

Wed. Mar 18, 2026

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures : Award Presentations, Special Lectures

9:00 AM - 11:30 AM JST | 12:00 AM - 2:30 AM UTC | B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Teppei Yamada, Kazuo Tanaka, Mitsuru Kitamura

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Chemical Education

9:00 AM - 9:50 AM JST | 12:00 AM - 12:50 AM UTC

[B1326-2am-01] International promotion of the chemical education system of the Japanese model and development of the experience-based chemical experiment teaching materials

○Yumiko Takagi¹ (1.Kagawa University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award Presentation

9:50 AM - 10:40 AM JST | 12:50 AM - 1:40 AM UTC

[B1326-2am-02] Materials Development Based on Inter-Element Fusion and Expansion into Multi-Element Materials

○Hiroshi Kitagawa¹ (1.Kyoto University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

10:40 AM - 11:30 AM JST | 1:40 AM - 2:30 AM UTC

[B1326-2am-03] Versatile Synthetic Strategy for Architecturally Complex Polymers

○Toshifumi Satoh^{1,2,3} (1.Faculty of Engineering, Hokkaido University, 2.ICReDD List-PF, Hokkaido University, 3.National Central University, Taiwan)

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures : Award Presentations, Special Lectures

1:00 PM - 3:00 PM JST | 4:00 AM - 6:00 AM UTC | B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-2pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun Takaya, Shinji Toyota

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

1:00 PM - 1:30 PM JST | 4:00 AM - 4:30 AM UTC

[B1326-2pm-01] Functional Material Design based on the Exchange Interaction in Multi-radical Systems

○Daiki Shimizu¹ (1.Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

1:30 PM - 2:00 PM JST | 4:30 AM - 5:00 AM UTC

[B1326-2pm-02] Catalysis of Frustrated Lewis Pair under Photoirradiation

○Yoshitaka Aramaki¹ (1.Nagoya University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

2:00 PM - 2:30 PM JST | 5:00 AM - 5:30 AM UTC

[B1326-2pm-03] Development of Functional Macrocycles Enabled by Heteroatom Incorporation

○Shunsuke Ohtani¹ (1.Graduate School of Engineering, Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

2:30 PM - 3:00 PM JST | 5:30 AM - 6:00 AM UTC

[B1326-2pm-04] Nitrogen-Doped Triptycenes: Synthesis and Applications in Chiral Materials

○Ryo Inoue¹ (1.Graduate School of Science, University of Hyogo)

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures : Award Presentations, Special Lectures

🏠 Wed. Mar 18, 2026 9:00 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 18, 2026 12:00 AM - 2:30 AM UTC | 🏠 B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-2am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Teppei Yamada, Kazuo Tanaka, Mitsuru Kitamura

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Chemical Education

9:00 AM - 9:50 AM JST | 12:00 AM - 12:50 AM UTC

[B1326-2am-01] International promotion of the chemical education system of the Japanese model and development of the experience-based chemical experiment teaching materials

○ Yumiko Takagi¹ (1.Kagawa University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award Presentation

9:50 AM - 10:40 AM JST | 12:50 AM - 1:40 AM UTC

[B1326-2am-02] Materials Development Based on Inter-Element Fusion and Expansion into Multi-Element Materials

○ Hiroshi Kitagawa¹ (1.Kyoto University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

10:40 AM - 11:30 AM JST | 1:40 AM - 2:30 AM UTC

[B1326-2am-03] Versatile Synthetic Strategy for Architecturally Complex Polymers

○ Toshifumi Satoh^{1,2,3} (1.Faculty of Engineering, Hokkaido University, 2.ICReDD List-PF, Hokkaido University, 3.National Central University, Taiwan)

化学教育の国際展開と体験型化学実験教材の開発

(香川大教育) 高木由美子

International Promotion of the Chemical Education System of the Japanese Model and Development of the Experience-Based Chemical Experiment Teaching Materials (*Faculty of Education, Kagawa University*) Yumiko Takagi

Pioneering the development of chemistry teaching materials and utilizing Ionic liquids resources to promote chemistry education, It had expand these activities nationwide and internationally via the internet. Furthermore, science exhibitions both domestically and internationally, alongside outreach lectures, have been implemented to promote chemistry education. The contributions have been made to activities encouraging female students to pursue careers in science.

Keywords : Teaching Materials; Micro Scale Chemistry; Science Fair; Nutrition Education

1. 国際的展開事例を含む体験型化学実験教材の開発

室温で熔融状態の塩は「イオン液体」と呼ばれ、過去 20 年間で大きく進展した分野であり、化学教材として非常に面白い素材である。イオン液体のなかでも磁性イオン液体は視覚的にも不思議さでもインパクトがある物質である。安価なイオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([Bmim]Cl) と金属塩から様々なカラフルな磁性イオン液体を合成し教材化した。

2011 年の東日本大震災後に実施された「実験室の設備を利用しなくても実施できる化学実験 (第 9 回国際マイクロスケール実験シンポジウム 2017 年)」、「コロナ禍後の三密を避ける化学実験 (2022 年)」などの様々な機会でもイオン液体などを教材とする実験を紹介してきた。2008 年にはアメリカ・コロラド州立大学と香川大学をつなぎ、遠隔授業で「マイクロスケール実験」に関する実験講座を免許更新講習として実施し、2009 年にはアメリカの教員を対象にした実験授業をコロラド州立大学で実施した。さらに、日本-台湾間で SDGs カリキュラム開発(2024 年)、日本-ブルネイ・ダルサラーム国 (以下ブルネイと略す) におけるオンラインコンテンツ教材開発など様々なサイエンス啓発事業を実施しており、2024 年にブルネイで開催された「持続可能な開発目標と生涯学習のための公衆衛生、環境、および教育に関する第 2 回国際会議」では基調講演を行った。この会議の様子は文部科学省発行の文教ニュース (2024 年 7 月 22 日) でも紹介された。

