

Thu. Mar 19, 2026

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

9:00 AM - 11:40 AM JST | 12:00 AM - 2:40 AM UTC | B1325 (1325, Bldg. 13 [2F])

[B1325-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroshi Uyama, Kazunori Sugiyasu, Shinobu Takizawa

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

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

[B1325-3am-01] Design of soft materials by controlling bio-interfacial water

○Masaru Tanaka¹ (1.Kyushu University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

9:55 AM - 10:45 AM JST | 12:55 AM - 1:45 AM UTC

[B1325-3am-02] Development of Electrochemical Flow Reactors and Their Application to Organic Electrosynthetic Reactions

○Mahito Atobe¹ (1.Yokohama National University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

10:50 AM - 11:40 AM JST | 1:50 AM - 2:40 AM UTC

[B1325-3am-03] Library Synthesis of Precision Polymers via Pendant Transformation

○Makoto Ouchi¹ (1.Kyoto University)

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

1:00 PM - 3:40 PM JST | 4:00 AM - 6:40 AM UTC | B1325 (1325, Bldg. 13 [2F])

[B1325-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Osami Shoji, Hitoshi Kasai, Nobuyoshi Koga, Moritoshi Sato

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

1:00 PM - 1:50 PM JST | 4:00 AM - 4:50 AM UTC

[B1325-3pm-01] Development of AZUL Catalysts and Application to Electrochemical Reactions

○Hiroshi Yabu¹ (1.Tohoku University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

1:50 PM - 2:40 PM JST | 4:50 AM - 5:40 AM UTC

[B1325-3pm-02] Molecular Design of RNA-Binding Ligands for Analytical Applications

○Seiichi Nishizawa¹ (1.Tohoku University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Young Chemists

2:40 PM - 3:10 PM JST | 5:40 AM - 6:10 AM UTC

[B1325-3pm-03] Development of Molecular Probes for Metabolism Imaging in Higher-order Biological Systems Based on Precise Molecular Design

○Yutaro Saito¹ (1.Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Merits for Chemical Education

3:10 PM - 3:40 PM JST | 6:10 AM - 6:40 AM UTC

[B1325-3pm-04] Development of Chemical Experiment Teaching Materials and Teacher Training

○Shigeki Hiramatsu¹ (1.Keio Shonan Fujisawa Jr. & Sr. High School)

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

3:55 PM - 5:25 PM JST | 6:55 AM - 8:25 AM UTC | B1325 (1325, Bldg. 13 [2F])

[B1325-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Nobuyuki Mase, Junichiro Yamaguchi

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

3:55 PM - 4:25 PM JST | 6:55 AM - 7:25 AM UTC

[B1325-3vn-01] Development of New Reactions Enabled by the Exploration of Reactivity of Sulfoximines

○Kosuke Yasui¹ (1.The University of Osaka)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:25 PM - 4:55 PM JST | 7:25 AM - 7:55 AM UTC

[B1325-3vn-02] Photoinduced transformations via aromatic C-N/C-O/C-S bond cleavage

○Kohei Sekine¹ (1.IMCE, Kyushu Univ.)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:55 PM - 5:25 PM JST | 7:55 AM - 8:25 AM UTC

[B1325-3vn-03] Development of α -Addition Reactions of Nucleophiles to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

○Hirotsugu Suzuki¹ (1.University of Fukui)

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

9:00 AM - 11:40 AM JST | 12:00 AM - 2:40 AM UTC | B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Haruyuki Atomi, Hiroyuki Nakamura, Masahisa Nakada

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

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

[B1326-3am-01] Total synthesis of natural products and their application to functional molecules

○Kosuke Namba¹ (1.The University of Osaka)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

9:55 AM - 10:45 AM JST | 12:55 AM - 1:45 AM UTC

[B1326-3am-02] Elucidation of the diverse light-driven functions of microbial rhodopsins and comprehensive studies of their molecular mechanisms.

○Keiichi Inoue¹ (1.The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese ◆ CSJ Award Presentation

10:50 AM - 11:40 AM JST | 1:50 AM - 2:40 AM UTC

[B1326-3am-03] Pioneering of nonstandard peptide therapeutics and innovation

○Hiroaki Suga¹ (1.The University of Tokyo)

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

1:00 PM - 3:40 PM JST | 4:00 AM - 6:40 AM UTC | B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kimihisa Yamamoto, Katsuhisa Tanaka, Takanori Fukushima

◆ Japanese ◆ CSJ Award Presentation

1:00 PM - 1:50 PM JST | 4:00 AM - 4:50 AM UTC

[B1326-3pm-01] Creation of Materials Chemistry of Gold-based Superatoms

○Tatsuya Tsukuda¹ (1.The University of Tokyo)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Young Chemists

1:50 PM - 2:20 PM JST | 4:50 AM - 5:20 AM UTC

[B1326-3pm-02] Development of Ultrasmall Manganese Oxides for Multi-Functional Applications

○Hiroaki Kobayashi¹ (1.Hokkaido University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Young Chemists

2:20 PM - 2:50 PM JST | 5:20 AM - 5:50 AM UTC

[B1326-3pm-03] Development of Unprecedented Organic Reactions Based on Multiple Activation by Supported Metal Nanoparticle Catalysts

○Takafumi Yatabe^{1,2} (1.The University of Tokyo, School of Engineering, 2.JST, PRESTO)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

2:50 PM - 3:40 PM JST | 5:50 AM - 6:40 AM UTC

[B1326-3pm-04] Study on Photoelectric Conversion Materials by Microwave Spectroscopy and Data Science

○Akinori Saeki¹ (1.The University of Osaka)

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

3:55 PM - 5:25 PM JST | 6:55 AM - 8:25 AM UTC | B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Toshihiro Okamoto, Kiyoshi Miyata

◆ English ◆ Young Scholar Lecture

3:55 PM - 4:25 PM JST | 6:55 AM - 7:25 AM UTC

[B1326-3vn-01] Molecular Design of Small-Bandgap Organic Semiconductors Incorporating Fused Heterocyclic Quinoids

○Kohsuke Kawabata^{1,2} (1.Tohoku Univ., 2.RIKEN)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:25 PM - 4:55 PM JST | 7:25 AM - 7:55 AM UTC

[B1326-3vn-02] Materials Chemistry Approach for Efficient Tin Halide Perovskite Solar cells

○Tomoya Nakamura¹ (1.ICR, Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:55 PM - 5:25 PM JST | 7:55 AM - 8:25 AM UTC

[B1326-3vn-03] Development of Multipodal Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells

○Minh Anh Truong¹ (1.Institute for Chemical Research, Kyoto University)

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

🏠 Thu. Mar 19, 2026 9:00 AM - 11:40 AM JST | Thu. Mar 19, 2026 12:00 AM - 2:40 AM UTC | 🏠 B1325 (1325, Bldg. 13 [2F])

[B1325-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Hiroshi Uyama, Kazunori Sugiyasu, Shinobu Takizawa

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

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

[B1325-3am-01] Design of soft materials by controlling bio-interfacial water

○Masaru Tanaka¹ (1.Kyushu University)

9:50 AM - 9:55 AM JST | 12:50 AM - 12:55 AM UTC

Break

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

9:55 AM - 10:45 AM JST | 12:55 AM - 1:45 AM UTC

[B1325-3am-02] Development of Electrochemical Flow Reactors and Their Application to Organic Electrosynthetic Reactions

○Mahito Atobe¹ (1.Yokohama National University)

10:45 AM - 10:50 AM JST | 1:45 AM - 1:50 AM UTC

Break

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

10:50 AM - 11:40 AM JST | 1:50 AM - 2:40 AM UTC

[B1325-3am-03] Library Synthesis of Precision Polymers via Pendant Transformation

○Makoto Ouchi¹ (1.Kyoto University)

バイオ界面水制御によるソフトマテリアルの創製

(九大先導研) ○田中 賢

Design of soft materials by controlling bio-interfacial water

(*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Masaru Tanaka

When the soft materials encounter blood, the body's innate defense mechanisms recognize them as foreign. Water plays a crucial role in biointerfacial interactions, including protein adsorption and cell adhesion on material surfaces¹. However, water is often neglected as a medium at the interface between materials and biological systems². Here, we discuss the fundamental concepts underlying protein and cell interactions with hydrated soft materials, together with selected examples from our recent studies on poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) and its derivatives. We found that intermediate water (IW), which is loosely bound to a material, serves as a key indicator of the biocompatibility of soft material surfaces. Our findings highlight the critical role of IW in modulating interfacial interactions. Furthermore, the concept of IW is extended to poly(ethylene glycol), poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone), poly(methyl vinyl ether) and poly(2-oxazoline)s, zwitterionic polymers, and other polymers, including biopolymers such as proteins, polysaccharides, and nucleic acids. The degree of denaturation of adsorbed proteins was found to be influenced by the IW content. This concept of IW, which is common to hydrated bio(macro)molecules and synthetic biocompatible materials, provides a valuable framework as a key screening factor and for the rational design of biomaterials and medical devices in aqueous environments.

Keywords : *Material design; Hydration; Polymer; Biopolymer; Cell adhesion*

ソフトマテリアルが血液に接触すると直ちに異物反応が進行する。水は、タンパク質の吸着や細胞の接着などのバイオ界面現象に影響を与える¹。しかし、マテリアルと生体の界面において、水は溶媒としてほとんど考慮されてこなかった²。本講演では、ポリ(2-メトキシエチルアクリレート) (PMEA) およびその誘導体に関する研究例を中心に、水和したマテリアルとタンパク質・細胞との相互作用を規定する因子について議論する。我々は、マテリアルに形成される特定の水和状態(中間水と定義)が、これらの相互作用を支配する上位因子であることを見出した(次ページ図参照)。

1. ソフトマテリアル表面における血漿タンパク質の吸着および脱離現象の解析

流速が存在する環境下において、マテリアル表面でのタンパク質の吸着・脱離の動力学解析を行った。その結果、生体親和性表面では吸着速度定数が小さく、脱離速度定数が大きいことがわかった。また、これらの速度定数は吸着タンパク質の変性度と相関しており、タンパク質吸着量よりも変性度の方が血栓形成に影響を与えることを実証した。本現象は、従来提唱されてきた材料表面の親水性・疎水性の概念では説明できず、バイオ界面に存在する水和水の状態が決定因子であることを明らかにした。

2. ソフトマテリアルの生理的環境下において形成される水和状態の解析

水和水の構造と運動性を熱分析および分光分析により解析した。マテリアルと強く相互作用し分子運動性が低い「不凍水(NFW)」、マテリアルと弱く相互作用し分子運

動性が高い「自由水 (FW)」、不凍水と自由水の間中間的な特徴を示す「中間水 (IW)」に分類した。非水溶性の PMEA、水溶性のポリエチレングリコール、ポリオキサゾリン、ポリメチルビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、リン脂質などの双性イオンを有する生体親和性合成高分子お

Challenges for Soft Materials Design and Applications to Accelerating Healthcare Innovation



Recent Key References: *J. Am. Chem. Soc.*, 147, 22161 (2025). *Nature Biomed. Eng.* in press. (2025). *Langmuir*, 41, 8301 (2025). *Macromolecules*, 58, 8821 (2025). *J. Control. Release*, 382, 113683 (2025). *ACS Appl. Polym. Mater.*, 7, 7767 (2025). *Langmuir*, 41, 765 (2025). *J. Control. Release*, 382, 113653 (2025). *Biomaterials*, 309, 122603 (2024). *Soft Matter*, 20, 9454 (2024). *Adv. Healthcare Mater.*, 13, 2304616 (2024). *Langmuir*, 40, 19612 (2024). *Macromolecules*, 57, 7745 (2024). *J. Phys. Chem. B*, 128, 5008 (2024). *ACS Appl. Bio Mater.*, 7, 506 (2024). *Langmuir*, 39, 17844 (2023). *Adv. Drug Delivery Rev.*, 198, 114895 (2023). *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 8, 4547 (2022). *Biomacromolecules*, 23, 2999 (2022). *Adv. Drug Delivery Rev.*, 186, 114310 (2022). *Langmuir*, 38, 1090 (2022). *Macromolecules*, 55, 15 (2022) etc.

よびヘパリンやヒアルロン酸などの多糖、アルブミンやゼラチンなどのタンパク質、DNA や RNA などの核酸に共通して中間水が観測された。一方、生体親和性を示さない多くの合成高分子では、中間水が形成されないことを明らかにした。

3. ソフトマテリアルの化学構造と中間水形成の相関説明

種々の化学構造を有する高分子を合成し水和状態を解析した結果、中間水を形成する合成高分子は、生体親和性を示すことが明らかになった。中間水の形成は、PMEA などの特定の合成高分子に限定された現象ではなく、高分子の主鎖や側鎖に存在するエステル、アミド、エーテルなどの結合様式や構成元素が異なる生体親和性合成高分子に共通して観測される普遍的な物理化学現象である。中間水は、生理的環境下においてバイオ界面に安定に存在し、斥力層として機能していることがわかった。また、中間水概念を拡張することで、既存および新規のマテリアル群から生体親和性を示すマテリアルをハイスループットにスクリーニングできた。

4. ソフトマテリアルに形成される中間水量と生体応答の相関

中間水の形成量を精密に制御することで、タンパク質や細胞の種類に応じてマテリアルとの相互作用が変化することを見出した。中間水量、および不凍水量に対する中間水量の比率により吸着タンパク質中の細胞接着に寄与するアミノ酸配列の露出量が増減し、その結果、細胞接着性が制御されることを明らかにした。血球細胞は非接着性を示す一方、がん細胞は抗体を用いることなく接着可能な表面設計を実現した。これは、中間水が 0 と 1 の二値的な情報ではなく、生体応答にかかわる分子認識性・非認識性を連続的に調節する情報として機能することを示している。将来、生体機能に基づく合理的なソフトマテリアルの設計指針を提供できるものと考えられる。

- 1) On the role of water molecules in the interface between biological systems and polymers, Special issue on the occasion of the 90th birthday of Professor Teiji Tsuruta, T. Tsuruta, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, **2010**, 21, 1827.
- 2) Water as the often neglected medium at the interface between materials and biology, B.L. Dargaville and D. W. Hutmacher, *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 4222.

電解フローリアクターの開発と有機電解合成への応用

(横浜国大院工¹・横浜国大 IAS²) ○跡部 真人^{1,2}

Development of Electrochemical Flow Reactors and Their Application to Organic Electrosynthetic Reactions

(¹Department of Chemistry and Life Science, and ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University) ○Mahito Atobe,^{1,2}

To achieve a carbon-neutral society, electrification of manufacturing and renewable energy adoption are critical. Organic electrosynthetic reactions have emerged as sustainable processes for various chemical productions, operating under mild conditions without toxic chemical reagents. However, conventional batch electrolysis suffers from low productivity, poor energy efficiency due to solution resistance, and excessive use of supporting electrolytes. To address these issues, the author developed an innovative synthesis system combining flow reactor technology with organic electrosynthesis. This approach enables spatial and temporal control of reactions, achieving unprecedented selectivity, efficiency, and scalability. Extending from equipment development to industrial application, this research redefines the concept of organic electrosynthesis and represents a pioneering integration of organic electrochemistry and process engineering, shaping the future of sustainable chemical industries.

