

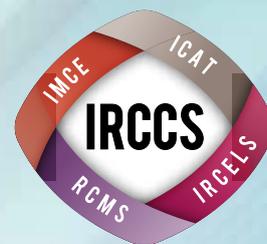


# IRCCS, Integrated Research Consortium on Chemical Sciences

## 統合物質創製化学研究推進機構

平成28年度 事業報告書





# **IRCCS**, Integrated Research Consortium on Chemical Sciences

**統合物質創製化学研究推進機構**

平成28年度 事業報告書

# 目 次

1. 統合物質創製化学研究推進機構について .....	1
1-1 本機構の背景	
1-2 本機構の目的	
1-3 本機構の組織	
1-4 本機構の特徴	
1-5 事業計画	
1-6 本機構の期待される成果と波及効果	
2. メンバー .....	27
2-1 コア研究室メンバー、連携研究室メンバー、リサーチフェロー	
2-2 外部評価委員	
3. 平成28年度事業報告 .....	37
3-1 開所式、及び記念講演会	
3-2 キックオフシンポジウム	
3-3 第2回統合物質 国内シンポジウム	

**統合物質創製化学研究推進機構について ●**

1-1

本機構の背景 ●

## 1-1. 本機構の背景

革新的な機能性物質の発見と創造が、科学と科学技術に飛躍的な発展をもたらしてきた。その根幹を担ってきたのが、原子・分子レベルで物質を探求し、創造しつづけてきた「ものづくり」の化学、すなわち物質創製化学である。豊かな物質に彩られた現代社会の恒常的発展を維持し、我が国の科学技術立国としての地位を揺るぎないものとするためにも、次世代の飛躍を約束する新たな機能性物質群を創造していかねばならない。特に、緊迫するエネルギー・環境問題の解決や最先端バイオ・情報技術の進展を図り、科学技術全般の国際的競争力を高めるためにも、革新的な機能性物質群の創造と、それらの合理合成法の開拓に向けた新学術基盤の構築が急務である。化学者に課せられた任務は極めて重い。

次世代の機能性物質創製の鍵を握るのが、物質を構成する元素、分子、分子集合体という階層性の理解と制御であると考えられている。元素により特徴づけられる多種類の原子が結合を作ることにより分子が形成され、さらに分子が集積することにより分子集合体へと組織化され、それぞれの階層に特有の性質や機能がある。生体物質の構造に例えると、個々の原子の特性を基礎とし（元素）、その機能を発揮する最小単位となるタンパク質や核酸が構成され（分子）、これらがさらに集積してウイルスや細胞内組織であるミトコンドリア（分子集合体）となる。高度に機能化された革新的な物質を創製するためには、全ての階層における構成単位を創製する術を学び、その機能を解明しなければならない。

本事業に参画する京都大学・名古屋大学・九州大学・北海道大学の4研究組織は、それぞれ「元素」「分子」「集合体」「触媒」をキーワードとした強力な中核的国際研究拠点として認知されている。本事業の前身となる「統合物質創製化学推進事業 - 先導的合成の新学術基盤構築と次世代中核研究者の育成 (H22~27年度)」においては、4研究組織のそれぞれがストロング・ポイントをもつ各物質階層を中心に、個別に蓄積されてきた物質合成における知識と知恵を融合・深化させるとともに、物質合成概念の統合にも取り組んだ。すなわち、古典的な化学反応を利用した「化学的物質合成」とともに、高温超伝導体や発光材料、半導体などの開発に利用されてきた「物理的物質合成」や、生命体が穏和な条件下に日常的に行っている精巧かつ高効率な「生命物質合成」にも学ぶことによって、持続型経済社会を実現する、環境に調和した新たな「物質創製概念」の創出を実践した。「物質階層の統合」と「物質合成概念の統合」を合

言葉として、各研究機関の知識と経験を融合・深化させて新たな物質創製化学を遂行した結果、天然窒素還元酵素における機能中心構造の全合成、カーボンナノチューブ構造の化学合成、低環境負荷の鉄触媒による液晶材料の合成、強誘電性と強磁性が共存するマルチフェロイック物質の開発など、革新的な研究成果が生まれた。さらに、若手研究者に自由闊達な研究環境と、大学の垣根を越えた共同研究や情報交換の機会を与えたことによって、物質創製化学の未来を切り開く力量ある次世代中核研究者の育成を実現した。本事業は、この4大学間連携事業をさらに組織化・システム化した「新機構」を設立し、社会のニーズに応える「統合物質創製化学」を推進する。