2. 国内外におけるサイエンス展による化学教育普及活動

2002 年から毎年 10 月の化学の日に合わせて、「夢・化学 21」事業を香川地区では「夢化学 21 in Kagawa」と題して主催し、現在までに 22 回開催してきた。また、2011 年日本化学会中国四国支部主催の「おもしろワクワク化学の世界・化学展」は 3 日間を通して 3,700 名もの参加者を集めた。2012 年からは、香川県独自のサイエンス展を夏休みなどに毎年実施し、演示実験や体験実験を通して児童生徒に化学の面白さや不思議さを体験できる機会を提供してきた。コロナ禍中の 2021 年と 2022 年は、実験教

材キットを 1,000 個作成し参加申込者に無料配布したうえで、当日、学生と担当教員による Zoom でのオンライン個別指導に加えて HP 上に説明動画を掲載するという遠隔体験型サイエンス展を実施した。この企画は地元の香川県内に加えて全国から参加申し込みがあり盛況であった。2025 年度においても、マイクロスケールケミストリーを中高生対象に実施するオープンスクールなど大学・地域共創プラットフォーム香川産学官共創チャレンジ支援事業を実施した。

ブルネイにおける食育教育を含むサイエンス教育全般にも貢献してきた。2024 年 8 月に香川県で開催したサイエンス展に、ブルネイ・ダルサラーム大学から 6 名の研究者を香川大学に招聘したが、彼らはこの経験を基にして 2025 年 6 月にブルネイで初めてのサイエンス展をブルネイ・ダルサラーム大学で開催した。このようなブルネイの科学教育事業への貢献に対して感謝状が授与された。

3. 国際教育研究交流を含む女子中高生理系選択推進活動

2023 年から香川大学ダイバーシティ推進室長をつとめ、2023 年から 2024 年に、科学技術振興機構 (JST) の支援を得て、女子中高生の理系進路選択支援プログラムを主催した。この事業は、中高生、保護者、教員などに、女性研究者のキャリアパスやロールモデルを示し、女性の理工系への進学を促進、さらなる拡充を図ることを目的にしたものである。この事業において、今までなされていなかった国際教育研究交流を本プログラムに取り入れ香川県内の 5 つの高等学校で海外学術交流協定校大学生による理系分野の学生の研究紹介と化学実験授業を実施し、同時にその活動をオンライン配信して参加校の生徒との交流会を実施した。さまざまな活動の総数は 28 回、この行事の様子は、JST 本部での全体報告会、HP などで全国に公開され、マスメディアでも 2 年間で 16 回取り上げられた。

4. 終わりに

これまで化学教材の開発と、その教材を用いた化学啓発活動を香川地域のみならず Web 配信を通して全国的に展開し、さらに米国、ブルネイ、台湾、タイで国際的にも展開してきた。また、近年、女子生徒の理系進路啓発活動にも貢献することができた。これらの活動を評価いただき、たいへん光栄に思うと同時に、これからも教育・普及活動に係わっていきたくと決意を新たにしている。最後になりましたが、これまで熱心にご指導くださいました先生方、国際交流活動やサイエンス展に協力くださった皆様方、高木研究室の学生諸氏、常に後方から支援をいただいた日本化学会事務局の皆様に深く感謝いたします。

- 1) Synthesis of Magnetic Ionic Liquids and Teaching Materials: Practice in Science Fair, Takagi, Y. *Chem Teach Int*, **2025**, 7, (2), 371-376.
- 2) COVID-19 蔓延下におけるマイクロスケール実験の有用性, 荻野和子; 片岡 久美子; 猪俣慎二; 生田 博将; 高瀬つぎ子; 高木由美子; 高橋智香, *化学と教育*, 2022, 70, 44 - 47.
- 3) イオン液体の科学-環境調和型教材への応用, 高木由美子, *Electrochemistry*, **2011**, 79(1), 40-44.
- 4) イオン液体の科学-新素材としてのイオン液体-, 高木由美子, *化学と教育*, **2008**, 56, 544 - 545.

元素間融合を基軸とする物質開発と多元素物質への展開

(京大院理) ○北川 宏

Materials Development Based on Inter-Element Fusion and Expansion into Multi-Element Materials (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Hiroshi Kitagawa

Multi-element solid-solution alloys and nanomaterials have been explored using combinations of elements that do not mix in bulk, employing non-equilibrium synthesis methods such as the hydrogen process, spray simultaneous reduction, and subcritical/supercritical flow methods. A lot of new materials have been successfully synthesized, and highly active catalysts have been developed.

Keywords : Multi-element; Solid-solution alloy; Non-equilibrium synthesis; Flow synthesis

我々は、水素プロセス法や噴霧同時還元法、亜臨界/超臨界フロー法などの非平衡合成法を駆使して、バルクでは混じらない元素の組合せによる固溶合金化と多元素ナノ物質の探索を行い、数多くの新物質合成と触媒を中心とする新機能開発に成功した。以下にその概要を述べる。

1. 非相溶性元素による二元系固溶ナノ合金の開発と機能探索

固溶合金では組成により連続的に物性が制御でき、元素間のシナジー効果を最大化することが可能である。しかしながら二元系合金の多くは常温常圧付近で相分離型であり、元素間のシナジー効果は期待できない。そこで、非平衡合成法である水素プロセス法と噴霧同時還元法を独自に開発し、バルクでは混じらない元素の組合せによる固溶合金化を行い、人工擬パラジウム (AgRh)、人工ロジウム (PdRu) など、多くの新物質開発に成功した。