Keywords : Organic Electrosynthesis; Flow Reactor; Electrification

カーボンニュートラル社会の実現に向け、再生可能エネルギーの主力電源化や、それに伴う各種製造技術の「電化」が重要課題となる中、エネルギー効率の高い化学品生産プロセスとして有機電解反応が注目されている。有機電解反応は、重金属を含む酸化還元剤を必要としない上、常温常圧で作動することから、サステナブルな分子変換技術として期待されている。しかし、バッチ電解を主流とする従来の電解法は、反応場が電極表面に限定されることによる生産性の低さ、溶液抵抗に起因するエネルギー効率の低下、支持電解質の大量使用と廃棄など、社会実装に向けて克服すべき課題を抱えていた。著者は、これらの課題を「電解セルの合理的設計」によって解決できると考え、フローリアクター技術と有機電解技術を融合させた革新的な合成システムを構築した。このアプローチにより、従来法の課題を体系的に克服するとともに、反応場の空間設計と時間制御を組み込むことで、従来不可能であった選択性、効率性、スケール適応性も実現した。さらに、装置開発から産業応用までを視野に入れた研究展開により、有機電解反応の概念を刷新してきた。本受賞講演では、以下に述べる成果を中心にご紹介させていただきたい。

1. 支持電解質を必要としない有機電解プロセスの開発

電解反応を実施するために大量添加される支持電解質に起因する分離・廃棄負荷という長年のボトルネックに対し、二枚の電極板を拡散層が重なるほど近接させた薄層型フロー電解リアクターを開発し、反応中に生成するイオン種を電荷担体としてセル抵抗を低減する設計を提案・実証した¹⁾。

2. 電解活性種の連続反応への利用

薄層型フロー電解リアクター内において短寿命中間体や活性種を電解発生させ、速やかに下流の反応へ導入する連続プロセスを確立した。カテコールの電解酸化による不安定な *o*-キノン体の生成と引き続く求核付加²⁾や Diels-Alder 反応³⁾への迅速利用や、不安定中間体を経る電解カルボキシル化の副反応抑制・高効率化に成功した⁴⁾。

3. 液-液平行流を活用した選択的電解反応プロセスの開発

レイノルズ数の低い薄層型フロー電解リアクターの流路構造を活かし、異なる電解液を混ざらず並流させて拡散のみで物質移動を制御することで、基質選択的電解を実現した。たとえば、カルバメートの陽極置換反応では、基質であるカルバメートを陽極側から、炭素求核剤を陰極側から導入して前者のみを選択的に酸化し、高効率に進行させた⁵⁾。また、ベンズアルデヒドとアリルハライドの陰極クロスカップリング反応ではそれぞれの基質導入口を工夫することで α 体/ γ 体を作り分けた⁶⁾。このように層流場・基質導入モードを巧みに利用し、基質選択性を自在に制御する新しい反応設計概念を提案し、装置構造を反応選択性に結び付ける独創的手法を確立した。

4. 大電極面積フローセルを活用する有機電解プロセスの開発

カーボンフェルト電極を用いた大電極面積フローセルに金触媒を担持し、アルコール類の電極触媒酸化などをわずかな電位印加で高効率に実現した⁷⁾。第一級アルコール酸化では電解条件の調整により生成物選択性の切り替えにも成功し、ヘミアミナールの選択的酸化によるアミド結合形成など、合成化学の基本骨格構築に資する反応へも技術展開した⁸⁾。

5. フロー電解モジュールの開発と商用化

初学者でも扱いやすい組立容易なフロー電解モジュールを設計し、種々の有機電解反応への適用性・汎用性を検証した⁹⁾。また、R&D 用途の国産初のフロー電解モジュールとして装置メーカーと連携、商用化も達成し、分野の普及に大きく貢献した。

6. 固体高分子電解質 (SPE) 電解技術による有機電解プロセスの開発

燃料電池や水電解で成熟した SPE 電解技術を有機電解合成に展開し、イオン交換膜を介した三次元反応場利用と連続フロー処理でスケール性、高エネルギー効率性、支持電解質不要といった利点を両立した。芳香族化合物の核水素化¹⁰⁾、アルキン類の電解水素化によるシス-アルケン類の立体選択的合成¹¹⁾、環状ケトンの高ジアステレオ選択的水素化¹²⁾、第一級アルコール類の電極触媒酸化によるアルデヒドの選択的合成などに成功した¹³⁾。これらの成果はベンチャー設立にもつながり、社会実装に向けた基盤技術の確立に結び付けた。

1) *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 35; *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, D143; *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, E162; *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4541. 2) *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 124. 3) *Synlett.* **2019**, *30*, 1194. 4) *RSC Adv.*, **2015**, *119*, 98721; *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3893; *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15953. 5) *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11692; *Chem Eur. J.* **2008**, *14*, 10382. 6) *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2730; *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2164. 7) *Electrochem. Commun.* **2021**, *124*, 106944. 8) *ACS Electrochemistry* **2025**, *1*, 45. 9) *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, *45*, e202200980. 10) *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 7363; *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 30212. 11) *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 5430; *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11050. 12) *ACS Energy Letters*, **2023**, *8*, 1010. 13) *ChemSusChem* **2021**, *14*, 5405.

側鎖変換による精密高分子のライブラリー合成

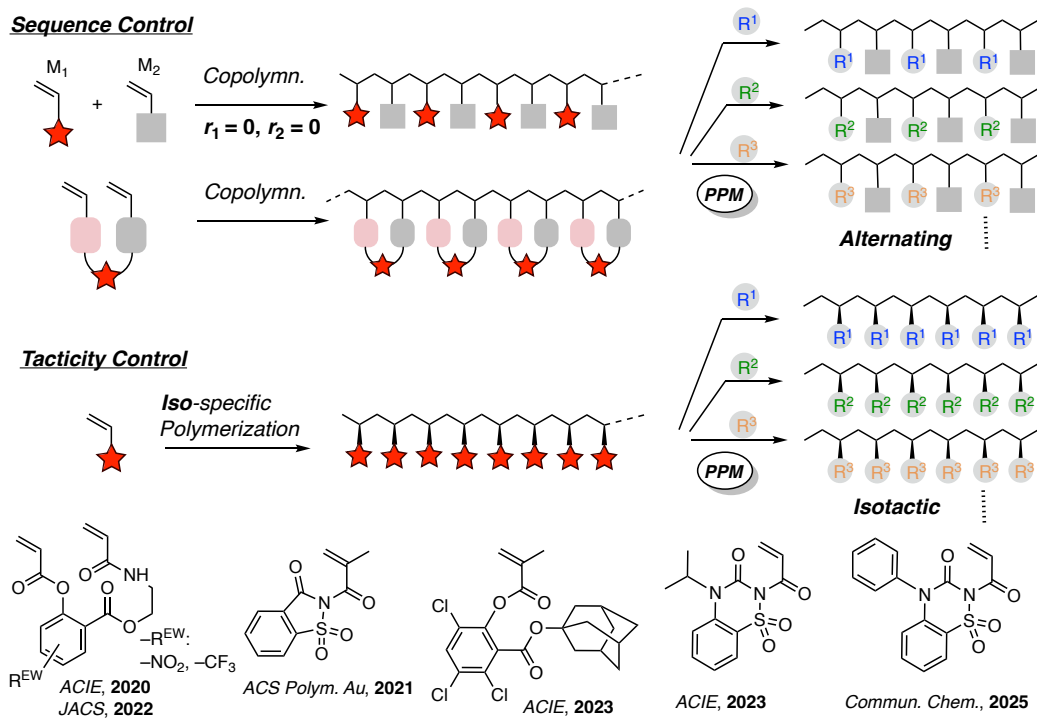
(京大院工) ○大内 誠

Library Synthesis of Precision Polymers via Pendant Transformation
(Graduate School of Engineering, Kyoto University) Makoto Ouchi

We designed monomers whose side chains can be transformed after polymerization, and controlled alternating copolymerization, stereospecific polymerization, and isomerization polymerization through their structure and rational molecular design. By combining these monomers with post-polymerization modification, we achieved the synthesis of alternating copolymers and isotactic polymers from common monomers such as (meth)acrylates, acrylamides, and styrene. Comparative studies with the corresponding random copolymers and atactic polymers clarified the properties arising from sequence and tacticity. Furthermore, we succeeded in synthesizing degradable polymers.

Keywords : Radical Polymerization; Sequence; Tacticity; Degradation; Library Synthesis

重合後に置換反応によって側鎖変換可能で、さらにかさ高さや電子密度を合理的に設計したモノマーを用い、交互共重合、立体特異的重合、異性化重合を制御した。重合後修飾を組み合わせることで、汎用モノマー [(メタ) アクリレート、アクリルアミド、スチレンなど] からなる交互共重合体や立体規則性高分子のライブラリー合成を達成した。対応するランダム共重合体やアタクチック高分子との比較により、配列・立体規則性がもたらす物性を明らかにし、さらに分解性高分子のライブラリー合成にも展開した。



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

📅 Thu. Mar 19, 2026 1:00 PM - 3:40 PM JST | Thu. Mar 19, 2026 4:00 AM - 6:40 AM UTC | 🏢 B1325 (1325, Bldg. 13 [2F])

[B1325-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Osami Shoji, Hitoshi Kasai, Nobuyoshi Koga, Moritoshi Sato

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

1:00 PM - 1:50 PM JST | 4:00 AM - 4:50 AM UTC

[B1325-3pm-01] Development of AZUL Catalysts and Application to Electrochemical Reactions

○ Hiroshi Yabu¹ (1.Tohoku University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

1:50 PM - 2:40 PM JST | 4:50 AM - 5:40 AM UTC

[B1325-3pm-02] Molecular Design of RNA-Binding Ligands for Analytical Applications

○ Seiichi Nishizawa¹ (1.Tohoku University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Young Chemists

2:40 PM - 3:10 PM JST | 5:40 AM - 6:10 AM UTC

[B1325-3pm-03] Development of Molecular Probes for Metabolism Imaging in Higher-order Biological Systems Based on Precise Molecular Design

○ Yutaro Saito¹ (1.Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Merits for Chemical Education

3:10 PM - 3:40 PM JST | 6:10 AM - 6:40 AM UTC

[B1325-3pm-04] Development of Chemical Experiment Teaching Materials and Teacher Training

○ Shigeki Hiramatsu¹ (1.Keio Shonan Fujisawa Jr. & Sr. High School)

AZUL 触媒の開発と電気化学反応への展開

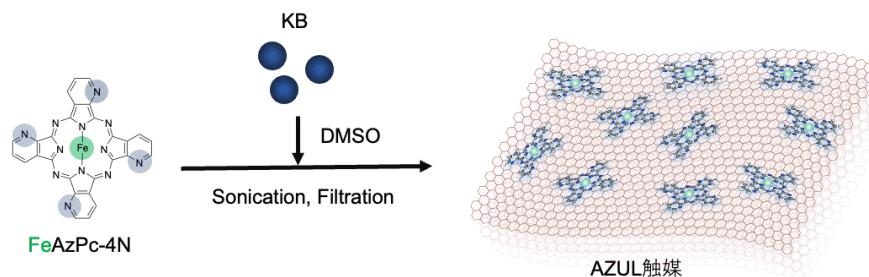
(東北大 AIMR¹) ○藪 浩¹

Development of AZUL Catalysts and Application to Electrochemical Reactions (¹*Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University*)

Based on iron azaphthalocyanine, a type of metal phthalocyanine known as a blue pigment, we developed an AZaphthalocyanine Unimolecular Layer (AZUL) catalyst (Figure) by molecular adsorption onto carbon surfaces, and expanded its application to various electrochemical reactions. Unlike nanoparticle catalysts whose internal sites remain unused, this system attains high catalyst utilization efficiency. Owing to the optimal oxygen adsorption potential of iron azaphthalocyanine and the presence of numerous molecularly dispersed active sites, it exhibits oxygen reduction reaction (ORR) activity in alkaline media exceeding that of Pt/C¹. Furthermore, we applied this catalyst to the hydrogen evolution reaction (HER)² and to electrochemical CO₂ reduction³. Taking advantage of its high ORR activity, device-level implementations are realized such as cathode catalysts in zinc–air batteries and fuel cells⁴. Additionally, we developed novel devices including metal–air paper batteries that generate electricity upon absorbing water, enabling integration into wearable devices⁵.

Keywords : Azaphthalocyanine, Molecular Adsorption, ORR, HER, CO₂RR

青色顔料として知られる金属 Pc の一種である鉄アザフタロシアニンに着目し、同分子が高い溶解性を示す特性を活かして炭素表面へ分子吸着させ AZaphthalocyanine Unimolecular Layer (AZUL) 触媒を開発 (図) し、様々な電気化学反応へと展開を行った。内部が利用されないナノ粒子触媒と異なり、極めて高い触媒利用効率が実現される。実際に鉄アザフタロシアニンは酸素の吸着ポテンシャルが最適なこと、分子状に分散した多くの活性点が存在することから、アルカリ条件で Pt/C と同等以上の酸素還元反応 (ORR) 活性を示すことを明らかとなった¹⁾。さらに水素発生反応 (HER) 触媒²⁾や二酸化炭素電解還元触媒³⁾などへと応用を行った。また、その高い ORR 活性を利用し、亜鉛空気電池や燃料電池の正極触媒としてのデバイス実装⁴⁾、紙に触媒を塗布し、負極と挟み込むことにより、水を吸って発電する高出力・高容量な金属空気紙電池などの新規デバイス開発と、ウェアラブルデバイスへの実装を実現した⁵⁾。



1) *NPG Asia Mater.* **2019**, 11, 57, 2) *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, 7(22), 10466, 3) *Adv. Sci.* **2025**, 12(23), 2501459, 4) *APL Energy* **2023**, 1, 016106, 5) *RSC Appl. Interf.* **2024**, 1(3), 435.

RNA 結合リガンドの分子デザインと分析化学的応用

(東北大院理) ○西澤 精一

Molecular Design of RNA-Binding Ligands for Analytical Applications (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Seiichi Nishizawa

In contrast to DNA-binding ligands, RNA-binding ligands have been less developed due to the challenge of making small molecules selectively targeting RNA over DNA. We have been developing fluorogenic RNA-binding ligands with clear selectivity and useful affinity for important targets in diagnostic and drug discovery research, such as miRNA (microRNA), siRNA (small interfering RNA), ribosomal RNA (rRNA), and viral RNA (particles). Our fluorogenic ligands include small molecules (dyes), peptides and triplex-forming peptide nucleic acids, and have been successfully applied for RNA detection and imaging [1-5]. In this talk, I would like to present these studies.