# 1-2

本機構の目的 ●

## 1-2. 本機構の目的

新物質創製は、化学結合の形成のための新しい方法論や、機能の発現のための物質構築論などを探求する極めて基礎的な基盤学術である一方、その成果は、新触媒や新材料開発はもちろん、イノベーション創成を通じてエネルギー・資源から環境・創薬に至る極めて広い範囲に適用される。ここでは、基礎と応用が直結し（縦糸）、また

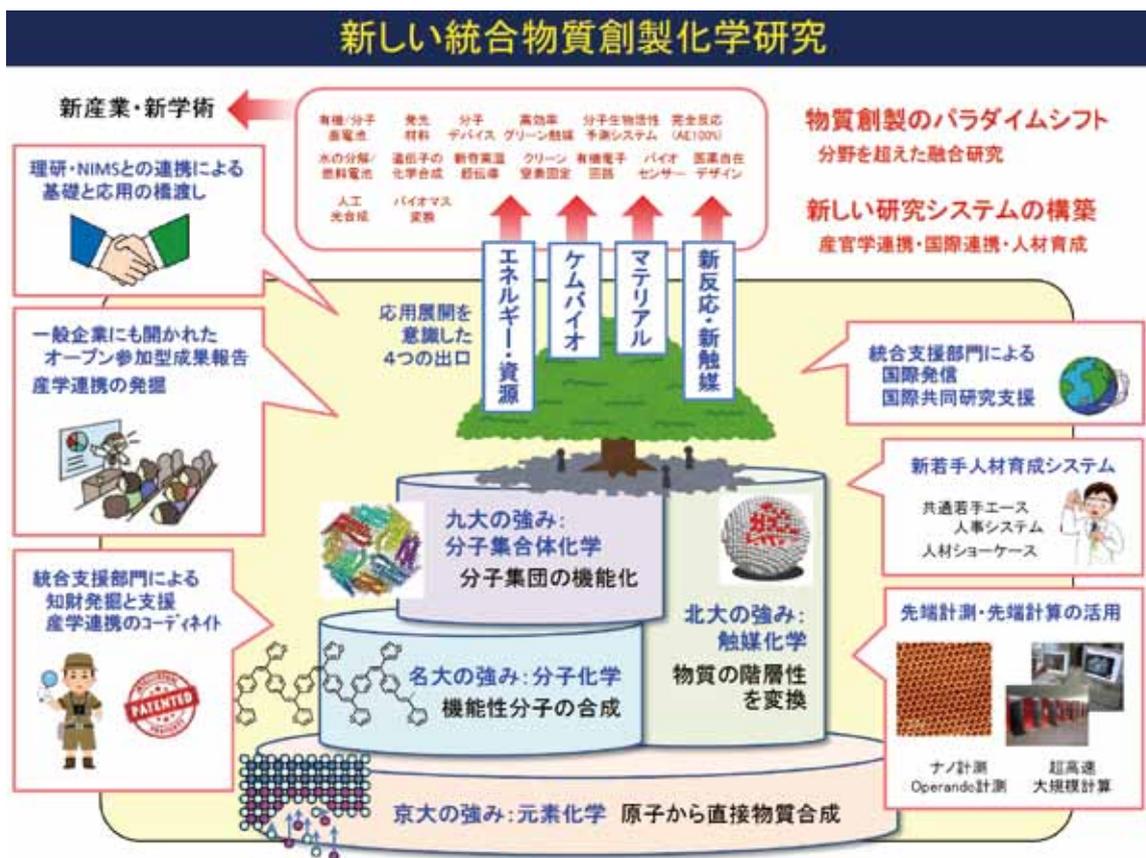


図 1

化学を中心として物理から生命科学までの多くの研究分野の協力が必須である（横糸）。すなわち、物質と情報そして人が集結することが何より重要な分野と言えよう。しかしながら、我が国の物質創製研究は極めて高い国際競争力をもつにもかかわらず、新物質創製を総合的かつ戦略的に進める機関・組織は、残念ながら我が国には存在しない。基礎と応用を結ぶ縦糸と多様な分野を結ぶ横糸を組み合わせ、近年長足の進歩を遂げたナノ計測や計算化学を取り込んだ統合的な研究組織の構築が急務である。その一方で、現在のひっ迫した財政の下では、多くの面積とポストを必要とする新研究所設立のような事業は現実的ではない。物質創製の学術を継承・発展させ、迫りくる環境問題などの重点課題を解決し、また新産業創出を成すためには、産官学連携や国際