2. 配置エントロピー効果を活用した高安定・高活性三元触媒固溶合金の開発

配置エントロピーを増大させ高い耐久性を獲得することを目指して、人工ロジウム合金 (PdRu) に Ir を固溶させた三元系固溶ナノ合金 (PdRuIr) を開発し、極めて高い活性の三元触媒性能を示すことを明らかにすると共に、配置エントロピーと混合エントロピーの両方を活用する方法を導き、高耐久な高効率機能性固溶合金の設計に関する指針を提供した。この指針に基づき、機械学習やデジタルスクリーニングを活用した材料創製インフォマティクスとハイスループットスクリーニングにより、高性能・高耐久な多元系固溶ナノ合金による自動車排ガス触媒の開発に成功している。

3. 超臨界/亜臨界ソルボサーマル連続フロー合成法による多元素ナノ物質の創製

触媒担体のスラリーを同時に流せる超臨界/亜臨界ソルボサーマル連続フロー合成装置の開発を行った。本装置では、500 °C、40 MPa までの高温・高圧下での合成が可能である。本装置では、様々な金属イオンが溶けている溶媒を瞬時に超臨界・亜臨界流体に移行させ、各金属イオンを瞬時に金属原子に同時還元・合金化し (反応時間は 1 s 以下)、10~20 s 程度の短時間で室温に冷却させることによって、最少サイズで 1 nm 級の多元素固溶ナノ合金を合成することが可能である。

特殊構造高分子の簡便合成法開発

(北大院工¹・北大 ICR_eDD List-PF²・国立中央大学³) ○佐藤 敏文^{1,2,3}

Versatile Synthetic Strategy for Architecturally Complex Polymers

(¹Faculty of Engineering, Hokkaido University, ²List Sustainable Digital Transformation Catalyst Collaboration Research Platform (ICReDD List-PF), Institute for Chemical Reaction Design and Discovery, Hokkaido University, ³National Central University, Taiwan)

○Toshifumi Satoh^{1,2,3}

The application of polymeric materials has expanded beyond conventional uses into cutting-edge fields, necessitating precise molecular design tailored to specific target applications. In the design of such functional polymers, control over polymer chain architecture has gained increasing recognition as a crucial structural element in polymer design, as it enables the emergence of physicochemical properties and functions distinct from those of linear polymers. In particular, architecturally complex polymers, such as cyclic, star-shaped, graft, and (multi)block polymers, have attracted considerable attention due to their unique properties and functionalities. However, existing methodologies for the precise synthesis of these architecturally complex polymers remain limited. To address these issues, our group has synthesized well-defined architecturally complex polymers through various approaches. In this presentation, I will introduce our recent efforts toward the efficient synthesis of architecturally complex polymers.

Keywords : Architecturally complex polymer; Polymerization; Polymer synthesis

高分子材料の応用範囲は汎用用途を超え最先端領域へと広がっており、目的とする利用用途に応じた精緻な分子設計が要求される。こうした様々な機能性高分子の設計において、高分子鎖のかたちの制御は線状高分子とは異なる物性や機能を付与することに繋がるため、高分子デザインにおける重要な構造要素として認識されつつある。中でも、環状や星型、クラフト型、(マルチ)ブロック型などの特殊構造高分子はユニークな物性・機能を発現することから注目を集めている。しかし、これらの特殊構造高分子の既存の精密合成法は限られており、機能はおろか「構造—諸物性」の相関理解すら進んでいない状況にある。筆者らは以前より基礎的な物性解明を目指し、様々なアプローチで構造明確な特殊構造高分子の合成研究を展開してきた。本講演では、筆者らが近年取り組んできた効率的な特殊構造高分子の合成について紹介したい。

【多環状高分子の簡便合成法の開発】

環状高分子は単純な「単環状高分子」と8の字型、三つ葉型、四つ葉型、かご型、グラフト型等の「多環状高分子」に分類される。単環状高分子の精密合成法に関しては近年多くの報告がなされているが、多環状高分子の合成例は手塚らや Monteiro らにより報告されているが例が少なく、生成高分子の系統的な機能・物性解析を可能とする効率的かつ簡便な精密合成法が求められている。著者らはこれらの課題を解決すべく単環状および多環状高分子の独創的で革新的な種々の精密合成法を開発し、生

成高分子の系統的な機能・物性を報告した (Figure 1)。たとえば、末端官能基化マクロモノマーを用いた環化反応および環化重合により、低分散度の単環状および多環状高分子の精密合成を達成した¹⁻⁴⁾。この合成法では、環サイズ(環員数)と環数(重合度)を容易にコントロール出来、環化重合では世界最高値である約 1000 員環からなる多環状高分子の合成にも成功した⁵⁾。

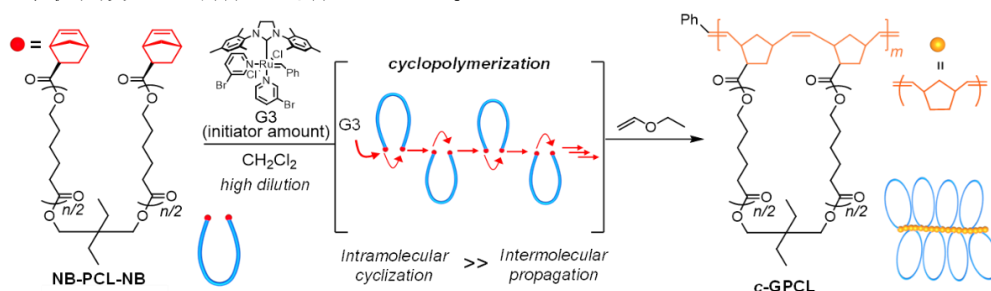


Figure 1. Cyclopolymerization of linear bifunctional macromonomers to synthesize multicyclic polymers.