Keywords : RNA; Ligand; Fluorescence; Detection; Imaging

一般に、核酸結合能力を持つ小分子化合物は DNA 選択性を示し、RNA 選択性を示す化合物の分子設計指針は未だに未確立な状況にある。演者らは、診断・創薬研究の重要な対象となっている miRNA, siRNA (small interfering RNA), リボソーム RNA (rRNA) やウイルス RNA (粒子) 等を標的として、明確な RNA 選択性と実用レベルの結合能力を兼ね備えた RNA 結合リガンド (小分子・ペプチド・ペプチド核酸) を開発するとともに、これらのリガンドを活用する RNA 検出・イメージング法を提案してきた。本講演では、演者らが進めてきた一連の研究について紹介させていただきたい。

1. 脱塩基部位結合リガンドと miRNA 検出 [1] : RNA 二重鎖中に意図的に設けた脱塩基部位に強力かつ高選択的に結合しうる小分子を見出し、これらを蛍光検出リガンドとして利用する独自の miRNA 検出法を提案した。見出したリガンドの優れた結合特性は、RNA に対して明瞭な結合選択性とナノモルレベルの結合能力を示すことで、小分子 RNA 結合を制御する新規方法論として期待される。

2. siRNA 細胞内デリバリーイメージング [2] : siRNA に特有な 2 塩基オーバーハング構造に着目することで、可逆的かつ高選択的な siRNA 結合能を有する light-up 蛍光プローブを開発、siRNA の細胞内への取り込み過程や細胞内局在・輸送、放出といった一連の細胞内デリバリー過程を可視化しうるイメージング技術を提案した。共有結合を介した蛍光色素のラベル化に基づく従来のイメージング手法とは異なり、本手法では、医薬として本来の siRNA 活性・機能をより反映した動態解析が可能となるため、siRNA 医薬研究・開発において、有用な解析手法になると期待できる。

3. FID 法における蛍光インジケータ [3] : 阻害剤開発を強力に支援しうる蛍光スクリーニング法 (FID 法 : Fluorescence indicator displacement assay) の次世代蛍光インジケータとして、rRNA の A-site に対して高選択的に結合し、かつ深赤色蛍光 light-up 応答 ($\lambda_{em} > 650 \text{ nm}$) を示す RNA 結合リガンド (TO-PRO-3) を見出すことに成功した。また、TO-PRO-3 は、A 型インフルエンザウイルス (IAV) RNA のプロモーター

領域にも結合し、FID法に適用できることを明らかにした。さらに、Tatペプチドを活用することで、ヒト免疫不全ウイルス(HIV-1)のTAR(trans-activation responsive region) RNAを標的とする緑色・深赤色蛍光light-upペプチドプローブを開発した。汎用されているFRET型のペプチドプローブとは異なり、ペプチドを構成するアミノ酸残基をシアニン色素に置き換えること、つまりシアニン色素を擬アミノ酸として組み込むことが設計のポイントで、ペプチド本来の結合力と結合選択性を損なうことなく蛍光応答機能を付与することができる。明瞭なoff-on型のlight-up応答機能に加えて、緑色～黄色蛍光性化合物のスクリーニングにも適用できることから、阻害剤開発の要となる技術基盤の発展に資することが期待される。

4. 生細胞核小体RNAイメージング蛍光色素[4]: 現在、市販されている核小体RNA染色色素はわずか2種類であり(化学構造は非公開)、いずれも生細胞イメージングに適用することができない。演者らは、モノメチンシアニン色素が優れたRNA選択性と生体膜透過性を示すことを見出し、極めて簡便に生きた細胞の核小体RNA(rRNA)をイメージングできることを示した。さらに、ヘテロ環の組み合わせにより、緑色・黄色・赤色・深赤色蛍光検出に対応できる色素シリーズを提案した。これら蛍光色素のoff-on型のlight-up応答機能は、これまでに報告されてきた核酸染色色素の中でもトップクラスと言ってよく、癌化やウイルス感染、創薬など、核小体研究における強力な研究ツールになると期待される。

5. 三重鎖形成ペプチド核酸(PNA)とウイルスRNA検出[5]: 三重鎖形成PNAは、現在までに開発された合成分子のなかで、RNA二重鎖へ塩基配列選択的に結合し、かつDNA二重鎖よりも強く結合できる唯一の分子である。その特性を上手く活用することができれば、一本鎖RNA構造(領域)を標的とした従来の核酸プローブとは質的に異なる、全く新しい分析技術の創製につながると期待できる。演者らは、三重鎖核酸形成のボトルネックである「塩基配列の制限」と「酸性条件」を克服する独自の的方法論を提案、世界トップのoff-on型のlight-up機能を有する三重鎖形成PNAプローブを開発するとともに、A型インフルエンザウイルス(IAV)RNA検出に適用できること、さらには、IAV RNAの転写・複製を阻害できることを実証した。

また、ウイルス粒子を標的とする両親媒性 α -helixペプチドプローブを新たに開発、従来法では数日を要した感染力評価を”mix-read”で評価できる手法を提案した。RNA検出と相補的に活用することで、新しい感染診断技術の創製が期待される。

- 1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6369; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9983; *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 515; *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 982; *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 14446.
- 2) *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1421; *Anal. Sci.* **2015**, *31*, 315; *ChemBioChem.* **2019**, *20*, 408.
- 3) *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3183; *ChemBioChem.* **2019**, *20*, 2752; *Analyst* **2024**, *149*, 4179.
- 4) *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 14254; *ACS Omega* **2022**, *7*, 23744; *Analyst* **2023**, *148*, 636; *Talanta Open* **2024**, *9*, 100308; 特許第7029841号(2020年); 特許第7688905号(2025年).
- 5) *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9397; *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14976; *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 7814; *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 3402; 特許第7628695号(2025年); *Anal. Chem.* **2025**, *97*, 5480.

精密分子設計に基づく高次生体系代謝イメージングのための分子プローブ開発

(東大院工¹) ○齋藤 雄太朗¹

Development of Molecular Probes for Metabolism Imaging in Higher-order Biological Systems Based on Precise Molecular Design (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yutaro Saito¹

Biomolecular imaging is an essential technology for life sciences. In recent years, there has been a growing demand to understand biological events beyond the cellular level, extending to higher-order biological systems such as tissues, organs, and whole organisms. Accordingly, there is an increasing requirement that biomolecular imaging be realized at these higher levels of biological organization.

One of the central challenges in higher-order biological imaging is the visualization of metabolism, a set of chemical reactions occurring in living systems. The visualization of metabolism critically relies on molecular probes in response to metabolic activity. However, despite remarkable advances in imaging modalities, the development of suitable molecular probes has lagged. In this study, to address this challenge, we developed molecular probes for hyperpolarized nuclear magnetic resonance imaging (hyperpolarized MRI) and tissue-clearing fluorescence imaging, both of which have recently emerged as powerful platforms for metabolic imaging in higher-order biological systems.

Keywords : Biomolecular Imaging; Molecular Probes; Hyperpolarized MRI; Tissue Clearing

生体分子イメージングは生命現象の理解や解明における必須技術であり、日々新しい技術の開発や改良が進められている。近年では、細胞レベルを超えて臓器・組織や生物個体レベルといった高次生体系での生命現象の理解・解明が強く求められており、生体分子イメージングも高次生体系で実現することがより強く求められている。

高次生体系イメージングにおける課題の一つに、生体内で起こる化学反応である「代謝」のイメージングが挙げられる。代謝を可視化するには、代謝に応答してシグナルを発する分子プローブが鍵となる。しかし、最新のイメージング手法では、分子プローブの開発が遅れており、その応用が大きく制限されている。

本研究ではこの問題に対し、高次生体系代謝イメージングを可能にする技術として注目されている超偏極核磁気共鳴イメージング (超偏極 MRI) および組織透明化蛍光イメージングに適した分子プローブの開発を行った。

1. *in vivo* イメージングに実応用可能な超偏極 MRI 分子プローブの開発と設計指針の確立

核磁気共鳴イメージング (Magnetic nuclear resonance imaging, MRI) は、非侵襲的に生体深部をリアルタイムに可視化できる画像化技術である。そのため、MRI は生物個体 (*in vivo*) レベルでのイメージングに適している。一方、その感度は極端に低く、通常の MRI は、生体内に豊富に存在する水や脂質の ¹H 核シグナルを画像化する目的

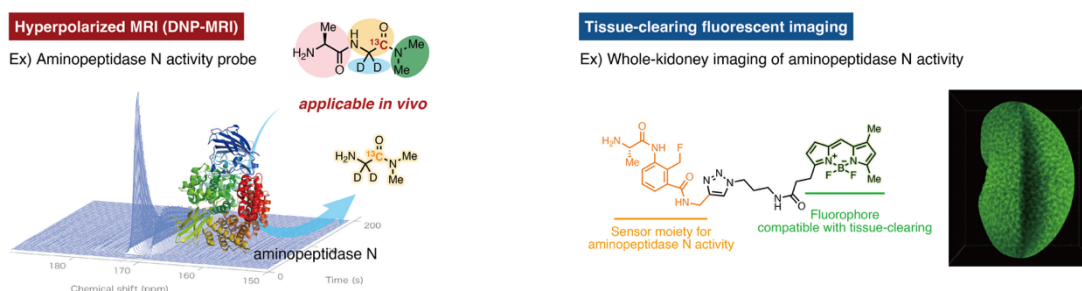
で主に用いられている。このような状況の中で、MRI 感度を劇的に向上させることができる超偏極技術が注目されている。超偏極技術と適切な分子プローブを用いることで、*in vivo* での代謝を可視化することができる。しかし、生体応用可能な DNP-MRI 分子プローブは極めて少なく、実用的な分子プローブの開発が課題となっていた。

この課題に対し、本研究では超偏極 MRI 分子プローブが生体内で機能するために必要な条件を精査し、分子を精密に設計することで *in vivo* イメージングに実応用可能な超偏極 MRI 分子プローブを開発した。具体的には、がん関連酵素であるアミノペプチダーゼ N (Aminopeptidase N, APN) の活性を検出する分子プローブ Ala-[1-¹³C]Gly-d₂-NMe₂を開発し、担がんモデルマウスの腫瘍内の不均一な APN 活性のマッピングや APN 阻害剤効果の *in vivo* 検出に成功した^{1,2}。この開発研究を通し、従来から重要視されていた高感度化シグナル寿命に加えて、酵素反応速度パラメーターや化学シフト変化、水溶性、偏極効率などの観点から *in vivo* イメージングに実応用可能な分子プローブの設計指針を確立した。得られた分子設計指針に基づいてグルタチオン代謝を可視化する分子プローブや糖尿病治療標的であるジペプチジルペプチダーゼ-4 (DPP-4) 活性を検出する分子プローブなど、APN 以外の酵素活性を検出する複数の分子プローブを設計・開発に成功した^{3,4}。

2. 組織透明化蛍光イメージングのための分子プローブおよび方法論開発

組織透明化法は、外部環境に近い屈折率をもつ溶液で組織サンプルを満たすことで光の透過性を向上させ、全組織・全身レベルでの高感度・高解像度な蛍光イメージングを可能にする。一方、この技術は主に医学分野で発展してきたため、化学的知見に基づいた分子プローブ開発が遅れていた。

本研究では、化学的知見に基づいて、組織透明化イメージングに適用可能で、代謝を可視化できる蛍光分子プローブの設計・開発を試みた。具体的には、APN 活性に応答して近傍のタンパク質と共有結合を形成する蛍光分子プローブを設計し、臓器の摘出や組織透明化処理の過程で失われてしまう代謝の情報を臓器サンプルに記憶させておくことができるようにした⁵。この戦略によって、APN 活性の全組織 3 次元蛍光イメージングを達成した。本戦略は低酸素領域の可視化などにも応用可能であった^{6,7}。



- 1) Y. Saito, *et al. Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabj2667. 2) Y. Saito, *et al. Chem. Lett.* **2025**, *54*, upaf150. 3) Y. Kondo, *et al. Sci. Adv.* **2024**, *10*, eadp2533. 4) H. Yatabe, *et al. ChemRxiv* **2025**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-wcbc3. 5) B. Yi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202504668. 6) D. M. Sakamoto, *et al. ACS Nano* **2024**, *18*, 5167–5179. 7) I. Tamura, *et al. Sci. Adv.* **2024**, *10*, eado8471.

化学実験教材の開発と教員研修の実践

(慶應湘南藤沢中高) ○平松 茂樹

Development of Chemical Experiment Teaching Materials and Teacher Training
(Keio Shonan Fujisawa Jr. & Sr. High School) ○Shigeki Hiramatsu

I have developed and designed a variety of experiments and demonstrations for students. The implementation of these in the classroom and the presentation of their results have resulted in significant contributions to chemistry education. Furthermore, I have actively disseminated information to the broader chemical education community through extensive presentations at organizations in Kanagawa Prefecture and The Chemical Society of Japan, as well as by planning and conducting training courses. In this lecture, I would like to introduce a selection of these activities.

Keywords : Chemistry Education; Science Education; Chemistry Experiments in High School; Teacher Training

演者は多くの生徒実験、演示実験の開発や工夫をおこなってきた。それらの授業実践と発表を通じて、化学教育へ大きく貢献してきた。また神奈川県下や日本化学会など、各団体への広範にわたる発表や、研修の立案・運営などの活動を通じ、化学教育に携わる多くの方に対する情報発信に努めてきた。本講演ではこれらの活動から、いくつかを紹介したい。

1. 生徒実験、演示実験の開発や工夫を通じた授業実践

演者は高等学校および中学校の授業に即した、より観察しやすく分かりやすい実験を多く提案してきた。その中から代表的なものを紹介する。

「ナフタレンを用いた凝固点降下」では、加熱し融解したナフタレンを溶媒に用いた生徒実験を検討し、その成果を発表した。ナフタレン（融点 80°C 前後）を空冷する方法をとることによって、水溶液を用いた実験の際に必要な冷媒が不要となり、過冷却を含めた凝固の過程をきわめて容易に観察することができるという利点が得られた。あわせて、溶質に用いる物質にアントラセンと安息香酸を用いることによって、ナフタレン中のアントラセンは単量体、安息香酸は二量体として存在することが、容易に結果から確認できる優れた生徒実験となることが明らかになった。

「解熱鎮痛剤を用いた物質の抽出と同定」では、市販の解熱鎮痛剤から、イブプロフェン、カフェイン、アリルイソプロピルアセチル尿素の3成分の抽出と、シリカゲル薄層クロマトグラフィーによる分離と同定を、50分以内実施可能な生徒実験として提案した。

アクセサリー用の数 mm 大の孔雀石を、そのままの形状で銅に変化させる「くじゃく石を銅にする」では、きわめて簡便に鉱物から直接金属を取り出して確認できる実験手法を提案し、中学校理科の実験として広く知られるものとなった。

これらをはじめとする数々の実験の開発や工夫、実験を通じた教育実践は、学習者

(生徒) に対して授業内容のより深い理解にとどまらず、化学への興味・関心への大きな助けとなっている。

2. 化学教育・理科教育の活性化への貢献

演者は神奈川県高等学校教科研究会理科部会化学実験実習委員会を中心に活動し、同委員会の「化学公開実験」に加え、第11回「理科(化学)授業に役立つ研修会」(2025年8月、主催:日本基礎化学教育学会、共催:日本化学会)をはじめとする実験講師の機会を通じ、検討・実践した実験を多くの高校化学・中学校理科に紹介し、化学教育をより活性化することに貢献した。

また長年にわたり、実験講習や研修を運営する立場としても貢献した。神奈川県高等学校理科部会化学実験実習委員会では「化学実技講習会」として外部講師を招聘し、県内の高校教員を対象とした研修の運営にあたった。また化学研修委員会委員も併任し、県内の企業などに協力を呼びかけ、見学と講演をセットにした研修の実施に向けた運営業務に尽力した。2023年度から神奈川県高等学校教科研究会理科部会副部長として、神奈川県内外の化学教育、理科教育の活性化に向けてさらに尽力している。

3. 「化学と教育」誌に対する貢献

演者は、10年以上にわたって化教誌編集委員を務め、その間10報を超える解説記事などを執筆した。特に氏が長年担当していた「講座」「新・講座」では、企画立案にとどまらず、高校教員の視点から授業の参考となるような実験の紹介を多く含む解説記事の執筆を通じ、全国の高校化学・中学校理科に関わる教員に対し有益な情報や話題を提供してきた。

また2017年3月から3年間にわたって化教誌編集副委員長(連載担当)を務めた。在任中は複数あった連載企画から「新・講座」への一本化に向けての調整などにも尽力し、「化学と教育」誌および本会の活動に大きな貢献を果たした。

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

📅 Thu. Mar 19, 2026 3:55 PM - 5:25 PM JST | Thu. Mar 19, 2026 6:55 AM - 8:25 AM UTC | 🏢 B1325 (1325, Bldg. 13 [2F])

[B1325-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Nobuyuki Mase, Junichiro Yamaguchi

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

3:55 PM - 4:25 PM JST | 6:55 AM - 7:25 AM UTC

[B1325-3vn-01] Development of New Reactions Enabled by the Exploration of Reactivity of Sulfoximines

○ Kosuke Yasui¹ (1.The University of Osaka)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:25 PM - 4:55 PM JST | 7:25 AM - 7:55 AM UTC

[B1325-3vn-02] Photoinduced transformations via aromatic C-N/C-O/C-S bond cleavage

○ Kohei Sekine¹ (1.IMCE, Kyushu Univ.)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:55 PM - 5:25 PM JST | 7:55 AM - 8:25 AM UTC

[B1325-3vn-03] Development of α -Addition Reactions of Nucleophiles to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

○ Hirotsugu Suzuki¹ (1.University of Fukui)

スルホキシイミンの反応性の探究に基づく分子変換法の開発

(阪大院工) ○安井 孝介

Development of New Reactions Enabled by the Exploration of Reactivity of Sulfoximines
(Graduate School of Engineering, The University of Osaka) ○Kosuke Yasui

Sulfoximines, the mono-aza analog of sulfones, can be prepared in a single step from sulfides and represent chemically stable sulfur-containing functional groups. In recent years, sulfoximines have emerged as pharmacophores in bioactive molecules, and their biological potential is increasingly recognized. However, in organic synthetic chemistry, sulfoximines remain far less common than sulfones, leaving many aspects of their reactivity unexplored. In particular, their application as leaving groups has been scarcely reported.