連携を前面に出し、責任あるマネジメント体制を持ちながらも、最小限の面積とポストの獲得で遂行できる、大学間連携を基盤とした「統合物質創製化学研究推進機構」は、必要かつタイムリーな事業である。

図1に統合物質創製化学研究推進機構の概念図を示す。本機構事業に参画する名古屋大学・京都大学・九州大学・北海道大学の4研究組織は、「分子」、「元素」、「集合体」、「触媒」の化学研究において、それぞれに特色ある強力な中核的国際研究拠点として認知されているが、以下に示すそれぞれのストロング・ポイントを活かしながら、物質の階層構造を縦断する研究連携を実現する。

**名古屋大学：**無機化学から有機化学にわたる分子性物質の合成と機能の発現、さらには不斉反応を含む分子触媒の開発研究において卓越した成果をあげてきた。最近では、生物無機化学やナノ炭素科学分野においても世界をリードする。

**京都大学：**元素の特性の解明と、それに基づく機能創出の化学において先導的な研究成果をあげている。機能性元素科学という新しい研究パラダイムを提唱し、分子性物質から凝縮系物質に至る様々な革新的新物質群の出現を促してきた。

**九州大学：**複雑な分子集合体・集積体を構築する新概念を提出し、多くの機能性集積体の合成研究を通してナノサイエンス・テクノロジー研究に先鞭をつけた。最近では、核酸ナノマシンやナノハイブリッド材料の創出などで顕著な成果を挙げる。

**北海道大学：**触媒化学において世界を先導する中核的研究拠点である。触媒元素・分子のナノ・マイクロ集積・集合化学の研究を推進し、資源高度利用触媒、環境触媒、バイオ利用触媒、燃料電池・電極触媒、光触媒などで多くの成果を挙げる。

さらに本研究推進機構では、基礎研究を中心とする一方、「新反応・新触媒」、「マテリアル」、「エネルギー・資源」、「ケムバイオ」という、応用展開を意識した4つの出口を設定して基礎と応用を直結させる。その上で、産官学連携や国際連携を組織的に取り込み、新しい研究システムや研究支援体制、人材育成システムを取り入れた、社会に開かれた新組織である。物質創製における我が国の研究の厚みを継承し、新学術・新産業の創出と後継人材の育成を両立させながら、持続可能な社会の発展を導く。

1-3

本機構の組織 ●

### 1-3. 本機構の組織

本機構事業では、1-2で説明した機構研究の概念を実現するため、全く新しい大学間連携のフレームワークを構築する。一般論だが、これまでの大学間ネットワーク事業が抱える問題点としては、

- ① 高い大学間の壁
- ② 出口設定が難しく、研究目標を立てにくい
- ③ 平等主義によるガバナンス不足
- ④ 縦割り（大学別）の研究支援と人材育成支援
- ⑤ 外部意見が反映されにくい
- ⑥ 連携のメリットがネットワーク内に閉じる

などが挙げられる（図2(a)）。最大の問題点は⑥で、連携のメリットが社会発信されず、また社会の要請による事業という意識も希薄であった。ネットワーク形成のような大学強化事業は、社会からの認知によってはじめて達成されるもので、本研究推進機構事業においては、成果、情報、人材がネットワークの外側に輩出される外部発信型の連携を目指している。研究推進機構の組織図を図3に示すが、以下、運営体制、統括研究部門、研究支援部門についてその概要を説明する。