【特殊構造ブロック共重合体のワンポット・ワンステップ合成法の開発】

ブロック共重合体は単一成分の高分子あるいは複数の高分子の混合物では見られないマイクロ相分離と呼ばれる特異な性質を示し、材料の力学的挙動などと密接に関連している。しかし、ブロック共重合体の合成には一般的に、複数のステップを要することから、多くのコストや時間を費やす欠点が挙げられる。以上の観点から、ブロック共重合体を簡便かつ環境に優しいプロセスで合成する手法の開発に興味を持たれる。筆者らは高機能ポリエステル シンプルかつ汎用的な合成手法の開発を目指し、触媒にアルカリ金属カルボン酸塩などを用いて、複数モノマーの混合物の重合が自動で切り替わる“セルフスイッチ重合”の開発を行ってきた。具体的には、環状酸無水物、環状エーテル、環状エステル混合物を用いた無溶媒重合において、「環状酸無水物と環状エーテルの開環交互共重合」と「環状エステルの開環重合」が自動で切り替わり、構造明確な(マルチ)ブロック共重合体を得る方法論を開発した(Figure 2)⁶⁻¹¹⁾。この重合法は、環境低負荷なアルカリ金属カルボン酸塩を触媒に用いたワンポット・ワンステップでの無溶媒重合であることから、環境調和型のポリエステル重合法として有用である。

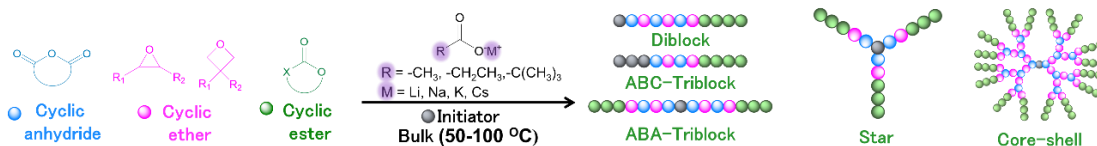


Figure 2. Self-switchable polymerization of mixed cyclic anhydrides, cyclic ethers, and cyclic esters with alkali metal carboxylate as a catalyst and alcohol as an initiator.

- 1) *Macromolecules* **2018**, *51*, 3855, 2) *Macromolecules* **2021**, *54*, 9079, 3) *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 440, 4) *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 97, 5) *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 3099, 6) *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 5999, 7) *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1790, 8) *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 16, 9) *Macromolecules* **2024**, *57*, 3741, 10) *Polymer J.* **2025**, *57*, 1153, 11) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1003.

Award Presentations, Special Lectures | Award Presentations, Special Lectures : Award Presentations, Special Lectures

📅 Wed. Mar 18, 2026 1:00 PM - 3:00 PM JST | Wed. Mar 18, 2026 4:00 AM - 6:00 AM UTC | 🏢 B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-2pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Jun Takaya, Shinji Toyota

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

1:00 PM - 1:30 PM JST | 4:00 AM - 4:30 AM UTC

[B1326-2pm-01] Functional Material Design based on the Exchange Interaction in Multi-radical Systems

○ Daiki Shimizu¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

1:30 PM - 2:00 PM JST | 4:30 AM - 5:00 AM UTC

[B1326-2pm-02] Catalysis of Frustrated Lewis Pair under Photoirradiation

○ Yoshitaka Aramaki¹ (1. Nagoya University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

2:00 PM - 2:30 PM JST | 5:00 AM - 5:30 AM UTC

[B1326-2pm-03] Development of Functional Macrocycles Enabled by Heteroatom Incorporation

○ Shunsuke Ohtani¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

2:30 PM - 3:00 PM JST | 5:30 AM - 6:00 AM UTC

[B1326-2pm-04] Nitrogen-Doped Triptycenes: Synthesis and Applications in Chiral Materials

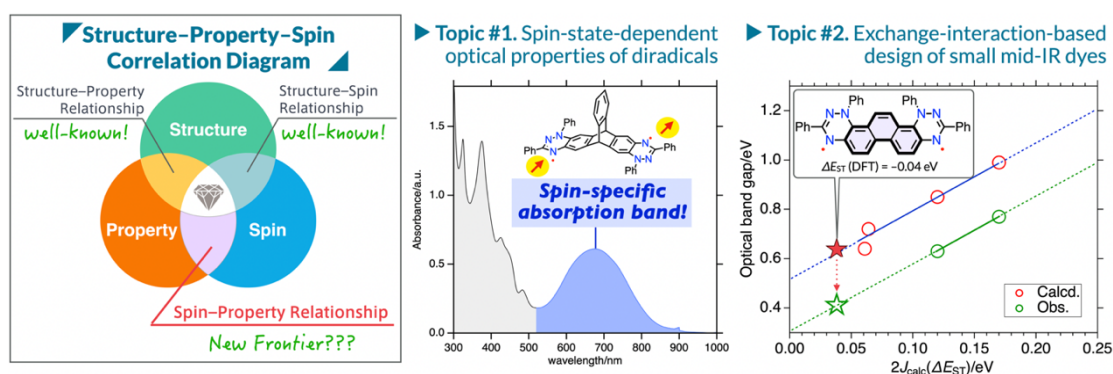
○ Ryo Inoue¹ (1. Graduate School of Science, University of Hyogo)

ラジカル間の交換相互作用制御に基づく機能性有機分子系の創製

(京大院工) ○清水 大貴

Functional Material Design based on the Exchange Interaction in Multi-radical Systems
(Graduate School of Engineering, Kyoto University) Daiki Shimizu

The properties of discrete molecular systems are determined by their structure, charge, and spin state. Therefore, it is important to comprehensively design the three factors (structure, charge, and spin) for novel functional materials. The spin-property relationship is less explored, while structure-property and structure-spin relationships have been extensively studied. From such a perspective, we have investigated the spin-state-dependent properties of molecules and the exchange-interaction-driven molecular design approach for functional materials. In this presentation, two of our recent research topics will be reported.