Motivated by the expectation that elucidating sulfoximine reactivity could enable the design of reactions and reagents that are challenging in conventional organic chemistry, we undertook a systematic investigation. Our studies revealed that sulfoximines exhibit reactivity distinctly different from sulfones, and we developed several transformations unique to this functional group.¹⁻³ This presentation will highlight:

1. Transition-metal-catalyzed cross-coupling reactions of alkenyl sulfoximines
2. Stereoselective synthesis of monofluoroalkenes enabled by sulfoximine elimination

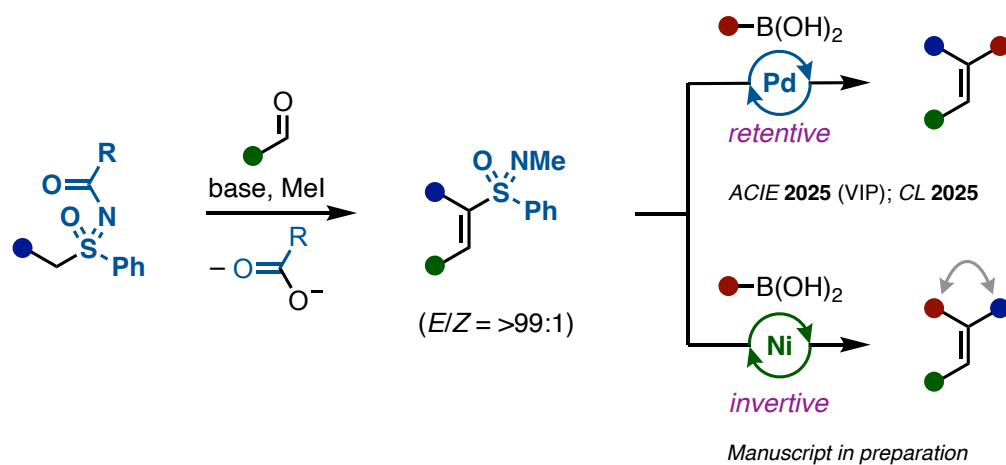
Keywords : Sulfoximines, cross-coupling, monofluoroalkenes, stereoselective synthesis

スルホンの酸素の一つが窒素に置き換わったスルホキシイミンはスルフィドから1段階で調製でき、化学的に安定な硫黄官能基である。近年、スルホキシイミンは生物活性分子のファーマコフォアとして注目され、生物学的な有用性が示されつつある。一方、有機合成化学においては、スルホキシイミンがスルホンほど普及していないことも相まって、反応性は十分には解明されておらず、とりわけ脱離基として活用する反応例は僅少である。

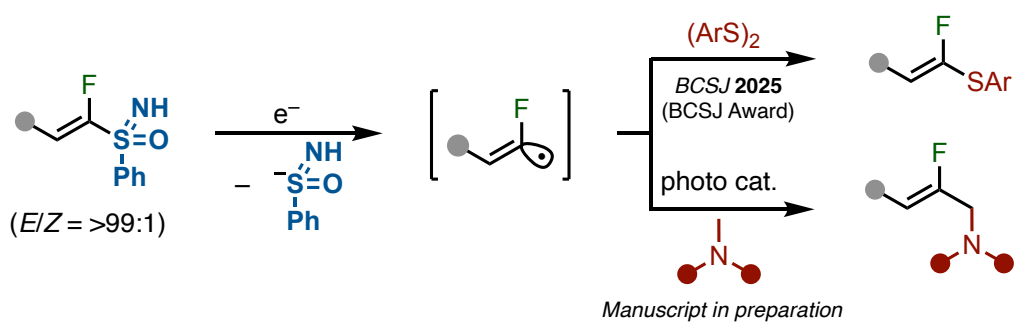
スルホキシイミンの反応性を解明することで、従来の有機合成化学では困難な反応や試薬の設計ができるのではなかろうか、という期待を胸に、講演者は研究に取り組んだ。その結果、スルホキシイミンとスルホンの反応性が明確に異なることを明らかにし、スルホキシイミンに特有の反応をいくつか開発した¹⁻³。本講演では、

1. 遷移金属触媒によるアルケニルスルホキシイミンのクロスカップリング
2. スルホキシイミンの脱離を経る立体選択的なモノフルオロアルケン合成について紹介する。

1. Transition-metal-catalyzed cross-coupling reactions of alkenyl sulfoximines



2. Stereoselective synthesis of monofluoroalkenes enabled by sulfoximine elimination



- 1) K. Yasui, Y. Tomishima, T. Miura, K. Yamazaki, K. Hirano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202420949.
- 2) K. Yasui, M. Miyaoka, Y. Tomishima, K. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, *98*, uoaf043.
- 3) K. Yasui, Y. Tomishima, T. Sakimori, M. Miyaoka, H. Nishimura, K. Hirano, *Chem. Lett.* **2025**, *54*, upaf183.

芳香族炭素－窒素/酸素/硫黄結合の光分子変換法の開発

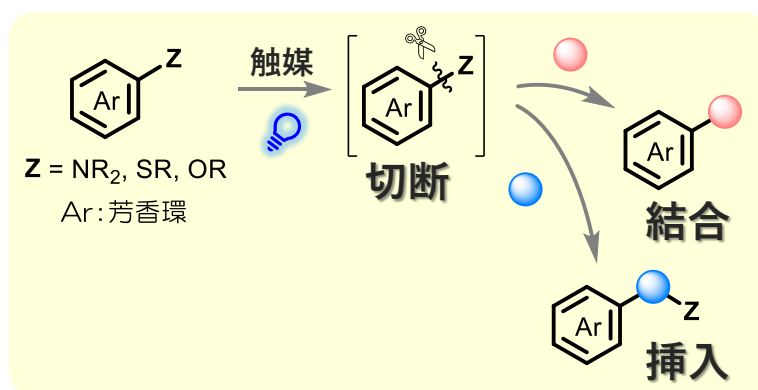
(九大先導研) ○関根 康平

Photoinduced transformations via aromatic C-N/C-O/C-S bond cleavage (Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University) ○Kohei Sekine

Photoinduced organic reactions have emerged as a powerful strategy for efficient molecular transformations. Based on photoinduced electron transfer processes and reactivities of radical or radical ion species, we have developed photoinduced transformations via aromatic C-N, C-O, and C-S bond cleavage, such as borylation, hydrodeamination, carbamoylarylation and hydroxyalkyl arylation, and hydrodesulfurization.

Keywords : Photoinduced Organic Reaction; Borylation; Difunctionalization; Alkene; Aromatic Compound

熱反応や紫外光反応では取り扱いが難しかった高活性なラジカル種やラジカルイオン種の反応性を制御できれば、従来法で達成困難な分子変換を実現する可能性を秘めている。発表者は、入手容易な芳香族化合物を芳香族資源として利用、あるいは芳香環上の様々な官能基を反応起点とすることを目的として、芳香族炭素－ヘテロ原子（窒素、酸素、硫黄原子など）結合の切断と他分子との結合形成を伴う光分子変換法を開発してきた（図）。本講演では、芳香族炭素－窒素結合の切断を伴うボリル化および脱アミノ化反応^{1,2}、炭素－窒素/酸素結合の切断を経るアルケンやアルキンの二官能基化反応^{3,4}、ヒドロキシピレンの特性を活かした脱アルキルチオ化反応⁵について、それらの反応機構解析とあわせて発表する。



- 1) A. Shiozuka, K. Sekine, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4774.
- 2) A. Shiozuka, K. Sekine, T. Toki, Kawashima, T. Mori, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 4281.
- 3) A. Shiozuka, D. Wu, K. Kawashima, T. Mori, K. Sekine, Y. Kuninobu, *ACS Catal.* **2024**, *14*, 5972.
- 4) K. Sekine, G. Yue, J. Kajiwara, D. Wu, A. Shiozuka, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2025**, *27*, 3947.
- 5) D. Wu, A. Shiozuka, K. Kawashima, T. Mori, K. Sekine, Y. Kuninobu, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3293.

α, β -不飽和カルボニル化合物に対する求核剤の α 位付加の創出

(福井大テニュアトラック推進本部) ○鈴木 弘嗣

Development of α -Addition Reactions of Nucleophiles to α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds (*Tenure-Track Program for Innovative Research, University of Fukui*) ○ Hirotsugu Suzuki

α -Functionalization of carbonyl compounds is a fundamental yet powerful transformation for the construction of molecular architectures. In general, such transformations are accomplished through reactions between enolates and electrophiles. In contrast, the direct introduction of nucleophiles at the α -position is challenging because both the enolate and the nucleophile possess the same polarity. Nevertheless, successful development of this strategy would enable new retrosynthetic disconnections and expand accessible molecular diversity.

To address this challenge, we focused on the α -addition of nucleophiles to α, β -unsaturated carbonyl compounds. Based on this concept, we identified two complementary strategies: (1) palladium-catalyzed α -addition of nucleophiles to acrylamides bearing an 8-aminoquinolyl directing group, and (2) rhodium-catalyzed α -addition of nucleophiles to allenecarboxamides. Herein, I report the details of these reactions and the further development of this concept.

Keywords : α -Addition; *anti*-Michael-type Addition; α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds; Directing Group; Umpolung

カルボニル化合物の α 位官能基化は、有機分子構築における基本的な変換の一つであり、医薬品や天然物合成に広く利用されてきた。一般にこのような変換は、カルボニル化合物から生成するエノラートと求電子剤との反応によって達成される。一方、 α 位への求核剤の直接導入は、両反応種が同一の極性を有するため、実現が困難である。しかし、このような反応が実現すれば、新たな逆合成解析を可能にし、新規骨格の構築や合成工程の短縮につながることから、極めて重要な戦略である。

そこで、この課題に対する解決策として、 α, β -不飽和カルボニル化合物に対する求核剤の α 位付加反応に着目した。具体的には、(1)パラジウム触媒を用いた配向基を有するアクリルアミドへの求核剤の α 位付加反応¹⁾、ならびに(2)ロジウム触媒を用いたアレンカルボン酸アミドへの求核剤の α 位付加反応を見出した。本講演では、これらの反応の詳細およびその展開について報告する。



1) (a) H. Suzuki, R. Moro, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 13697; (b) H. Suzuki, S. Yamanokuchi, R. Moro, T. Matsuda, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 6444; (c) H. Suzuki, R. Moro, T. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202505391.

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

🏠 Thu. Mar 19, 2026 9:00 AM - 11:40 AM JST | Thu. Mar 19, 2026 12:00 AM - 2:40 AM UTC | 🏠 B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-3am] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Haruyuki Atomi, Hiroyuki Nakamura, Masahisa Nakada

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

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

[B1326-3am-01] Total synthesis of natural products and their application to functional molecules

○Kosuke Namba¹ (1.The University of Osaka)

9:50 AM - 9:55 AM JST | 12:50 AM - 12:55 AM UTC

Break

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

9:55 AM - 10:45 AM JST | 12:55 AM - 1:45 AM UTC

[B1326-3am-02] Elucidation of the diverse light-driven functions of microbial rhodopsins and comprehensive studies of their molecular mechanisms.

○Keiichi Inoue¹ (1.The Univ. of Tokyo)

10:45 AM - 10:50 AM JST | 1:45 AM - 1:50 AM UTC

Break

◆ Japanese ◆ CSJ Award Presentation

10:50 AM - 11:40 AM JST | 1:50 AM - 2:40 AM UTC

[B1326-3am-03] Pioneering of nonstandard peptide therapeutics and innovation

○Hiroaki Suga¹ (1.The University of Tokyo)

天然有機化合物の全合成とそれを基盤とする機能性分子開発

(阪大院理) ○難波康祐

Total synthesis of natural products and their application to functional molecules (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Kosuke Namba

Many biologically active natural products show promise for practical applications in pharmaceuticals and agrichemicals. However, they are often rare compounds that are extremely difficult to obtain from nature. We have achieved the total synthesis of these natural products using our original methodology (Fig. 1). Furthermore, we have intensively studied the practical applications of these natural products, including the functional elucidation of their biological activity and the development of their large-scale synthesis. We have successfully developed the next-generation fertilizer 2'-proline deoxy-mugineic acid (PDMA) based on the natural product "mugineic acid" secreted by Poaceae. This fertilizer allows for agriculture in alkaline soils, such as those found in deserts. This presentation will introduce the synthesis of these natural products and their practical applications.