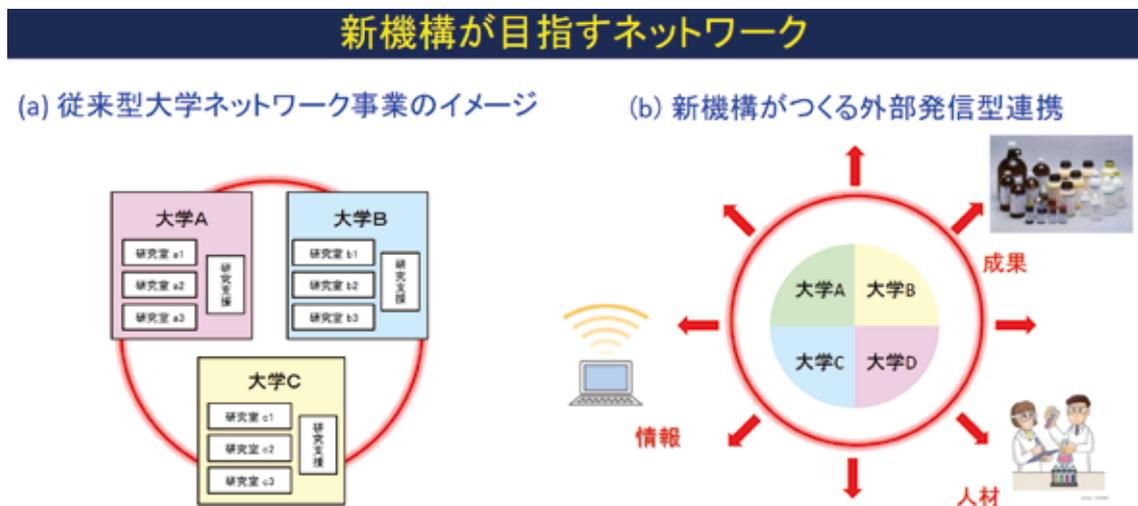
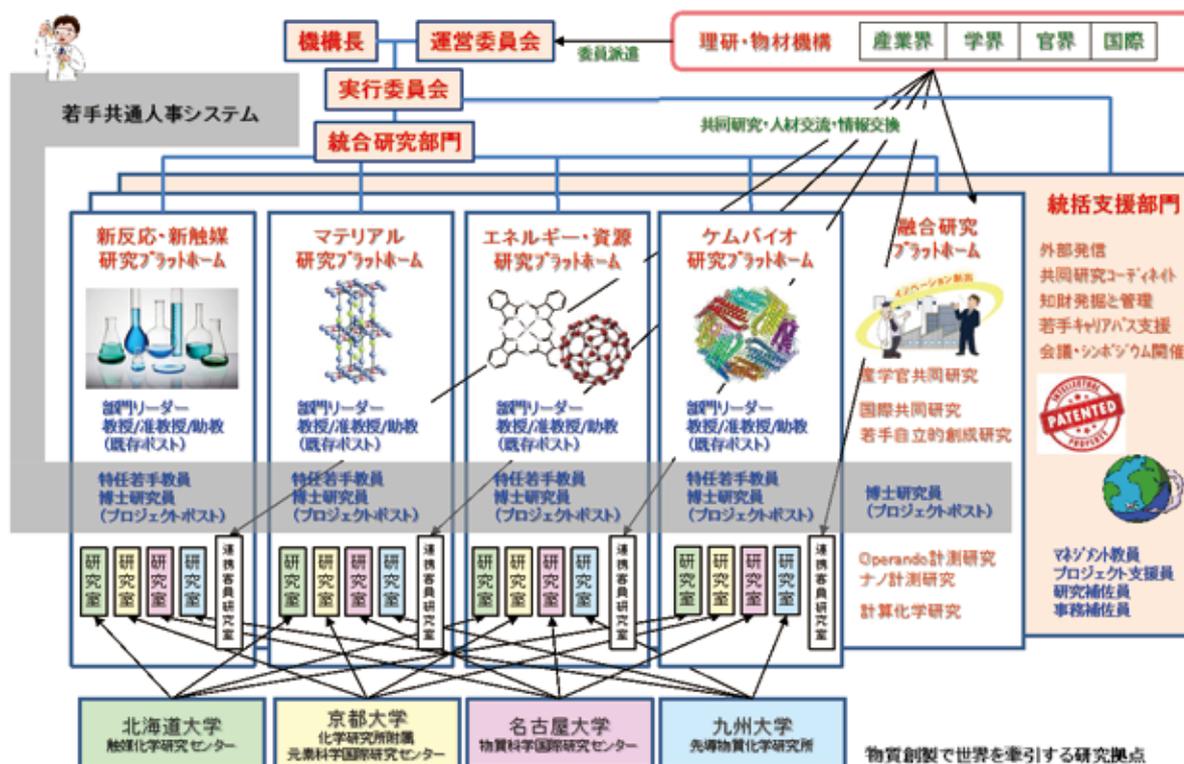