The first topic is the spin-state-dependent optical properties of organic multi-radical systems. Organic diradicals generally exhibit a small singlet-triplet energy gap, leading to a significant population of excited spin states even at room temperature. However, it has been considered that such an interaction as weak as the thermal energy does not make a significant difference in the photophysical properties of the different spin states. We found a diradical with a weak through-space spin-spin interaction, exhibiting absorption spectra that are strongly dependent on its spin state. The spin-dependent absorption feature allowed spin-selective photoexcitation, revealing spin-dependent excited-state dynamics. The second topic is exchange-interaction-based molecular design for exceptionally small optical band gaps. Near- to mid-IR responsive chromophores, characterized by their ability to produce an exciton across the electronic transition to the vibrational energy region, hold significant potential for various applications. We experimentally established a linear correlation between the exchange interaction of diradicals and the optical band gap of their 1e-oxidized radical cation state. By leveraging the relationship, we designed a chromophore with only 590 Da, exhibiting a mid-IR electronic transition at 2000 cm^{-1} (5000 nm). Finally,

Keywords : Stable radical; Exchange interaction; Spin-Property relationship; Diradical; Mid-IR absorption

分子の性質は、第一原理的には「構造 (電荷) とスピン状態」によって決定される。したがって新規な機能性材料を開発するためには、これらの要素を総合的に設計することが重要だと考えられるが、「構造-物性」相関や「構造-スピン」相関が構造有機化学分野・分子磁性領域で詳細に調査されてきたことに対して「スピン-物性」相関はほとんど研究されていない。我々はこのような観点から、複数のスピン状態を取ることができる有機開殻電子系に着目し、スピン状態依存的な物性の解明やスピン間相互作用を指標とした機能性材料の設計について研究してきた。本講演では有機開殻分子系の「弱い」交換相互作用に着目した研究について最新の成果を報告する。

はじめに分子のスピン状態と光学特性の関係について議論する^[1,2]。有機ジラジカルは数 kJ/mol 程度の小さな交換相互作用 (一重項/三重項エネルギーギャップ) により、室温でも励起スピン状態が平衡状態として共存する。このスピン間相互作用は分子間の CH/ π 相互作用と同程度の弱い相互作用であり、分子が吸収する可視光のエネルギーとは2桁も異なることから、この相互作用が光物性に及ぼす影響はほとんどないと考えてしまう。しかし実際には、弱いスピン間相互作用で結ばれたジラジカルがスピン状態に強く依存した光学特性を示しうることを示す (Topic #1)。

次のトピックでは「ラジカル間の弱い相互作用から狭い光学バンドギャップを作り出す」という発想に基づいた近赤外色素分子の設計について報告する。^[3,4] これまで有機分子で狭い光学バンドギャップを実現してきた π 拡張戦略は、必然的に巨大で合成や取り扱いの難しい分子を要請してしまうことが課題と考えた。そこで我々は、ジラジカルの弱い交換相互作用を光学バンドギャップに反映させることで、小分子で狭い光学バンドギャップを実現できないかと考えた。実際に交換相互作用の異なるジラジカル化合物を系統的に調査したところ、中性状態のスピン間交換相互作用と一電子酸化体の光学バンドギャップが線形な相関係にあり、スピン間相互作用を指標として光学バンドギャップを精密制御できることを示した。これまでに分子量 590 程度でありながら 5000 nm (2000 cm^{-1}) にいたる吸収帯を示すラジカルカチオンを見出している (Topic #2)。

最後に、Anti-Ovchinnikov 型の高スピン状態を示すジラジカルを報告する。^[5] このジラジカルは *o*-キノジメタン型の閉殻電子構造が描けるにも関わらず高スピン基底状態を示す珍しいジラジカルである。本発表ではこの化合物の分子軌道からこの強磁性相互作用の由来と新たな高スピン化学種の設計指針を紐解くほか、三重項[16] π 環状共役系に由来した基底状態 Baird 芳香族性の発現について紹介する (Topic #3)。

- 1) [D. Shimizu](#), H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *ACS Cent. Sci.* **2024**, *10*, 890.
- 2) T. Aoki, H. Sotome, [D. Shimizu](#), H. Miyasaka, K. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202418655.
- 3) T. Yamada, [D. Shimizu](#), K. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 9175.
- 4) Y. Fujimoto, [D. Shimizu](#), K. Matsuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2025**, *16*, 11242.
- 5) T. Yamada, T. Shinozuka, [D. Shimizu](#), K. Matsuda, *Manuscript in preparation*.

光照射下における Frustrated Lewis Pair の触媒化学

(名大院工¹) 荒巻 吉孝¹

Catalysis of Frustrated Lewis Pair under Photoirradiation

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) Yoshitaka Aramaki¹

Reactions involving Lewis acid and base have traditionally been understood as two-electron transfer process, including those mediated by sterically hindered Lewis pairs known as frustrated Lewis pairs (FLPs). Meanwhile, with the development of FLP chemistry, it has been reported that certain FLP systems can operate via single-electron transfer (SET) mechanisms.¹ Since such SET process can simultaneously generate two reactive radical intermediates, they represent a potentially powerful strategy for radical generation in organic synthesis.² However, owing to the inherent structural limitation of FLPs capable of undergoing SET, their synthetic application had remained limited to stoichiometric reactions, and the catalytic execution had not been achieved.