Keywords : natural product; total synthesis; mugineic acid; alkaline soil; iron-chelate

医薬・農薬としての実用化が期待される生物活性天然有機化合物は数多く存在するが、それらは天然からの入手が極めて困難な希少物質であることが多い。我々はこれまでに、独自に開発した分子変換反応を基に、様々な希少生物活性天然物の全合成を達成してきた (Fig. 1)。さらに、合成した天然物の機能解明研究や大量供給法開発など、天然物の実用化研究も強力に推進してきた。その結果、イネ科植物が分泌する天然物「ムギネ酸」を基に、アルカリ性不良土壌 (砂漠土壌) での農業を可能にする次世代肥料 2'-プロリンデオキシムギネ酸 (PDMA) の開発と実用化に成功した。本講演ではそれらの天然物合成と天然物の実用化展開について紹介する。

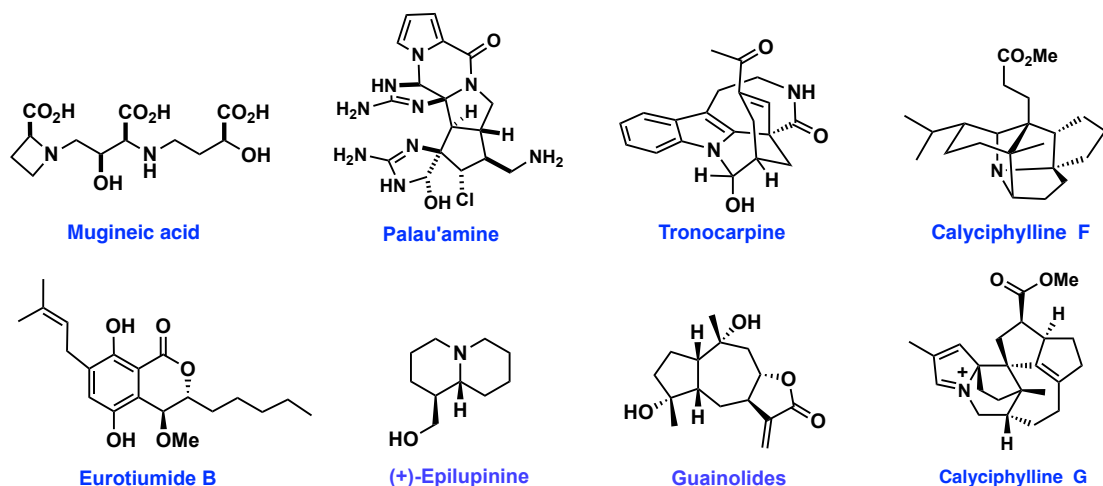
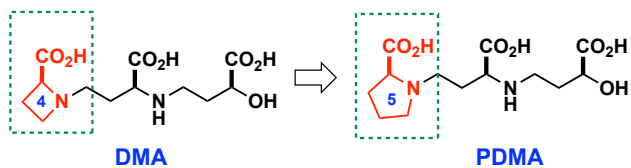


Fig. 1. 当研究室で全合成を達成した天然物

近年、世界人口は急激な増加の一途を辿っている。このため、食糧生産が人口増加に追いつかず、2050年までに世界は深刻な食糧危機に直面することが国際連合食糧農業機関 (FAO) によって警告されている。一方、全世界の陸地の約 1/3 は農耕に適さないとされるアルカリ性不良土壌 (沙漠土壌) で占められている。このため、アルカリ性不良土壌での農耕が可能となれば、森林伐採などの環境破壊を伴わずに大幅な食糧増産が達成できる。そこで演者らはアルカリ性不良土壌での農耕の実現を目指し、アルカリ性不良土壌でもイネやトウモロコシの成長を促進させる次世代肥料の開発に取り組んできた。

アルカリ性不良土壌では、鉄が 3 価の水不溶態鉄となっているため、鉄が十分あるにも関わらず植物は根から鉄イオンを吸収できず鉄欠乏症を引き起こし枯れてしまう。そこで演者らはイネ科植物が根から分泌する天然の鉄キレート剤 2'-デオキシムギネ酸 (DMA)¹⁾を鉄肥料として利用することを立案し、DMA の効率的合成法を開発した²⁾。合成した DMA・鉄錯体をイネの培地に添加したところ、アルカリ性不良土壌でもイネが正常に生育できた。しかしながら DMA は、土壌中の微生物によって一日以内に分解されてしまうこと、合成原料となる L-アゼチジン-2-カルボン酸 (上図の四角いアミノ酸) が非常に高価であることなどから、肥料としての実用化は困難であった。これらの問題を解決するために、安価な L-プロリンを導入した誘導体

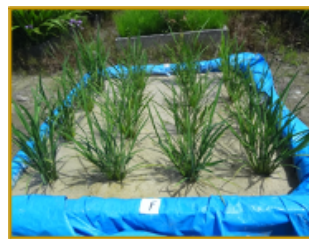
PDMA を開発した。PDMA の大量合成法を確立し、実際の圃場での効果を確認したところ、PDMA を投与しない群ではイネは正常に生育できなかったが (写真左)、PDMA を投与した群は沙漠土壌でも正常に生育し (写真右)、実際にコメを収穫することができた³⁾。現在までに、PDMA の kg スケール合成を達成し、海外の砂漠土壌での効果を検討中である。



アルカリ土壌畑におけるイネへの鉄供給効果 (散布してから4週間後)



鉄剤なし



PDMA使用

1) (a) Naturally occurring iron-chelating compounds in oat- and rice-root washings. S. Takagi, *Soil Sci. Plant Nutr.* **1976**, *22*, 423-433. (b) Structure of 2'-Deoxymugineic Acid, A Novel Amino Acid Possessing an Iron-Chelating Activity. K. Nomoto, H. Yoshioka, M. Arima, S. Fushiya, S. Tkagai, T. Takemoto. *Chimia.* **1981**, *35*, 249-250.

2) (a) A Practical Synthesis of a Phytosiderophore 2'-Deoxymugineic Acid. A Key to the Mechanistic Study of Iron Acquisition by Gramineous Plants. K. Namba, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7060-7063. (b) Epoxide ring-opening reactions for abundant production of mugineic acids and nicotianamine probes. K. Namba, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202401411.

3) Development of a mugineic acid family phytosiderophore analog as an iron fertilizer. K. Namba, et al. *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 1558.

微生物ロドプシンの多様な光機能の解明とその網羅的分子メカニズム研究

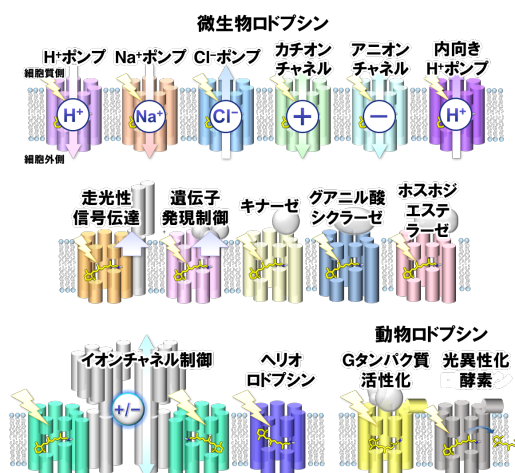
(東大物性研) ○井上 圭一

Elucidation of the Diverse Light-Driven Functions of Microbial Rhodopsins and Comprehensive Studies of Their Molecular Mechanisms (*ISSP, Univ. Tokyo*) ○Keiichi Inoue

Microbial rhodopsins are photo-receptive membrane proteins that are ubiquitously distributed across a wide range of microorganisms, including bacteria, archaea, and microbial eukaryotes. Owing to recent advances in genome sequencing technologies, genes encoding microbial rhodopsins with diverse sequences have been reported, and we have discovered many novel rhodopsins from these datasets. In this presentation, I will introduce our mechanistic studies of these rhodopsins, as well as the development of molecular tools based on them.

Keywords : Rhodopsin; Spectroscopy; Retinal; Ion transport; Machine learning

ロドプシンはレチナールを発色団とする光受容型の膜タンパク質であり、細菌から動物まで幅広く存在する。このうち、動物型のロドプシンは視覚などのシグナル伝達に関わる一方で、微生物型のロドプシンは、イオン輸送や、走光性センサー、酵素反応制御、遺伝子発現制御など、動物のものとは全く異なる機能を持つ。そして、これら2つのタンパク質は膨大な数の研究によって、極めて詳細なレベルで分子メカニズムが明らかとされており、ロドプシン研究はほぼ完成されたものと見做されていた。これに対し、我々は特に微生物ロドプシンについて、従来知られていなかった機能を持つ分子を数多く同定し、従来の学理では説明できないメカニズムを報告した。本講演では、これまでの微生物ロドプシン研究における我々の取り組みについて紹介する。



新奇微生物ロドプシン群の発見とその分子メカニズム研究 我々は、2013年に外向き Na^+ ポンプ型ロドプシン (NaR) を報告した¹⁾。そしてその際に、既知の微生物ロドプシンの機能に重要な3つの残基がNaRでは全て別のアミノ酸に置き換わっていることを見出し、これらの残基が微生物ロドプシンの機能決定に重要な役割を果たすと考えた。そこで、この3つの残基を機能モチーフと定義し、既知のものとは異なるモチーフを持つ分子に着目したところ、新奇な内向き Cl^- ポンプ型ロドプシンを発見した²⁾。また更なる探索によって、それまでの常識に反する、内向き H^+ ポンプ型ロドプシンも発見している^{3,4)}。一方で、ロドプシンは発色団としてレチナールのみを結合すると考えられていたが、さらにカロテノイドを結合する微生物ロドプシンが、海洋などに多数存在することも明らかとした⁵⁻⁷⁾。また我々は微生物ロドプシンがベスト

ロフィンチャンネルと融合した形の新しいタンパク質複合体を、褐虫藻などが持つことを見出した⁸⁾。この分子はベストロドプシンと名付けられ、ベストロフィン部分を取り囲む最大10個のロドプシンが光依存的にイオンチャンネルの開閉を制御する。

そして2018年には既知の微生物型および動物型のロドプシンと独立した第3のファミリーであるヘリオロドプシン (HeR) の存在を報告した⁹⁾。これは、新奇なロドプシンファミリーとしては、約50年ぶりの発見となる。さらに構造生物学的観点から、HeR独自のレチナール結合機構なども明らかとした¹⁰⁾。

さらに我々は、新規 Raman 分光法を用いて、オプトジェネティクスで広く用いられている ChR について、分子内の H⁺の移動がレチナールのポリエン骨格の大きな振じれを引き起こし、それによりチャンネルが開閉される機構を解明した¹¹⁾。一方、アニオン型 ChR では、逆にチャンネル開放時にレチナールの振じれが減少することを見出し¹²⁾、ChR の分子ごとに輸送メカニズムが多様化していることを明らかとしている。

そして我々は、これらの研究から微生物ロドプシンが多様な機能を持つ理由の一つが、アミノ酸の配置や配向の最適化による H⁺移動の制御であることを見出した。

新規機能性微生物ロドプシンツール開発 我々は新奇機能を持つロドプシンを探索するだけでなく、分子を改変することで、自然界にはない機能を持つ分子の開発にも取り組んできた。例えば、Na⁺ポンプの輸送経路上のアミノ酸を改変することで、K⁺やCs⁺を輸送するロドプシンの開発に成功している^{13,14)}。また野生型より高い輸送能を持つ内向き H⁺ポンプを実現し、神経抑制や細胞小器官の pH 制御のための分子ツールとしての利用が期待される³⁾。一方、近年細胞内のヘテロ三量体 G タンパク質を光で制御する技術の開発が求められているが、これに対し我々は微生物ロドプシンの細胞質側ループを動物ロドプシンのものに置き換えたキメラタンパク質を作成することで、繰り返し G タンパク質活性化が可能な分子ツールを実現した^{15,16)}。

機械学習法を用いたタンパク質機能予測法の開発 オプトジェネティクス分野を中心に、高機能なロドプシンの開発が求められているが、多数の分子の機能評価に要するコストが開発の大きな障害となっている。そこで我々は、新たにアミノ酸配列から分子の機能性が予測可能な機械学習法の開発に取り組んだ。そして、独自の実験データベースを学習することで、アミノ酸配列からロドプシンの吸収波長の予測が可能な初めての学習モデルの構築に成功した¹⁷⁾。さらにこの学習モデルを用いて、有用性が高い長波長吸収型のロドプシンを、30種類以上同定することにも成功している¹⁸⁾。

1) Inoue, K. et al.: *Nat. Commun.*, 4, 1678 (2013).

2) Inoue, K. et al.: *J. Phys. Chem. B*, 118, 11190 (2014).

3) Inoue, K. et al.: *Nat. Commun.*, 7, 13415 (2016).

4) Inoue, K. et al.: *Sci. Adv.*, 6, eaaz2441 (2020).

5) Chazan, A. et al.: *Nature*, 615, 535 (2023).

6) Tzllil, G. et al.: *Nat. Microbiol.*, 10, 1484 (2025).

7) Fujiwara, T. et al.: *Nat. Microbiol.*, 10, 2603 (2025).

8) Rozenberg, A. et al.: *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 29, 592 (2022).

9) Pushkarev, A. et al.: *Nature*, 558, 595 (2018).

10) Shihoya, W. et al.: *Nature*, 574, 132 (2019).

11) Shibata, K. et al.: *JACS*, 145, 10779 (2023).

12) Shibata, K. et al.: *JPC Lett.*, 16, 6234 (2025).

13) Kato, H. E. et al.: *Nature*, 521, 48 (2015).

14) Konno, M. et al.: *JPC Lett.*, 7, 51 (2016).

15) Sasaki, K. et al.: *PLoS ONE*, 9, e91323 (2014).

16) Yoshida, K. et al.: *BPPB*, 14, 183 (2017).

17) Karasuyama, M. et al.: *Sci. Rep.*, 8, 15580 (2018).

18) Inoue, K. et al.: *Commun. Biol.*, 4, 362 (2021).

特殊ペプチド創薬の開拓とイノベーション

(東大理化) 菅 裕明

Pioneering of nonstandard peptide therapeutics and innovation (*Graduate School of Science, Department of Chemistry, the University of Tokyo*) ○Hiroaki Suga

Drug discovery has traditionally focused on small molecules (~500 Da), but the success of antibody therapeutics (~150,000 Da) has spurred interest in new modalities. Professor Hiroaki Suga pioneered “nonstandard peptide therapeutics,” introducing technologies that enable the incorporation of diverse noncanonical amino acids into peptides. The Flexizyme ribozyme reprograms the genetic code by acylating both proteinogenic and non-proteinogenic amino acids onto tRNA, which, combined with the FIT system, allows in vitro synthesis of peptides with unprecedented diversity. Building on this, the RaPID system integrates genetic code reprogramming with mRNA display and spontaneous cyclization, enabling rapid identification of high-affinity cyclic peptides from libraries exceeding one trillion variants. These innovations have opened new avenues for targeting previously intractable proteins.