図2

# 統合物質創製化学研究推進機構の組織図

戦略的なガバナンスに基づいて大学研究グループの英知を統合し、産官学連携や国際連携を通じて、その研究成果を新しい学術や産業の創出にまでに発展させる一方、大学の垣根を越えた研究活動の強みを生かして次世代のリーダー研究者を育成する。



## 運営体制

本事業推進に全責任を負う機構長を置く。機構長は、国内の学識経験者（4～6名）や理化学研究所などの連携機関から派遣された委員、本事業の実行委員から構成される運営委員会を組織する。運営委員会は、連携事業計画の策定と成果の取纏めを行う。運営委員会で制定された事業計画は、研究統括部門の研究プラットフォーム・リーダーから構成される実行委員会によって遂行される。

## 統合研究部門

機構長および運営委員会のリーダーシップの下、応用という研究の出口を意識した統合研究部門（新反応・新触媒、マテリアル、エネルギー・資源、ケムバイオの4研究プラットフォーム）を設置する。各プラットフォームには、連携大学から1研究室ずつ選抜した4研究室と、産官学・海外から招聘した連携客員研究室を設置して共同研究を実施する。各プラットフォームにおける研究内容は以下の通りである。

**新反応・新触媒研究**：連携4大学の固体触媒（北大）、分子触媒（名大）、元素触媒（京大）、分子集合体触媒（九大）の研究チームの共同研究によって、ゼロエミッション・カップリング反応の開発など、必要なものを必要なだけグリーンにつくりだす化学を発展させ、炭素ナノ材料や医薬品の革新的合成に展開する。

**マテリアル研究**：炭素材料、ナノ粒子、有機物、無機固体、金属錯体、高分子に至る物質群の開発は、機構4大学が世界を先導している分野である。その研究は多岐にわたるが、例えば4大学が開発する新規光機能性分子を超分子化することによって、既存の細胞イメージングから、分子イメージングや更には機能イメージングへと発展させる。

**エネルギー・資源研究**：エネルギー・資源問題は化学が取り組むべき緊急課題である。金属ナノ粒子・界面の機能化（北大、名大）や革新的ナノカーボン材料開発（名大）を通じて、新しい燃料電池や太陽電池を開発する（北大、京大、九大）。X線吸収スペクトル計測（北大、名大）などによって反応機構を押さえながら、ユビキタス元素が生み出すグリーンエネルギーを創製する。

**ケムバイオ研究**：人工酵素を実現するための基本設計の確立は、生命科学における主題の一つである。生体分子合成（九大）とナノクラスター導入技術（京大）、ミューテーション技術（名大）を組み合わせ、計算シミュレーション（九大）を道しるべとしながら、機能をつくりこんだ人工酵素の合成にまで発展させる。

各研究プラットフォームの構成は以下の通りである。

プラットフォーム名	リーダー	コア研究室メンバー
新反応・新触媒	中野環（北大）	唯美津木・伊丹健一郎（名大）、中村正治（京大）、永島英夫・國信洋一郎（九大）
マテリアル	島川祐一（京大）	清水研一（北大）、山口茂弘（名大）、高原淳・友岡克彦（九大）
エネルギー・資源	阿波賀邦夫（名大）	福岡淳（北大）、小澤文幸・村田靖次郎（京大）、佐藤治（九大）
ケムバイオ	吉澤一成（九大）	長谷川淳也（北大）、阿部洋（名大）、二木史朗（京大）

各プラットフォームにグループリーダーを置き、各分野の連携研究の推進に責任をもつ。さらに、各プラットフォームでは若手研究者を特任助教や博士研究員として雇用する。

これらの若手研究は、共通若手エース人事システムにより採用される。若手研究者の登竜門として機構を位置づけ、切磋琢磨による人材育成によって外部のパーマネント・ポジションに送り出す。

本機構内に限定せず、統合的な共同研究を促進するため、**融合創発研究**を実施する。共同研究提案を行い、運営委員会の審査を経て採択課題を決定し、実施する。また、年度末に研究成果について報告書を作成し、運営委員のレビューを受けるものとする。概ね毎年 10 件程度を実施する。

#### 統括支援部門

名古屋大学物質科学国際研究センター内に設置し、センターに付設の化学測定機器室を用いて本事業の研究を支援するとともに、国際シンポジウム等の開催に必要な外国人研究者招聘に関わる事務手続き、本事業の研究成果の取纏め、ポスターの作成、ホームページの管理などの広報活動を担当する。具体的には、以下の支援を行う。