We hypothesized that alleviating these structural constraints would enable the catalytic utilization. This consideration led us to explore photoinduced SET as a means to access such reactivity. In this lecture, I will represent the discovery of photoinduced SET within an FLP and its catalytic application. In addition, I will discuss the design and its catalytic functions of *p*-borylthiophenol, which generates photoactive intramolecular FLP.

Keywords : Single-Electron Transfer (SET); Frustrated Lewis Pair; Photocatalyst; Radical; Hydrogen Atom Transfer (HAT) **【最大 5 words】**

有機合成化学において、ルイス酸・塩基間での反応は二電子移動を伴うものとして長らく理解されてきた。一方、2000年代に発見された配位結合を形成しにくい嵩高いルイス酸・塩基対 frustrated Lewis pair (FLP) の反応機構解析により、従来二電子移動反応により進行すると考えられていた系の中に、一電子移動反応 (SET) を介して進行する系も存在することが2015年頃から報告されつつある¹。FLP間のSETは、活性なラジカル種を同時に二種類発生させる点で、合成化学における新たなラジカル発生法として大きな可能性を有している。しかし、SETが進行するルイス酸・塩基対には明確な構造的制限が存在するため反応剤としての利用に留まり、触媒的应用には至っていなかった²。講演者は、FLP内SETを汎用性の高い素過程へと昇華できれば、その触媒的应用が可能になるのではないかと考え、その鍵として「光誘起SETの利用」という着想に至った。本講演では光照射下におけるFLP内SETの発見過程に至る経緯とその触媒化学への応用展開について議論する。

まず、ルイス酸として汎用されているB(C₆F₅)₃、ルイス塩基として*p*-ブロモジメチルアニリンのモデルFLP系において光誘起SETの検証を行った。本系では基底状態においてSETは進行しないが、405 nm LEDの照射を行ったところSETの進行が分光学的に確認できた。更なる詳細な機構解析の結果、このSETは電荷移動錯体(EDA錯体)を鍵中間体とすることが明らかとなった(Scheme 1a)³。この素反応を触媒的に

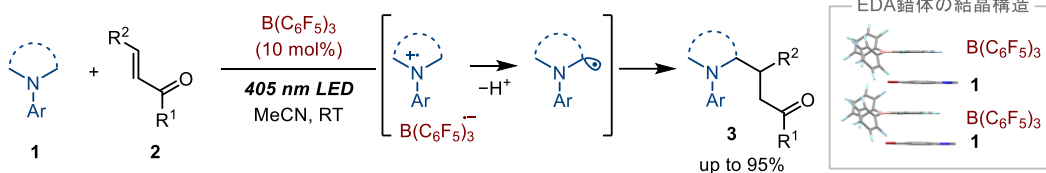
利用し、アニリン類 **1** を基質とする炭素-炭素結合形成反応ができることを明らかにし、FLP 内 SET の触媒的利用が可能であることを実証した。加えて、EDA 錯体形成という基質の制約を克服するため、 $B(C_6F_5)_3$ の直接励起状態による一電子酸化能を見出し、これを鍵反応としたベンジル位 C-H 結合の直截的変換反応も開発した⁴。

これら2つの成果は光照射下での FLP 内での SET を触媒的に利用した先駆的例であるが、ラジカル触媒として機能しているのはルイス酸側のみであり、かつ反応様式も電子不足オレフィンへのラジカル付加反応に限定されていた。そこで講演者はルイス塩基由来のラジカルも触媒的に機能させることで、2つのラジカル触媒機能を協奏的に利用したラジカル-ラジカルクロスカップリングが可能になると考えた。その実現には、効率的な FLP 内 SET が不可欠であると考え、可視光活性な分子内 FLP を利用するという着想に至った。そこで脱プロトン化後に可視光活性分子内 FLP となるポリルチオフェノールを設計・開発した (Scheme 1b)⁵。本分子は、当初想定していた一電子還元剤、水素原子引抜き (HAT) 剤としての機能に加え、チオール自身がブレンステッド酸として機能しており、一分子で3つの触媒機能を段階的に発現できる特異な触媒であることが明らかになった。このような3つの触媒機能を協奏的に利用してベンジルアルコール **4** とケトン **5** を原料とする嵩高い1,2-ジオール **6** の合成において非常に有効な触媒として機能することを見出した。

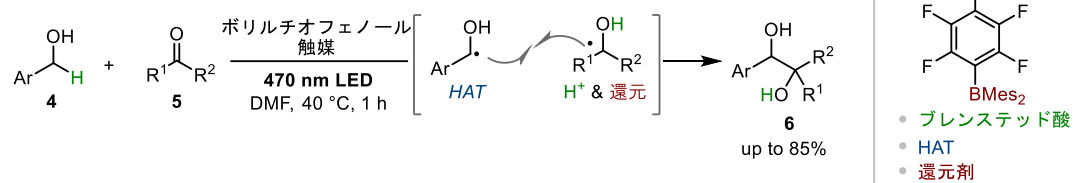
本講演では以上3つの触媒システムについて、反応機構解析や触媒の機能解析を中心に詳細に議論する。

Scheme 1

(a) FLP内での光誘起一電子移動を利用した触媒的炭素-炭素結合形成反応



(b) ポリルチオフェノール触媒を用いた1,2-ジオール合成



- 1) L. L. Liu, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3454.
- 2) M. Ju, Z. Lu, L. F. T. Novaes, J. I. Martinez Alvarado, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 19478.
- 3) Y. Aramaki, N. Imaizumi, M. Hotta, J. Kumagai, T. Ooi, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4305
- 4) Y. Aramaki, Y. Uchida, R. Ishikawa, T. Ooi, *J. Photochem. Photobio.* **2023**, *18*, 100206.
- 5) T. Kikura, Y. Taura, Y. Aramaki, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 20425.