Keywords : Peptide; RNA; Flexizyme; FIT system; RaPID system

薬剤開発の主軸は長らく低分子化合物(分子量約 500 Da)であった。しかし今世紀に入り、抗体医薬品(分子量約 150,000 Da)を中心とする高分子医薬品が開発され大きな成功を収めると、新しい種類の標的分子薬剤、いわゆる「新モダリティ」の開発にも期待が高まった。菅裕明氏は、こうした言葉や概念が一般化する以前から、低分子や高分子とは一線を画す分子の開発に着手し、「特殊ペプチド創薬」の概念を提唱した。人工 RNA 酵素「フレキシザイム」は、トランスファーRNA (tRNA) にアミノ酸をアシル化する機能を持つリボザイムであり、「フレキシブル」と「リボザイム」を組み合わせた造語である。この酵素はタンパク質性アミノ酸のみならず、非タンパク質性アミノ酸をほぼ制限なく tRNA の 3' 末端にアシル化できるため、それらの分子を遺伝暗号表に容易に書き込むことを可能にした。この技術が無細胞ペプチド翻訳合成系「FIT システム」(Flexible In-vitro Translation)に応用することで、従来はペプチド鎖に導入困難であった多様な外来アミノ酸を含むペプチドを、鋳型 mRNA から試験管内で合成することに成功した。さらに、特殊環状ペプチド(分子量 1,500~3,000 Da)の薬剤探索法の開発へと研究を展開し、1兆種類を超える特殊環状ペプチドライブラリーから、標的タンパク質に極めて高い結合力を示す分子を短時間かつ高成功率で発見できるプラットフォーム技術「RaPID システム」(Random nonstandard Peptides Integrated Discovery)を確立した。これは、フレキシザイムによる遺伝暗号リプログラミングと mRNA ディスプレイを組み合わせた技術であり、さらにチオエーテル結合による自発的環状化戦略を導入することで完成した。結果として、従来は創薬が困難であった標的に対して特殊ペプチド薬剤を発見することが可能となり、特殊ペプチド創薬の新たな道が切り拓かれた。

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

📅 Thu. Mar 19, 2026 1:00 PM - 3:40 PM JST | Thu. Mar 19, 2026 4:00 AM - 6:40 AM UTC | 🏢 B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-3pm] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Kimihisa Yamamoto, Katsuhisa Tanaka, Takanori Fukushima

◆ Japanese ◆ CSJ Award Presentation

1:00 PM - 1:50 PM JST | 4:00 AM - 4:50 AM UTC

[B1326-3pm-01] Creation of Materials Chemistry of Gold-based Superatoms

○Tatsuya Tsukuda¹ (1.The University of Tokyo)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Young Chemists

1:50 PM - 2:20 PM JST | 4:50 AM - 5:20 AM UTC

[B1326-3pm-02] Development of Ultrasmall Manganese Oxides for Multi-Functional Applications

○Hiroaki Kobayashi¹ (1.Hokkaido University)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Young Chemists

2:20 PM - 2:50 PM JST | 5:20 AM - 5:50 AM UTC

[B1326-3pm-03] Development of Unprecedented Organic Reactions Based on Multiple Activation by Supported Metal Nanoparticle Catalysts

○Takafumi Yatabe^{1,2} (1.The University of Tokyo, School of Engineering, 2.JST, PRESTO)

◆ Japanese ◆ CSJ Award for Creative Works

2:50 PM - 3:40 PM JST | 5:50 AM - 6:40 AM UTC

[B1326-3pm-04] Study on Photoelectric Conversion Materials by Microwave Spectroscopy and Data Science

○Akinori Saeki¹ (1.The University of Osaka)

金を基盤とする超原子物質化学の創成

(東大院理¹) ○佃達哉¹

Creation of Materials Chemistry of Gold-based Superatoms (¹Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Tatsuya Tsukuda,¹

Metal clusters consisting of fewer than a few hundred metal atoms are promising functional units because they exhibit novel properties arising from their unique electronic and geometric structures. In particular, stabilized gold clusters can be viewed as gold superatoms due to their hierarchical electronic structures, which are analogous to those of conventional atoms. We have developed precise control methods for a variety of structural factors and systematically investigated their correlations with the electronic structures and fundamental properties. Furthermore, we have developed methodologies for synthesizing and characterizing superatomic molecules and superatomic assemblies for modulation of properties through the interaction between the superatoms. This presentation will provide an overview of the research activities undertaken to establish a new material chemistry of superatoms.

Keywords : Gold Clusters; Superatoms; Superatomic Molecules; Superatomic Assemblies

数百個以下の金属原子からなる金属クラスターは、離散化された電子構造とバルク状態とは異なる幾何構造に起因する特異な物性を示すことから、新しい機能単位として高い潜在能力を持っている。我々は、金クラスターが原子と類似した階層的な電子構造を持つことから金超原子と位置付け、多彩な構造因子の精密制御法を開発し、電子構造や基礎物性との相関を体系的に調査した。さらに、超原子を構成単位とする擬似的な分子や集積体を合成・評価する手法を開発し、その結合様式を提案するとともに、結合・集積化による物性の変調を実現した。超原子物質化学の創成に向けて以下の課題に取り組んだ。

1. 金超原子の原子精度合成法の開発と構造・物性の相関の解明

超原子の物性を支配する構造因子としてサイズ（構成原子数）・化学組成・形状・表面修飾に着目し、これらを個別かつ原子・分子精度で制御する方法を開発した。さらに、単結晶 X 線回折法、X 線吸収分光法、質量選別光電子分光法、高分解能透過電子顕微鏡観察や密度汎関数法計算を駆使して、幾何・電子構造を評価した。光学特性や触媒性能の発現機構を、構造情報との相関に基づいて明らかにした。

サイズ効果：超原子を特徴づける最も重要な構造因子であるサイズを系統的に制御する方法を確立し、金超原子の成長の初期段階における逐次的な構造変遷や、金属・非金属転移が起こる臨界サイズを明らかにした。また、マイクロミキサーを用いて成長速度を制御することで、高分子で保護された新規魔法数金超原子 Au₂₄, Au₃₈ の合成に成功し、ベンジルアルコールの空気酸化反応をモデル反応として触媒性能のサイズ効果を明らかにした。

ドーピング効果：金超原子のサイズと幾何構造を保ったまま、1 原子だけ他の元素に置き換えた合金超原子の系統的な合成法を開発し、1 原子のドーピングによって物性が

劇的に変調することを実証した。正二十面体型の合金超原子 $\text{Au}@M_{12}$ ($M=\text{Au}, \text{Ag}$) がスピン軌道相互作用分裂を示すことを気相光電子分光法によって発見し、中心 Au 原子の重要性を理論計算によって解明した。また、 $M@Au_{12}$ の中心原子 M を Au から Pt あるいは Ir に置き換えることで発光量子収率や光触媒活性が劇的に向上することを見出した。高分子保護 Au_{24} や層状複水酸化物担持 Au_{13} に対して、Pd を 1 原子ドーブするだけでアルコール酸化反応に対する触媒性能が顕著に向上することを見出し、その反応機構を提案した。さらに、ヒドリドが、金超原子に対してドーパントとして働き、電子構造や反応性に影響を及ぼすことを見出した。例えば、ヒドリドドーブ超原子 $\text{HM}@Au_8$ の求核反応性を利用して、Au, Ag, Cu 原子の位置選択的な導入や配位子保護合金超原子 $M@Au_{12}$ への高効率転換などを実現した。

表面修飾効果：末端アルキニルや N-ヘテロ環状カルベンが、金超原子の保護剤として有効であることを初めて示した。サイズが規定された配位子保護金超原子を炭素担体上で焼成する際に一部の配位子を残留させることで、担体と残留配位子間の多点の非結合相互作用による堅牢性を併せ持つ超原子モデル触媒の創製に成功した。そのほか、キラルなジホスフィンを保護配位子として用いることによる円二色性・円偏光発光の発現、配位子の極性や電荷が超原子の電子親和力に及ぼす影響の解明、長鎖アルキル層による超原子間電子移動の促進現象を見出した。

2. 金超原子を基盤とした新物質の開拓と物性探索

超原子をナノスケールの人工原子と捉え、これを結合・会合することで新しい物質群を創製する方法を開発し、超原子間の相互作用によって発現する物性を探索した。

超原子分子：複数の超原子がその部分構造を残したまま融合した構造体（超原子分子）の標的合成法を開発した。例えば、超原子 $\text{HM}@Au_8$ ($M=\text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$) を $M'@Au_{12}$ に対して求核的に反応させることで、双二十面体構造の超原子分子 $\text{MM}'Au_{21}$ を得た。さらに、超原子分子 $\text{MM}'Au_{21}$ の電子軌道が、構成単位 $M@Au_{12}$ の超原子軌道の重ね合わせによって構築できることを明らかにした。次に、超原子 $\text{Au}@Au_{12}$ や Au_8 を溶液中で加熱することで融合が進行し、超原子のオリゴマーに相当する $\text{Au}_1(\text{Au}_3)_{2+4n}\text{Au}_1$ ($n=1, 2, 3, \dots$) の系列が生成することを見出した。金量子ニードルと名付けられたこれらの系列は、三角形の Au_3 が一次元に積層した針状の構造を持ち、長さに応じて近赤外光領域に HOMO-LUMO 遷移に伴う強い吸収・発光を示す。この電子構造や光学特性が、一次元の箱の粒子モデルで定性的に説明できることを示すとともに、温熱療法やフォトンアップコンバージョンなどへの応用展開を図った。

超原子集積体：特定の個数の超原子を、距離・対称性・次元を制御しながら自己集積化する分子技術を開発した。集積素子として、架橋のための露出サイトの個数と相対位置が規定された $\text{Ir}@Au_{12}$ 超原子を開発し、架橋配位子を用いてこれらを様々な集積体を構築し、その構造の可視化に成功した。集積体固有の光学特性の観測に基づいて、超原子の協働作用によって新しい機能が創発する可能性を示した。

マンガン酸化物の極小ナノ粒子化による高機能の創出

(北大理) ○小林 弘明

Development of Ultrasmall Manganese Oxides for Multi-Functional Applications (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Hiroaki Kobayashi

Development of high-functional materials using only earth-abundant elements is an essential technology for sustainable development. Manganese oxides, a resource-free transition metal oxide, have been widely used in multiple applications such as battery cathodes and catalysts. In this study, ultra-small manganese oxide nanoparticles were successfully prepared using an alcohol solution process. The fabricated spinel and tunnel-type manganese oxides deliver superior performances for next-generation battery cathodes, electrocatalysts, and aerobic oxidation catalysts.

Keywords : Battery Cathode; Electrocatalyst; Catalyst; Spinel Oxide; Tunnel Oxide

地殻の元素存在度として 1000 ppm 程度以上含み、かつ肥料の三要素に含まれない資源制約フリー元素のみを用いた高機能材料開発は、持続可能なカーボンニュートラル実現に不可欠な技術である。本研究では資源制約フリー遷移金属酸化物であり、長年電池の正極や触媒など幅広く活用されているマンガン酸化物材料を高機能化する極小ナノ粒子化技術を開発し、次世代蓄電池などの様々な応用研究を展開した。

【次世代電池正極への展開】

資源制約フリー蓄電池として、マグネシウムや亜鉛の金属を負極に使用した次々世代蓄電池の研究が進められている。2 価のイオン、例えば Mg^{2+} は Li^+ と比べ酸化物固体内イオン拡散係数が 6 桁も小さいため、酸化物内のイオン拡散が非常に遅く、正極反応を進行させることが困難であった。本研究では、酸化物の極小ナノ粒子化によるイオン拡散長自体の低減を着想し、低温非平衡プロセスである 7 価のマンガン源を用いた極小ナノ粒子合成プロセス「アルコール還元法」を開発、剛直な骨格構造により可逆なレドックス反応が期待できるトンネル型^[1]やスピネル型^[2]マンガン酸化物の極小ナノ粒子正極材料を創出し、バルク体と比べ高速な多価イオン挿入脱離挙動を見出した。また、反応高活性な極小ナノ粒子正極材料の利用に必須である要素技術として、正極/電解液界面で起こる副反応の理解とその界面構造設計^[3]、および十分な電子/イオン拡散パスを構築するための粒子形態制御^[4]に関する研究を進めた。これらの要素技術を融合することにより、マグネシウム電池では室温で初めてとなるフルセルの動作を実証^[4]し、亜鉛電池では 2 電子レドックス反応の実現によりリチウムイオン電池に匹敵する高エネルギー密度化を達成^[5]した。特に、極小ナノ粒子化による性能向上は単なる粒子サイズ効果だけではなく、スピネル材料では Jahn-Teller 効果による結晶構造歪みが起こらず、相変化反応が容易となりイオン拡散距離や出力特性が増大、トンネル材料ではイオン拡散方向となるトンネル孔方向への異方的な成長が抑制され、固体内拡散距離が粒子サイズ効果以上に低減されることを見出した。

【電極触媒への展開】

酸素発生反応 (OER) などの電極触媒の候補材料としてスピネルやペロブスカイトなど複酸化物が注目されているが、その活性は粒子や電極の形態で変化することが知られており、組成と活性を紐づける具体的な因子は明らかになっていない。本研究では、イオンチャネルの次元性に基づく様々な構造のコバルトマンガン複酸化物ナノ粒子をアルコール還元法によって合成し、骨格構造と電極触媒活性との関係を調査^[6]、形態制御による高活性化を見出した^[7]。また、アルコール還元法によって A サイト金属種のみが異なる様々なマンガン複酸化物スピネルナノ粒子が合成できることを見出し、構成元素と OER 触媒特性の相関を系統的に評価、NiMn₂O₄ が最も高活性を示し、第一原理計算による活性予測結果と一致することを見出した^[8]。さらに、極小ナノ粒子は触媒活性部分となる表面近傍領域が多いことに着目し、Operando X 線吸収分光による触媒反応メカニズムを調査、OER 電位下でスピネル粒子表面が電気化学的に再構築され触媒活性が飛躍的に向上するメカニズムを明らかにした。

【好氣的酸化反応触媒への展開】

アルコールの酸化反応をはじめとする好氣的酸化反応触媒としてマンガン酸化物、特に二酸化マンガンが用いられている。本研究ではナノサイズ二酸化マンガンがニトリルの水和反応も触媒することを見出し^[9]、アルコールとアンモニアから第一級アミドを直接合成する反応を開発した^[10]。さらに、アルコール還元法によって合成したトンネル型二酸化マンガン極小ナノ粒子の粒子形態が既存の材料と異なることに着目し、アルコールの酸化反応触媒活性を評価した結果、触媒表面における酸素との電子移動 (触媒の再酸化反応) が露出面によって異なることを見出し、触媒活性は比表面積だけでなく、粒子形態も因子であることを明らかにした^[1]。

【謝辞】

本研究は前職の東北大学多元物質科学研究所および現職の北海道大学大学院理学研究院化学部門にて、JSPS 科研費、JST ALCA-SPRING, JST GteX, 物質・デバイス領域共同研究拠点/アライアンス事業の援助により実施されたものであり、本間格教授、松井雅樹教授、共同研究の先生方、学生、関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) R. Iimura *et al.*, H. Kobayashi, *Small* **21**, 2411493 (2025).
- 2) H. Kobayashi *et al.*, *RSC Adv.* **9**, 36434 (2019).
- 3) R. Zhu *et al.*, H. Kobayashi, *Adv. Energy Mater.* **15**, 2502050 (2025).
- 4) H. Kobayashi *et al.*, *ACS Nano* **17**, 3135 (2023).
- 5) Y. Katsuyama *et al.*, H. Kobayashi, *Adv. Funct. Mater.* **34**, 2405551 (2024).
- 6) Y. Sugawara, H. Kobayashi *et al.*, *ACS Omega* **5**, 29388 (2020).
- 7) H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Commun.* **57**, 9052 (2021).
- 8) Y. Sugawara *et al.*, H. Kobayashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**, 22487 (2025).
- 9) K. Yamaguchi, H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Lett.* **41**, 574 (2012).
- 10) K. Yamaguchi, H. Kobayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 544 (2012).