- ① **外部発信・国際発信**：機構の研究成果を、HP や種々のメディアなどを通じて国際的に広報する。
- ② **共同研究コーディネート**：機構研究全体を見渡して、新しい共同研究を萌芽させる。
- ③ **知財発掘と管理**：機構研究全体を見渡して、知財獲得を支援する。
- ④ **若手キャリアパス支援**：求職情報を若手に流布し、キャリアパスセミナーを実施する。
- ⑤ **会議・シンポジウム開催支援**：オープン参加型シンポなどを広報、支援する。

#### 1-4. 本機構の特長

1-4

本機構の特徴 ●

## 1-4. 本機構の特長

社会に開かれた新機構は、以下の5つの特長を持つ。

- ① **戦略的なガバナンスに基づく融合研究**：機構長のリーダーシップの下、応用という研究の出口を意識した統合研究部門（新反応・新触媒、マテリアル、エネルギー・資源、ケムバイオ



図4

の4研究プラットフォーム)を設置し、各プラットフォームには、連携大学から1研究室ずつ選抜した4研究室と、産官学・海外から招聘した連携客員研究室を設置して共同研究を実施する。更に融合研究部門を設置し、産官学や国際連携の場とする。大学間の壁を乗り越え、かつ開かれた研究組織を構築する。

- ② **イノベーション創出とグローバル化** (図4)：研究部門を横断的に支援するため統括支援部門を設置し、マネジメント教員、プロジェクト支援員などを配置する。共同研究コーディネート、知財獲得、国際発信、若手人材育成などを、大学間の壁を取り払って行う。理化学研究所などを連携機関として加え、イノベーション創出などを活性化する。
- ③ **外部発信型連携**：新しい産官学連携と国際連携のパラダイムを構築する。オープン参加型の成果報告会などを開催することによって、研究成果・研究情報・人材を、産業界、官界、学界、海外に対して外向きに発信・輩出する。

- ④ **共通若手エース人事システム** (図5)：大学院生から若手研究者まで、各階層のニーズに合わせた人材育成を行う。特任助教や研究員の人事については、共通若手エース人事システムを採用する。すなわち、連携大学共通の選考委員会を設置して人選する。機構の研究活動を人材ショー

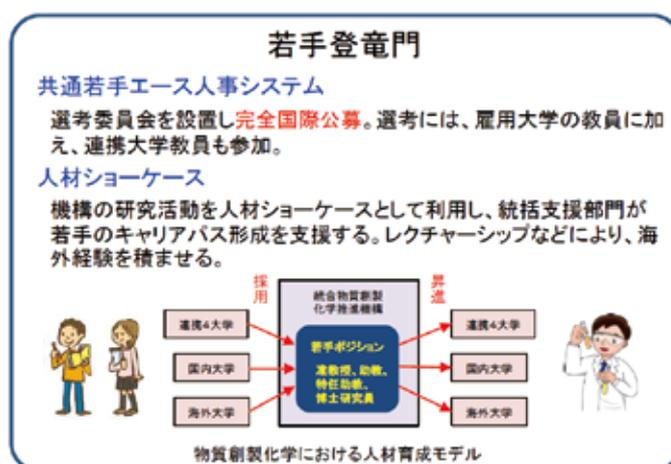


図5

ケースとして利用して若手のキャリアパス形成を支援すると共に、レクチャーシップ派遣や招聘により国際的人脈形成を促す。若手研究者の登竜門として機構を位置づけ、切磋琢磨による人材育成によって外部のパーマネント・ポジションに送り出すことにより、物質創製分野における新たな人材育成モデルを実現する。

- ⑤ **ナノ計測と計算化学の支援**：ナノ計測と計算化学の支援の下、合理的な物質創製研究を展開する。

以上、基礎研究を重視しながらも、応用という研究の出口を意識した4テーマに各大学から1研究室を送り込む形で統合研究部門を形成することによって、互いの研究の強みを補完する研究体制を敷く。ガバナンスを効かした機構運営によって招聘される、理化学研究所などからの客員研究室の存在は、産官学との結びつきを強化すると共に、機構組織の流動性を高めるだろう。この上で、大学の壁を越えた統括支援部門による効率的な知財発掘や国際発信によって、新機構のレジリエンスは必然的に高まる。このように、社会を意識した機構の研究活動は、院生や若手研究者の人材ショーケースとして作用し、前述した共通若手エース人事システムは人材の流動性を必然的に生み出す。