ヘテロ元素導入を鍵とした大環状分子の機能開拓

(京大院工) ○大谷 俊介

Development of Functional Macrocycles Enabled by Heteroatom Incorporation (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Shunsuke Ohtani

Macrocyclic molecules exhibit unique properties, such as molecular recognition via an internal cavity and supramolecular assembly enabled by their high symmetry, and they play important roles in host-guest and supramolecular chemistry. To date, many macrocyclic molecules have been developed. However, most of them are constructed primarily from hydrocarbon frameworks. Therefore, introducing heteroatoms to diversify the electronic properties and conformations of macrocycles remains largely unexplored, even though it could lead to unusual assemblies and new electronic/optical properties. In this work, we introduced heteroatoms into the bridging units of carbon-based macrocycles. Incorporation of silicon increased conformational flexibility owing to longer bond lengths and also enhanced electronic communication within the cyclic framework (Figure 1a).¹ Partial incorporation of nitrogen caused a pronounced red-shift in the emission spectrum and enabled solid-state luminescence (Figure 1b).² In addition, dense incorporation of sulfur atoms into cyclic scaffold induced a dimer formation in the crystal, driven by twelve S···S interactions (Figure 1c).³

Keywords : *Macrocyclic Molecule; Heteroatom; Supramolecular Chemistry*

環状分子は、空孔を利用した分子認識や、高い対称性に基づく自己集合など、通常の分子には見られない特異な性質を示す。そのため、ホスト-ゲスト化学および超分子化学において重要な役割を担ってきた。これまで多様な環状分子が設計・合成されてきた一方で、その多くは炭化水素骨格からなる。したがって、ヘテロ元素の導入によって環状分子の電子的・立体的性質を多様化するという観点では、依然として未開拓な領域が多く残されており、ヘテロ元素の導入は、環構造に由来する特異な集合体形成や、新しい電子・光学機能の発現につながる可能性がある。講演者はこれまで、炭素骨格からなる既存の環状骨格の架橋部位にヘテロ元素の導入を行ってきた。例えば、炭素からケイ素原子に置き換えることで、結合長の伸長に起因するコンホメーション自由度の向上と、環骨格内の共役拡張を達成した (Figure 1a)¹。また、架橋部位に窒素原子を部分的に導入することにより、発光スペクトルの顕著な長波長シフトと固体発光性を見出した (Figure 1b)²。さらに、硫黄原子を含む芳香族ユニットを環骨格中に高密度に配置すると、結晶中で計 12 点の硫黄-硫黄相互作用が協奏的に形成され、2 つの環骨格がスタッキングした特異な二量体構造が得られることを明らかにした (Figure 1c)³。

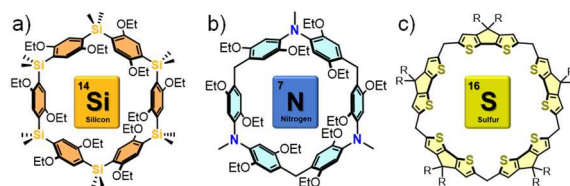


Figure 1. Chemical structures of the macrocycles reported in this presentation.

また、架橋部位に窒素原子を部分的に導入することにより、発光スペクトルの顕著な長波長シフトと固体発光性を見出した (Figure 1b)²。さらに、硫黄原子を含む芳香族ユニットを環骨格中に高密度に配置すると、結晶中で計 12 点の硫黄-硫黄相互作用が協奏的に形成され、2 つの環骨格がスタッキングした特異な二量体構造が得られることを明らかにした (Figure 1c)³。

[1] Ohtani, S.; Akine, S.; Kato, K.; Fa, S.; Shi, T.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 4695. [2] Ohtani, S.; Nakaguchi, K.; Kato, K.; Ogoshi, T. *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202400106. [3] Ohtani, S.; Murakami, K.; Nakaguchi, K.; Kato, K.; Koo, Y.; Seki, S.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 24793.

含窒素トリプチセン類の合成とキラル材料への展開

(兵庫県立大院理) ○井上 僚

Nitrogen-Doped Triptycenes: Synthesis and Applications in Chiral Materials (*Graduate School of Science, University of Hyogo*)○Ryo Inoue

Nitrogen atom doping (NAD) into π -conjugated systems has emerged as a powerful strategy for tuning electronic structures and introducing basicity, and has been widely applied in n-type semiconductors and emissive materials. However, NAD in three-dimensional (3D) π -conjugated systems has remained largely unexplored due to synthetic challenges, despite its potential to generate advanced functions through the synergy between molecular topology and nitrogen atom properties. We successfully developed key precursors and synthetic methods to introduce NAD into triptycene, a representative 3D molecular scaffold. The resulting compounds exhibited NAD-induced chirality, leading to the first ternary circularly polarized luminescence (CPL) switching based on acid–base titration, as well as highly unique molecular assembly behaviors. These results establish a new design principle for functionalizing 3D π -conjugated systems and demonstrate an original approach to advanced photofunctional materials.