担持金属ナノ粒子触媒による多点活性化に立脚した未踏有機反応の開発

(東大院工¹・さきがけ²) ○谷田部 孝文^{1,2}

Development of Unprecedented Organic Reactions Based on Multiple Activation by Supported Metal Nanoparticle Catalysts (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*JST, PRESTO*)
○Takafumi Yatabe^{1,2}

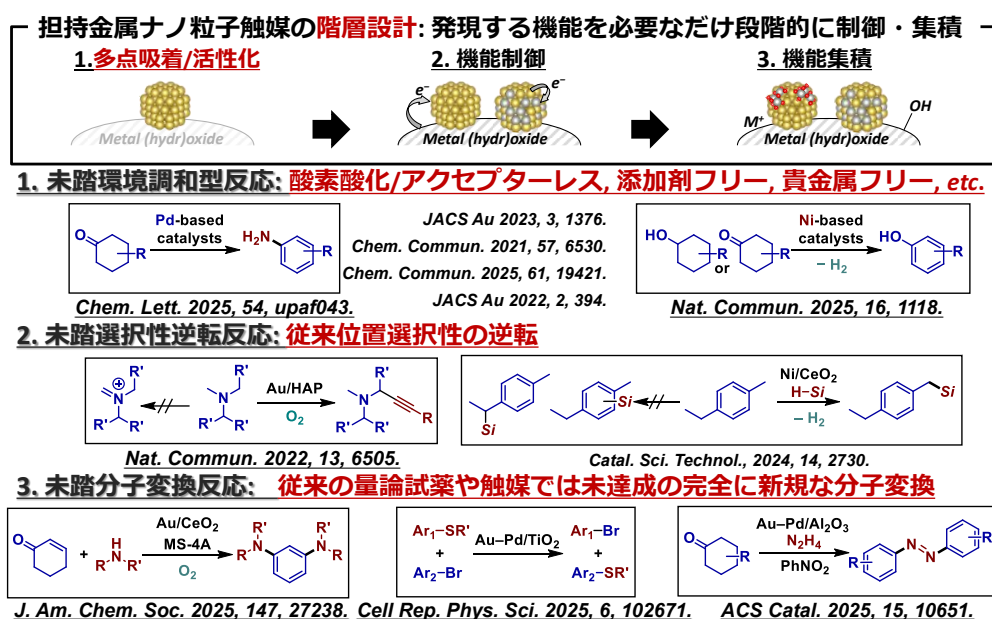
Novel organic reactions have been actively developed using molecular homogeneous catalysts in the world, while there are almost no examples of developing new molecular organic transformations by utilizing inorganic solid heterogeneous catalysts. In this study, I focused on the fact that supported metal nanoparticle catalysts possess numerous zero-valent metal-metal bonds differently from molecular homogeneous catalysts, which generally have a single active site. In fact, through hierarchical design based on multi-site activation of organic molecules on metal nanoparticle catalysts, I successfully developed various unprecedented organic reactions by stepwise controlling and integrating functions of supported metal nanoparticle catalysts.

Keywords : *Supported Metal Nanoparticle Catalysts; Multiple Activation; Unprecedented Organic Reactions; Hierarchical Design; Green Molecular Transformations*

新規有機反応は世界的に分子性均一系触媒によって開発されており、無機固体触媒を用いた事例はほぼ皆無であった。本研究では、一般に単一の活性点を有する分子性均一系触媒とは大きく異なり、担持金属ナノ粒子触媒が多数の0価金属-金属結合を有することに着目した。実際に、金属ナノ粒子触媒上における有機分子の多点活性化を基盤とした階層設計により、その機能を段階的に制御・集積することで、1) 未踏環境調和型反応、2) 未踏選択性逆転反応、3) 未踏分子変換、の3つに分類される様々な未踏有機反応を開発してきた。いずれもこれまで均一系触媒では課題のあった・開発できていなかった有用な有機反応である。

a) 未踏環境調和型反応としては、従来手法では量論酸化剤、添加剤、貴金属の使用等が必要であった反応を、酸素酸化/アクセプターレス、添加剤フリー、貴金属フリー、でそれぞれ新たに達成することに成功した¹⁻¹⁵。例えば、CeO₂担持 Ni ナノ粒子触媒を用いることで、多点が関与する複数の協奏的触媒作用を利用し、初め非貴金属触媒を用いたシクロヘキサノン類の脱水素芳香環形成を、水素分子を同時生成するアクセプターレスの形で達成した³。b) 未踏選択的反応としては、未踏の位置選択性で進行する脱水素を金属ナノ粒子上での多点活性化により初めて達成した^{16,17}。例えば、通常はラジカル的酸化により α -メチル基選択的酸化になる第三級アミン酸化が、担持 Au ナノ粒子触媒上における第三級アミンと酸素分子の共吸着を伴う協奏的二電子/一プロトン移動によるイミニウムカチオン形成という新規酸化機構により、 α -メチレン基特異的に進行することを見出した¹⁷。さらに、c) 未踏分子変換としては、これまでのような量論試薬や触媒を用いても分子変換として未達成の完全に新規な有機反応を、多点活性化および階層設計により複数達成した。具体的には、Au ナノ粒子触

媒の γ 位ルイス塩基点を有する基質特異的脱水素能および CeO_2 担体との協働触媒作用による高難度生成物選択性制御を経る *m*-フェニレンジアミン誘導体への脱水素芳香環形成反応¹⁸、担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒上の複数活性点を利用した Pd 上での酸化的付加/Au 上へのアニオン種のスピルオーバー/Pd 上での還元的脱離を経る C-S/C-Br メタセシス¹⁹、担持 Au-Pd 合金ナノ粒子触媒のアンサンブル効果による吸着制御および Pd と Au のリレー触媒作用による脱水素芳香環形成反応を経るアゾベンゼン合成²⁰を達成した。本研究は、分子性触媒との共通点・相違点を明確にし、これまで分断されていた均一系触媒と不均一系触媒の分野を融合・統合して、新たな触媒の学理を切り拓く研究であると考えられる。



1) W.-C. Lin, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2025**, 54, upaf043. 2) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2025**, 15, 15570. 3) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 1118. 4) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 11884. 5) T. Matsuyama, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2024**, 14, 10214. 6) T. Matsuyama, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, 22, 579. 7) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *Catal. Sci. Technol.* **2024**, 14, 76. 8) H. Li, T. Yatabe, S. Takayama, K. Yamaguchi, *JACS Au* **2023**, 3, 1376. 9) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2022**, 12, 13600. 10) D. Takei, T. Yatabe, T. Yabe, R. Miyazaki, J. Hasegawa, K. Yamaguchi, *JACS Au* **2022**, 2, 394. 11) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2021**, 11, 13745. 12) W.-C. Lin, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6530. 13) T. Yatabe, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *ACS Catal.* **2018**, 8, 11564. 14) T. Yatabe, X. Jin, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4969. 15) T. Yatabe, X. Jin, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13302. 16) T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Nat. Commun.* **2022**, 13, 6505. 17) Q. Yu, T. Yatabe, T. Matsuyama, T. Yabe, K. Yamaguchi, *Catal. Sci. Technol.*, **2024**, 14, 2730. 18) H. Kimura, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 27238. 19) T. Matsuyama, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2025**, 6, 102671. 20) W.-C. Lin, T. Yatabe, H. Kimura, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2025**, 15, 10651.

マイクロ波分光とデータ科学の融合による光電変換材料の研究

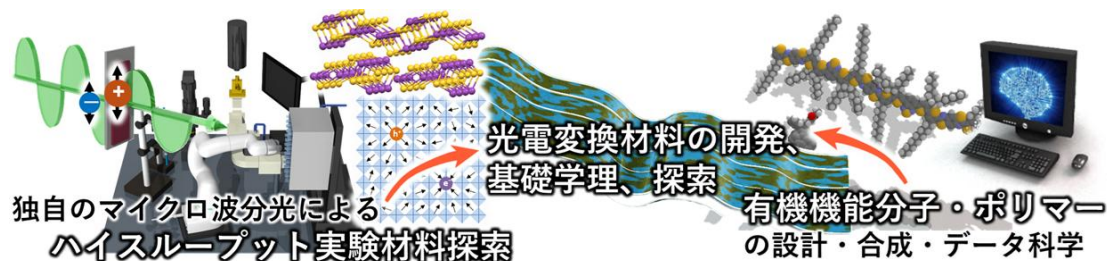
(阪大院工¹) ○佐伯 昭紀¹

Study on Photoelectric Conversion Materials by Microwave Spectroscopy and Data Science
(¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Akinori Saeki¹

Photovoltaic conversion materials that transform light energy into electrical energy are key components that significantly influence the performance of devices such as solar cells and photodetectors. Among these, electron donor/acceptor-typed organic photovoltaics (OPVs) and perovskite solar cells (PSCs), which have seen remarkable progress in recent years, are particularly anticipated as next-generation photovoltaics. The author focused on microwave spectroscopy and proposed a method to evaluate solar cell performance simply, rapidly, and stably without fabricating devices. In addition to demonstrating this effectiveness on synthesis of new materials, the author established data science-based analysis and virtual material exploration. This presentation will provide a comprehensive overview of his research achievements to date and discuss future directions in photovoltaic materials chemistry.

Keywords : Microwave Spectroscopy; Data Science; Organic Photovoltaics; Perovskite Solar Cells; Charge Carrier

光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換材料は、太陽電池や光検出器などの素子性能を大きく左右する構成要素である。中でも電子ドナー/アクセプター混合・有機薄膜太陽電池 (OPV) と近年進展が著しいペロブスカイト太陽電池 (PSC) は、次世代光エネルギー変換技術として特に期待されている。しかし、これら有機および無機半導体の化学構造と集合構造は広大な化学空間に存在しており、さらに素子作製は溶媒や熱処理などの膨大なプロセス空間を有する。そのため、一連の材料開発と機能-物性評価には多くの時間と労力を必要とする。これに対し、著者らは時間分解分光の一つであるマイクロ波分光法に着目し、素子を作製することなく太陽電池の性能を簡便かつ高速・安定に評価する手法を提案した。実材料での実証に加え、データ科学による解析や仮想材料探索にもいち早く取り組み、先導的成果をあげてきた。また、実虚部を有するマイクロ波伝導度の基礎理論の構築やロボットを用いた自動化装置の開発も行った。本講演ではこれまでの研究成果について包括的な紹介を行うとともに、今後の光電変換材化学研究について議論する。



1) Reviews: Y. Miyake, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 12391; A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307; A. Saeki, K. Kranthiraja, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, SD0801.

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

📅 Thu. Mar 19, 2026 3:55 PM - 5:25 PM JST | Thu. Mar 19, 2026 6:55 AM - 8:25 AM UTC | 🏢 B1326 (1326, Bldg. 13 [2F])

[B1326-3vn] Award Presentations, Special Lectures

Chair: Toshihiro Okamoto, Kiyoshi Miyata

◆ English ◆ Young Scholar Lecture

3:55 PM - 4:25 PM JST | 6:55 AM - 7:25 AM UTC

[B1326-3vn-01] Molecular Design of Small-Bandgap Organic Semiconductors Incorporating Fused Heterocyclic Quinoids

○Kohsuke Kawabata^{1,2} (1.Tohoku Univ., 2.RIKEN)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:25 PM - 4:55 PM JST | 7:25 AM - 7:55 AM UTC

[B1326-3vn-02] Materials Chemistry Approach for Efficient Tin Halide Perovskite Solar cells

○Tomoya Nakamura¹ (1.ICR, Kyoto University)

◆ Japanese ◆ Young Scholar Lecture

4:55 PM - 5:25 PM JST | 7:55 AM - 8:25 AM UTC

[B1326-3vn-03] Development of Multipodal Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells

○Minh Anh Truong¹ (1.Institute for Chemical Research, Kyoto University)

Molecular Design of Small-Bandgap Organic Semiconductors Incorporating Fused Heterocyclic Quinoids

(¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²RIKEN, CEMS) ○Kohsuke Kawabata^{1,2}

Keywords: Organic Semiconductor; Small Bandgap; Quinoid; Near-infrared Absorption; Carrier Transport

Small-bandgap organic semiconductors are attractive optoelectronic materials due to their optical absorption and emission in the near-infrared (NIR) region as well as their ambipolar carrier transport properties. In particular, materials with a small bandgap of less than 1.1 eV (corresponding to a wavelength of 1100 nm) could be a promising alternative to silicon. To develop such small-bandgap organic semiconductors, a donor-acceptor (D-A) approach is effective for reducing the bandgaps; however, raising the HOMO level often compromises air stability during carrier transport. Therefore, lowering the LUMO level by incorporating highly electron-deficient acceptor units is important for the development of small-bandgap materials.

To this end, we have explored a series of fused heterocyclic quinoids having two key structural features, i) proaromatic benzo- and naphtho-quinodimethane substructures and ii) electron-withdrawing carbonyl termini, both of which can stabilize the anionic state of the skeleton thus resulting in the highly electron-deficient nature. Further structural modification of heteroatoms, conjugation length, and the shape/symmetry are also important for fine-tuning the electronic structures of the quinoidal skeletons. We systematically incorporated the quinoidal skeletons into D-A oligomers and polymers and investigated structure-property relationships of their optical and electronic properties as well as carrier transport properties for rational molecular design of small-bandgap organic semiconductors (Fig. 1).

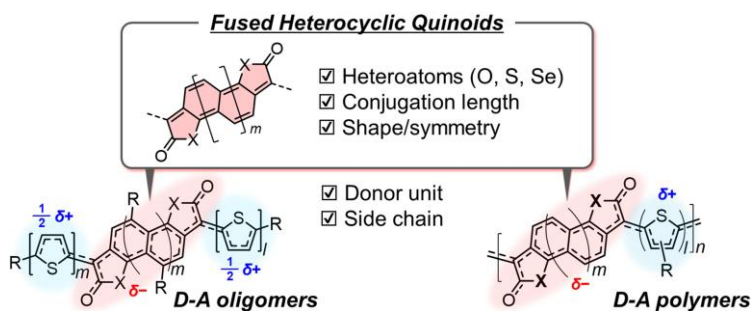


Fig. 1. Molecular design of D-A semiconducting oligomers and polymers in this work.

Our initial study focused on dithienyl D-A-D triads incorporating a series of thienoquinoids **1–5** (Fig. 2a). With the π -extension of the quinoidal structures from **1**, the triads **2–5** exhibited significantly low-lying LUMO energy levels (–4.2 to –4.3 eV) as well as absorption in the visible to NIR region. These results indicated the highly electron-deficient nature of the quinoidal skeletons, particularly the naphthodithiophenedione skeletons. Then, one of the naphthodithiophenediones was flanked with extended oligothiophene donors for

further reducing the bandgap (Fig. 2b). With the extension of the donor units, the absorption maxima of **6–8** in solution were increased from 690 to 834, and to 903 nm, all of which, however, were blue-shifted in thin films. In sharp contrast, **9–11** with the same D-A-D backbone as **6–8** but with solubilizing substituents at the quinoidal core instead of the flanking donor units exhibited significant red-shifts of their absorption bands from the solution to the thin-film state. Single-crystal X-ray analyses revealed that the position of the solubilizing substituents critically affects the intermolecular arrangement of the transition electric dipole moment, where the end- and core-alkylated triads form side-by-side (H-aggregation) and slip-stacked (J-aggregation) arrangements, respectively.

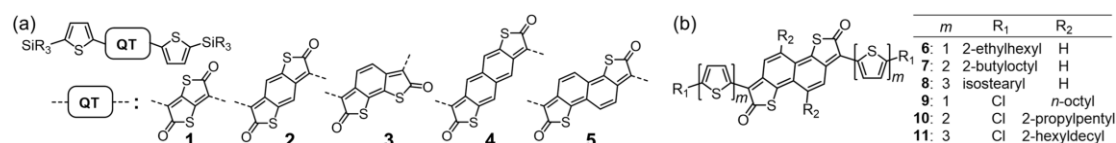


Fig. 2. Thienoquinoid-based D-A-D triads.