1-5

事業計画



## 1-5. 事業計画

本事業のロードマップを図6に示す。

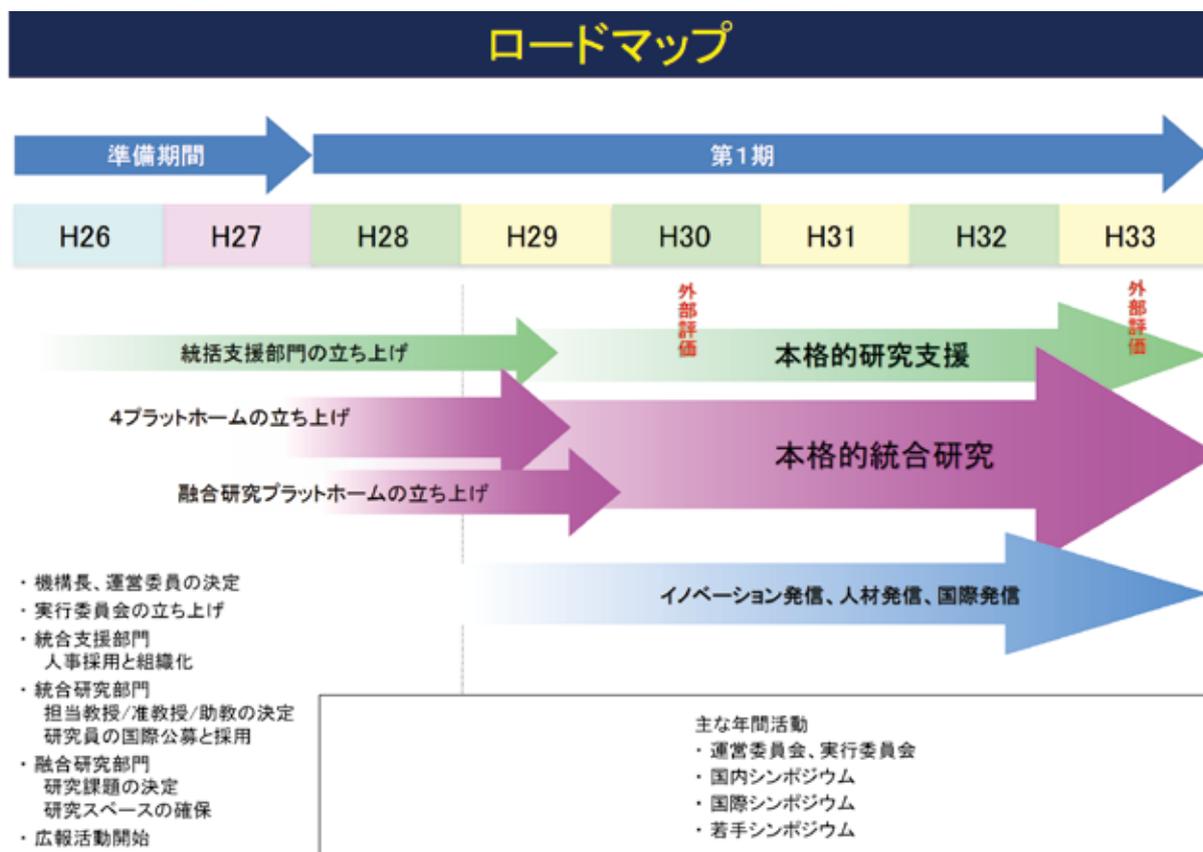


図6

1-6

本機構の期待される成果と波及効果 ●

## 1-6. 本機構の期待される成果と波及効果

1) 本事業がめざす物質階層の統合と物質合成概念の統合により、総合的な物質観に基づく多彩な物質創製法が創出される。それらは、生体機能、電子機能、光機能、触媒機能などの有用機能をもつ機能性物質群を創造するための新学術基盤の構築へと展開される。

2) 革新的な機能性物質群の創製は、材料科学分野に革新をもたらす。これまでの物質合成では、ナノテクノロジーで多用される熱力学支配による自己組織化が指導原理として用いられてきた。これに対して、本事業では、準安定物質の合成法の開拓により、自己組織化を超えた新規機能性物質群の創製法が開発されるものと期待される。これにより、高圧合成と薄膜技術の融合による非平衡物質群の創製、人工超格子をもつ特異な高次構造体の合成、光磁気特性を示す新規錯体や有機発光素子の開発、酵素反応の解明と生命機能の理解に資する人工酵素の合成などが達成され、最先端のバイオ・情報技術へと応用・展開される。

