である。この技術を実現するためには，幹細胞の品質評価方法の確立が重要であり、大きな課題にもなっている。

そこで我々は培地分析と形態観察による細胞の品質評価法の確立に取組んできた。本講演では、これら分析技術と AI を活用した培養条件の最適化や培養状態の定量化の最新事例を交え、当社の細胞品質評価技術をご紹介する。



© The Chemical Society of Japan

ヘルスケアに向けての島津製作所の取り組み

（株式会社 島津製作所）中島 宏樹
Shimadzu Effort for Healthcare Business (*Shimadzu Corporation*) Hiroki Nakajima

In the clinical business with utilizing analytical technology that we are promoting, we are focusing on three areas: clinical diagnosis, microbial testing, and cell business. Among these, in the fields of ① clinical diagnosis and ② microbial testing (clinical), we will aim to create new customer value by mainly deploying mass spectrometers as medical devices in the market.
① In clinical diagnosis, immunoassay devices are currently mainly used for clinical tests using blood and urine as a samples, but mass spectrometers have features such as simultaneous multi-component analysis and low running costs. We are leveraging group companies acquired through M&A to expand our testing reagent kits, strengthen connections between hospital networks and equipment, and promote the widespread use of mass spectrometers as a platform.
② In microbial testing (clinical), by combining our mass spectrometer with identification and susceptibility testing equipment and culture media, we can improve the speed of testing and provide one-stop solutions for the entire testing workflow.
Keywords : Healthcare; Mass Spectrometry; Clinical Laboratory Tests; Microbial Testing

当社が推進している分析技術を活用した臨床事業では、臨床診断・微生物検査・細胞事業の 3 つの領域に注力している。中でも①臨床診断及び②微生物検査（臨床）領域では、主に質量分析装置を医療機器として市場に展開し、新たな顧客提供価値の創造を目指している。

①臨床診断では、現在血液や尿を用いた臨床検査には主に免疫法装置が利用されている一方で、質量分析装置は多成分同時分析や安価なランニングコスト等の特長を有する。当社は M&A により獲得したグループ会社を活用し検査用試薬キットの拡充と院内ネットワークと装置の接続を強化し、プラットフォームとしての質量分析装置の普及を進めている。

②微生物検査（臨床）では、当社質量分析装置と菌種同定・薬剤感受性試験装置や培地を組み合わせることで、検査の迅速性向上やワンストップでのソリューション提供など、検査ワークフロー全体の価値向上を図る。



© The Chemical Society of Japan

質量分析によるアルツハイマー病血漿解析

（東大院医 [1]）○小田吉哉 [1]
Alzheimer's disease plasma analysis by mass spectrometry ([1]*Graduate School of Medicine, The University of Tokyo*) ○Yoshiya Oda,[1]

Plasma proteomics using mass spectrometry is not easy to detect low-expression proteins such as cytokines, and its quantitative accuracy is not good. Therefore, plasma proteomics using the Proximity Extension Assay, an immuno-PCR method, was performed. Mass spectrometry was used for plasma lipidomics. These two methods were performed on 282 Alzheimer's disease plasma samples. 1000 plasma proteins and approximately 700 lipids were detected. Among them, many of which are involved in vascular injury and protection, were altered. In addition, several lipid-associated proteins were significantly altered. In some cases, individual proteins altered neighboring factors, but there were also several factors that moved in the opposite direction of what would be expected. It seems that the body has a feedback mechanism to try to maintain homeostasis. For lipids, the relationship with the degree of unsaturation is of interest, and the degree of unsaturation of fatty acids has been implicated in cardiovascular risk. Some bile acids can damage the vascular endothelium. Considering the results obtained in this study together with the events already reported, slight changes in homeostatic function may be related to vascular endothelial cells, as Alzheimer's disease is a chronic disease that progresses very slowly, from the Preclinical stage to the onset.
Keywords : Alzheimer's disease; LC/MS; Proximity Extension Assay; Proteomics; Lipidomics

質量分析を使った血漿プロテオミクスはサイトカインなど発現量が少ないタンパク質を検出することは容易ではなく、定量精度も良くない。そこでイムノ PCR 法である Proximity Extension Assay による血漿プロテオミクスを実施した。血漿リピドミクスでは質量分析を用いた。この２つの方法をアルツハイマー病血漿サンプル 282 検体に対して実施した。その結果約 1000 個の血漿タンパク質と約 700 個の脂質が定量でき、有意に変化した分子の多くが血管傷害と保護に関与していた。さらに、いくつかの脂質関連タンパク質が有意に変化していた。その中の幾つかについては、個々のタンパク質が隣接する因子を変化させることもあったが、予想とは逆の方向に動く因子もいくつかあった。生体には恒常性を維持しようとするフィードバック機構があるため相反する変化が観測されたと思われる。脂質については、不飽和度との関係が興味深く、脂肪酸の不飽和度は心血管リスクに関与している。胆汁酸の中には血管内皮にダメージを与えるものもある。本研究で得られた結果とすでに報告されている事象を合わせて考えると、アルツハイマー病が前臨床段階から発症まで非常にゆっくりと進行する慢性疾患であることから、恒常性維持機能のわずかな変化が血管内皮細胞の機能低下と関係している可能性がある。

© The Chemical Society of Japan