Keywords : Triptycene; Azatriptycene; Chirality; Circularly Polarized Luminescence

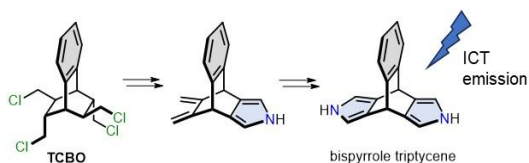
有機 π 電子系化合物の合成と機能化は、次世代の電子材料や、化学・物理・生物など多分野にまたがる革新的な機能性材料の創出に不可欠である。中でも、三次元構造を有する π 電子系化合物群は、二次元材料にはない立体的な共役構造に起因する特異な光機能や、分子内外の空間を活用した高度な機能発現が期待される。こうした三次元 π 電子系にヘテロ原子が導入された化合物では、立体構造と原子特性が協奏的に作用し、従来にない物性や機能が創出される可能性がある。我々は最近、様々な分野で利用されてきたトリプチセンに着目し、これへのヘテロ原子ドーピングを実現する原料の開発、及び含窒素トリプチセン類への変換と機能化に成功した^[1-4]。

1. 鍵原料 "TCBO" とビスピロール含有ヘテロトリプチセン^[1]

我々は、ヘテロトリプチセン合成のための鍵前駆体として **TCBO** を開発した。

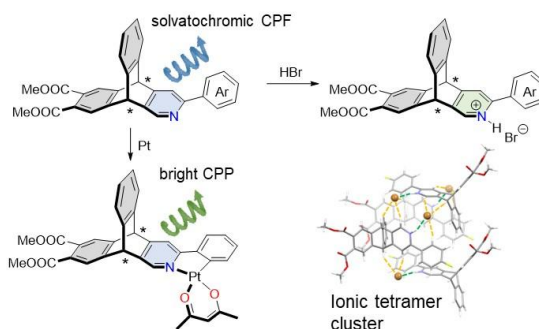
TCBO は KO^tBu を作用させることで、選択的にジエン骨格を発生させることができる。

生成したジエン骨格は、ヘテロ Diels-Alder 反応を含む多様な反応を通じて、種々のヘテロ環へと変換可能である。したがって **TCBO** はヘテロトリプチセンの有用な前駆体であると位置づけられる。本研究では **TCBO** を出発原料として、 α 位無置換のピロール環を二つ含む新規ヘテロトリプチセンの合成に成功した。本分子は、分子間 NH- π 相互作用に基づく二次元集合特性を示すと同時に、電子リッチなピロールからベンゼン環へのスルースペース分子内電荷移動に由来する発光を示した。



2. 光学活性な 2-アザトリプチセンの合成とその HBr 塩、および白金錯体^[2]

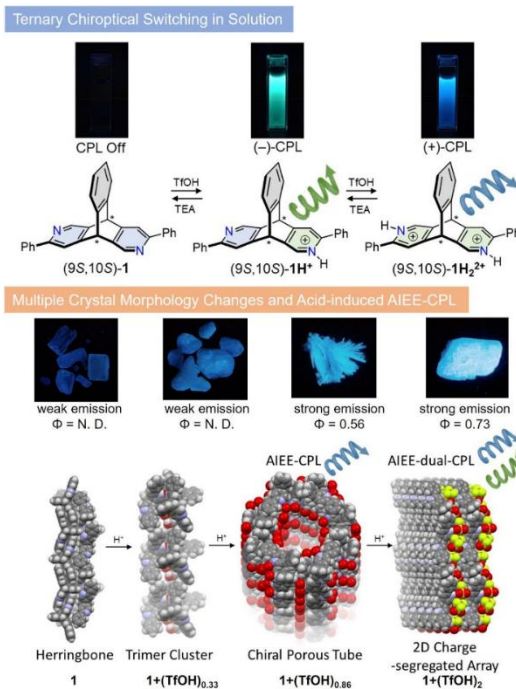
TCBO を原料とし、我々は光学活性な 2-アザトリプチセンの合成に初めて成功した^[2]。得られた化合物は 170 nm を超える顕著なソルバトクロミズムを伴う円偏光発光を示した。塩基性部位を持つ本化合物は HBr と塩を形成し、イオン性相互作用を駆動力とし、結晶状態でキラルなかご型四量体クラスターを構築した。さらに白金との錯形成により得られた錯体は明るい円偏光りん光を示すことも明らかとなった。



3. 2,6-ジアザトリプチセンによる三変数円偏光発光スイッチング^[4]

TCBO を基に発生させたビスジエン前駆体^[3]を用い、"2,6-ジアザトリプチセン"の合成を達成した^[4]。得られた化合物は、酸添加によるカチオン・ジカチオン化に伴い、以下に示す興味深い特性・機能を有することが明らかとなった。

エナンチオピュアな (9*S*,10*S*) 体は溶液状態で発光を示さない。一方で TfOH を 1 当量添加すると緑色の負の信号を持つ円偏光発光を、さらに 3 当量の TfOH を加えると正の符号を持つ円偏光発光を示した。これら三段階の変化は塩基を適当量添加することによって可逆的に制御可能であった。さらに本化合物は酸の当量によってイオン性水素結合やドナーアクセプターπスタッキング相互作用が発現し、集合様式が変化した。その結果、ヘリコンボーン、トリマークラスター、キラルポーラスチューブ、二次元電荷分離シートといった多様な集合体が形成された。このように我々はトリプチセンに窒素原子を導入することで、特異な光学機能と分子集合特性を発現させることに成功した。



- 1) R. Inoue, K. Furumoto, T. Osada, Y. Morisaki, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, e202200041.
- 2) R. Inoue, K. Furumoto, Y. Morisaki, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 5571–5574.
- 3) R. Inoue, S. Namba, Y. Morisaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 775–777.
- 4) R. Inoue, A. Aoki, T. Agou, Y. Morisaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202506733.