Another series of D-A-D triads based on the fused heterocyclic quinoids with oxygen and selenium atoms instead of sulfur atoms were also investigated (BXs and NXs in Fig. 3a). Regardless of the chalcogen atom, the quinoidal structures are highly electron-deficient. Thus, all BXs and NXs showed small bandgaps with low-lying frontier orbital energy levels, enabling air-stable hole and electron transport. Interestingly, the oxygen analogs BO and NO showed one-order-of-magnitude higher mobilities than those of the sulfur and selenium analogs. Single-crystal X-ray analyses indicate that the smaller sizes of the oxygen atom compared to the sulfur and selenium atoms leads to coplanar and rigid backbones, thus suppressing structural and energetic disorder in the solid-state structures, which results in enhanced carrier mobilities. Furthermore, by extending BXs into polymeric systems PXs (Fig. 3b), marked reduction of the optical bandgap to as low as 0.88 eV and significant improvements in the carrier mobilities of up to $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were achieved, where the striking chalcogen-atom-dependence on the mobility was preserved.

These results highlight the great potential of acenedichalcogenophenediones as building units for small-bandgap organic semiconductors. In the presentation, detailed structure-property relationships for rational molecular design will be discussed.

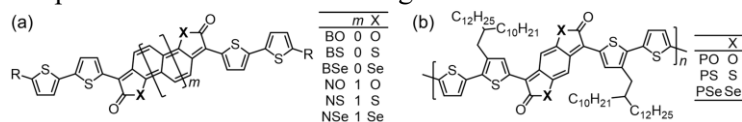


Fig. 3. Acenedichalcogenophenedione-based oligomers and polymers.

- 1) K. Kawabata, M. Saito, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7725.
- 2) K. Kawabata, I. Osaka, M. Sawamoto, J. Zafra, P. Burrezo, J. Casado, K. Takimiya, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4579.
- 3) K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15660.
- 4) K. Kawabata, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 7628.
- 5) K. Kawabata, K. Mashio, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 11920.

材料化学的アプローチによるスズペロブスカイト太陽電池の高性能化

(京大化研¹) ○中村 智也¹

Materials Chemistry Approach for Efficient Tin Halide Perovskite Solar cells

(¹Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Tomoya Nakamura¹

Tin-based perovskite semiconductors are promising lead-free materials with low environmental impact for next-generation photovoltaics. However, the power conversion efficiency of tin-based solar cells remains significantly lower than their lead-based counterparts. This presentation summarizes the key challenges limiting the performance of tin perovskite solar cells and introduces our latest research findings based on materials chemistry approaches to address these issues.

Keywords : Solar Cells; Tin Perovskite; Materials Chemistry

金属ハライドペロブスカイト (一般式 ABX_3 : $A = 1$ 価カチオン, $B = Pb^{2+}, Sn^{2+}$, $X = I, Br, Cl$) を用いた太陽電池は、塗布により作製できる次世代太陽電池として注目を集めている。特に、B サイトにスズ (Sn) を用いた系は環境負荷低減の観点から期待されているが、その光電変換効率は鉛 (Pb) を用いたものの半分程度にとどまっている。本研究では、Sn と Pb の化学的性質の違いに基づき、性能低下の要因となるボトルネック課題を抽出し、以下の材料化学的アプローチによりその改善に取り組んだ。

1. 材料の高純度化 : Sn^{4+} 不純物の除去

Pb と Sn は同じ 14 族元素であるが、 Pb^{2+} が安定であるのに対し、 Sn^{2+} は容易に酸化され Sn^{4+} を生じる (図 a)。 Sn^{4+} が混在すると、p 型ドーピングにより太陽電池特性を著しく低下させる要因となる。そこで、 8π 電子系化合物であるジヒドロピラジン誘導体 (TM-DHP) を合成し、前駆体溶液から Sn^{4+} 種を取り除く手法を開発した。TM-DHP は溶液中で添加剤 SnF_2 と反応して Sn^0 ナノ粒子を生成し、これが溶液中の Sn^{4+} 種を効果的に捕捉する「 Sn^{4+} スカベンジャー」として機能することを見出した。本手法により、 Sn^{4+} 含有率が極めて低い (<0.1%) 高純度 Sn ペロブスカイト薄膜の作製に初めて成功した¹⁾。本手法は、室内用途やタンデム太陽電池に適した広バンドギャップ材料にも適用可能であり、再現性よく太陽電池性能を向上させることができた²⁾。

2. 界面パッシベーション法の開発

材料中の不純物に起因する欠陥に加え、薄膜形成時に生じる各イオンの空孔欠陥 (vacancy) も、太陽電池特性低下の要因となる。結晶内部よりも欠陥が生じやすいペロブスカイト層表面の構造修飾法を開発した (図 b)。A サイトのパッシベーション材料として、二つのアンモニウム基をもつエチレンジアンモニウム (EDA^{2+}) と、アンモニウム基とカルボキシル基をもつグリシン (Gly) を用いた。これらの分子を上下界面に配置し、電荷回収層に向かうダイポール (双極子) を形成することで、キャリアを効率的に取り出すことが可能になった。その結果、Sn-Pb 混合型ペロブスカイト太陽電池で、Sn を含む系として世界最高値となる 23.6%の光電変換効率を達成した³⁾。この手法は純 Sn ペロブスカイト太陽電池にも有効であり、光電変換効率を 9.9% から 11.4%まで向上させることができた⁴⁾。また、B サイトのパッシベーション材料としてトリプチル基を導入したクロロスタニレンを開発し、ペロブスカイト層表面

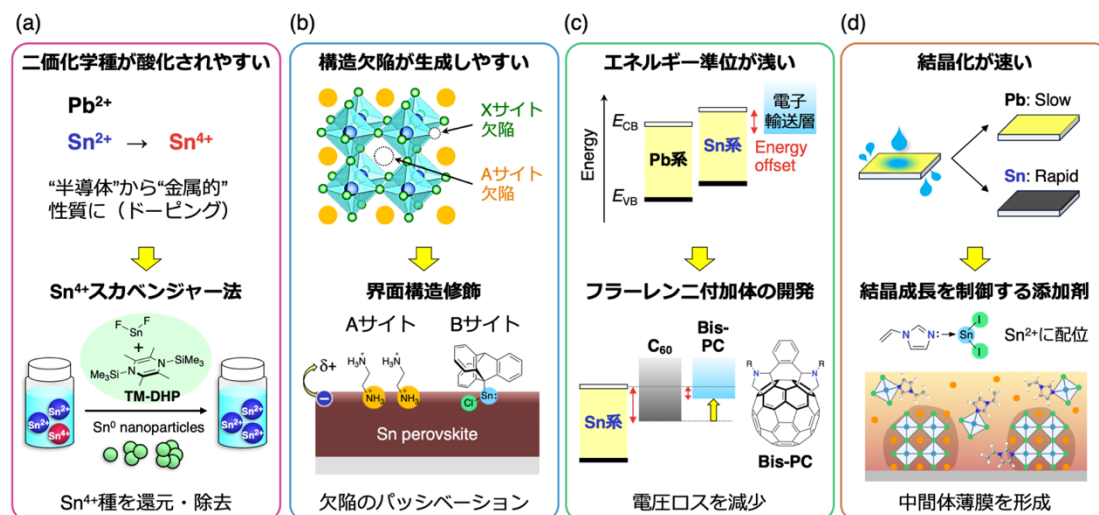
への塗布により開放電圧を向上できることを見出した⁵⁾。

3. 電子輸送材料のエネルギー準位制御

Sn ペロブスカイトの伝導帯準位は Pb 系よりも浅く、電子回収材料 C₆₀ の LUMO 準位とのエネルギー差が開放電圧ロスの要因となる (図 c)。LUMO 準位の浅いインデン-C₆₀ 二付加体 (ICBA) が有効とされるが、付加結合位置の組み合わせにより異性体混合物を生じる課題があった。そこで、フェニレン基で架橋した二つのピロリジン環を導入したフラレン二付加体 (Bis-PC) を開発した。異性体を含まない純粋な化合物として単離した Bis-PC を用いることで、12.3%の光電変換効率と、従来の ICBA (異性体混合物) よりも高いデバイス安定性を実現した⁶⁾。

4. 結晶成長制御剤を用いた Sn ペロブスカイト成膜法の開発

Sn ペロブスカイトは Pb 系と比べて結晶化が速く、通常の成膜法 (スピコート中に貧溶媒を滴下して結晶化させる方法) では親水的な下地の上にしか成膜できず、作製できるセルの大きさも 1 cm² 以下に限られていた (図 d)。そこで、Sn イオンに対し強い配位能をもつイミダゾール誘導体を「結晶成長制御剤」として用いる独自の成膜法を開発した。本手法では、減圧乾燥過程で形成される非晶質錯体中間体を経由することで結晶成長を遅延・制御できる。これにより、従来困難であった疎水性基板上への緻密な成膜や、ダイコーターを用いた大面積塗工が可能となった⁷⁾。



- 1) T. Nakamura, T. Sasamori, H. Ohkita, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya* et al., *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3008.
- 2) T. Nakamura, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya* et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 14789.
- 3) S. Hu, T. Nakamura, K. Marumoto, K. Tajima, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya* et al., *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 2096.
- 4) S. Hu, J. Pascual, K. Tajima, T. Nakamura, A. Wakamiya* et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 56290.
- 5) A. Hasegawa, T. Nakamura,* A. Wakamiya* et al., *Chem. Mater.* **2025**, *37*, 6246.
- 6) T. Nakamura,* T. Nagai, H. Yoshida, Y. Kanemitsu, A. Wakamiya* et al., *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 2265.
- 7) F. Harata, T. Nakamura,* A. Wakamiya* et al., *ACS Energy Lett.* **2025**, *20*, 5047.

Development of Multipodal Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells

(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Minh Anh Truong

Keywords: Perovskite Solar Cells; Hole-Collecting Materials; Monolayer; Chemisorption

As solar energy is the most abundant renewable energy source, the development of solar cells with high efficiency, long term stability, and low cost is undoubtedly a key to realize a carbon-neutral society. Perovskite solar cells (PSCs) have been considered as one of the most promising photovoltaic technologies and attracted worldwide attention due to their high power conversion efficiencies (PCEs) and low-cost solution processing.

Besides the film and interfacial engineering of the perovskite layer, the development of hole-collecting materials (HCMs) is a critical factor in boosting the performance of PSCs, especially inverted PSCs. In this device structure, HCMs are not only responsible for hole extraction and transport but also influence the deposition of perovskite films. Compared with conventional polymeric HCMs, which usually requires thick layers (> 10 nm), anchorable molecules that can spontaneously adsorb onto the surface of transparent conducting oxide (TCO) substrates to form a monolayer are more suitable for high-performance and scalable PSCs.^{1,2} This suitability arises from their low material consumption, minimal parasitic absorption, simplified fabrication processing, and facile molecular structure modification. However, to date, reported anchorable HCMs have been limited to monopodal molecules consisting of a π -conjugated core connected to a single phosphonic or carboxylic acid anchoring group (Figure 1). After adsorption onto the TCO surface, these molecules typically adopt an edge-on orientation, which is unfavorable for efficient hole extraction and transport.

In our group, we have proposed a multipodal anchorable HCM strategy and demonstrated its superior advantages over the monopodal counterpart. As the first generation of our multipodal hole-collecting monolayer materials, we developed a tripodal molecule composed of a triazatruxene core connected to three propyl phosphonic acid anchoring groups (PATAT, Figure 2).³ We demonstrated that, after being chemically adsorbed onto the TCO surface,

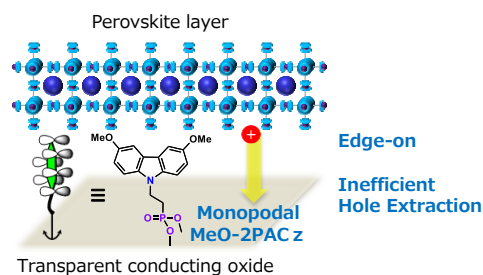


Figure 1. Conventional Monopodal Monolayer Materials.

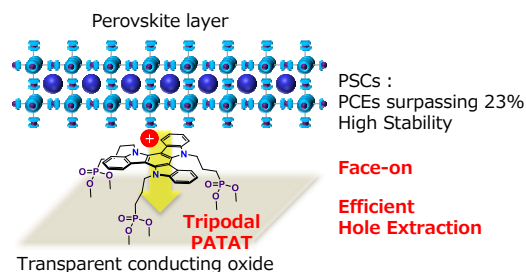


Figure 2. Tripodal PATAT Molecule.

PATAT molecules tend to form a face-on oriented monolayer, resulting in enhanced hole collection compared to their monopodal and edge-on oriented counterpart. Consequently, inverted PSCs using the **PATAT** monolayer as the hole-collecting layer achieved PCEs of up to 23%, along with high operational stability. However, as all phosphonic acid groups anchor to the TCO surface, the **PATAT** monolayer shows a hydrophobic surface, which may impede the spreading of the hydrophilic perovskite precursor solution and thereby constitute an obstacle to large-area application.

To address the surface wettability issue, we developed a tetrapodal molecule, **PATTI** (Figure 3), as a second generation of our multipodal HCM strategy. **PATTI** consists of a saddle-shaped indole-fused cyclooctatetraene (**COT**) core bearing four propyl phosphonic acid anchoring groups. Owing to the saddle-shaped **COT** skeleton, after chemisorbed on TCO substrates, two of the four phosphonic acid groups point upward, resulted in a hydrophilic surface and improved surface wettability.

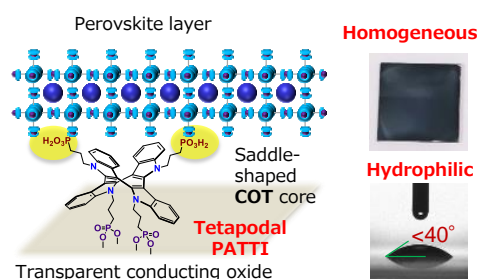


Figure 3. Tetrapodal **PATTI** Molecule.

In inverted PSC fabrication, the HCM layer is typically deposited prior to the perovskite layer, a multistep process that is undesirable for low-cost production. To reduce deposition steps, we developed a tripodal **CATAT** molecule (Figure 4). Owing to its carboxylic acid anchoring groups, **CATAT** exhibits weaker interaction with the perovskite precursor components, a larger diffusion coefficient, and higher surface energy than **PATAT**, making it more suitable for a one-step co-deposition process in which **CATAT** was directly added into the perovskite precursor solution. After spin-coating the mixed precursor solution, **CATAT** is predominantly located at the perovskite bottom surface, facilitating charge extraction and enabling high-performance PSCs.

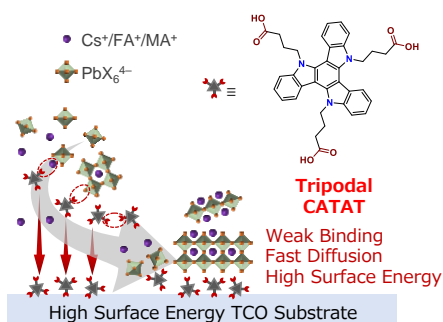


Figure 4. Tripodal **CATAT** Molecule for One-step Method.

In this presentation, our studies on multipodal molecules will be introduced in detail.

- 1) A. Magomedov, V. Getautis, et al., *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801892.
- 2) V. Getautis, S. Albrecht, et al., *Science* **2020**, *370*, 1300.
- 3) M. A. Truong, A. Wakamiya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528.
- 4) M. A. Truong, A. Wakamiya, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202412939.
- 5) M. A. Truong, A. Wakamiya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 2797.