3) 縦糸（基礎と応用）と横糸（多様な分野）が結ばれ、産官学及び国際的に開かれた物質創製化学研究が実施され、物質創製化学の新しい学術基盤が構築される。その結果、環境に優しい新触媒開拓、新規機能電子物質に基づく骨太イノベーション、更には新医薬品や生体活性物質開発が成される。これらは持続可能な文明社会の構築に大きく貢献する。

4) 高度な研究機能をもつ国際研究拠点の有機的連携により、多くの若手研究者に広範な学問領域を統合した卓越した研究環境を提供することができる。このような環境は、幅広い知識と複眼的思考力を備えた中核研究者の養成に必要不可欠な要件である。本事業では、若手研究者を統合研究フェローとして処遇し、自由で創造的な研究環境を提供する。これにより、物質創製化学の将来を担う中核研究者を多数育成できるものと期待される。また、国際研究拠点の連携は、我が国の学術的先進性と国際競争力を確保するためにも重要であり、多くの若者に、海外の一流研究者と切磋琢磨する機会を提供し、国際的な研究者として成長するためのインセンティブを与える。

5) 本申請が提案する新機構のスキームの有効性は、物質創製化学分野にだけ限定されない。このスキームにより、参加大学の強みを生かして我が国の学術を結集できるほか、大学間連携のメリットが産官学連携や国際連携を通じて外向きに発信されることにより、社会からの支持も得られる。この効果は、新国立研究所の設立にも匹敵する。このような外向きリンクの大学間連携事業のパイロットプログラムとして、他分

野への波及効果やインパクトも大きい。

6) 事業計画終了後は、新物質創製を総合的かつ戦略的に進める研究システムという枠組みは残しながらも、統括研究部門における研究テーマや参加研究室を全面的に見直し、また現在の連携 4 大学以外からの参加を促してオールジャパン体制をつくり、更に進んだ物質創製最先端研究を進める。

2

メンバー ●

# 2-1

コア研究室メンバー、連携研究室メンバー、  
リサーチフェロー

## ● 北海道大学

---

### 新反応・新触媒研究プラットフォーム メンバー一覧

#### <コア・連携研究室>

中野 環 教授（基礎研究系 高分子機能科学研究部門）

福岡 淳 教授（基礎研究系 物質変換研究部門）

朝倉 清高 教授（基礎研究系 触媒表面研究部門）

大谷 文章 教授（基礎研究系 光触媒科学研究部門）

高橋 保 教授（基礎研究系 分子触媒研究部門）

長谷川 淳也 教授（基礎研究系 触媒理論研究部門）

清水 研一 教授（基礎研究系 物質材料研究部門）

西田まゆみ 教授（実用化推進系 研究開発部門）

#### <リサーチフェロー>

S. M. A. Hakim Siddiki（触媒科学研究所）

Shubin Yang（触媒科学研究所）

Yue Wang（触媒科学研究所）

## ● 名古屋大学

### エネルギー・資源研究プラットフォーム メンバー一覧

---

#### <コア・連携研究室>

阿波賀邦夫 教授 (分子機能化学)

山口茂弘 教授 (有機物質合成研究分野・トランスフォーマティブ生命分子研究所)

伊丹健一郎 教授 (分子触媒化学・トランスフォーマティブ生命分子研究所)

唯美津木 教授 (無機物質合成研究分野・物質科学国際研究センター)

阿部洋 教授 (生物有機化学)

野依良治 特別教授・斉藤進 教授 (有機合成化学)

田中健太郎 教授 (分子組織化学・理学研究科)

菱川明栄 教授 (光物理化学・理学研究科)

篠原久典 教授 (物理化学・理学研究科)

渡辺芳人 教授 (生命物質研究分野)

#### <リサーチフェロー>

Huang Xiubing 研究員 (有機化学)

Wu Yang 研究員 (物性化学)

Meng Lingkui 研究員 (有機化学)

辻巖一郎 (生物有機化学)

Sawant Dinesh Nanaji (有機合成化学)

平井正人 (機能有機化学)

Povie Guillaume (有機化学)

## ● 京都大学

---

### マテリアル研究プラットフォーム メンバー一覧

#### <コア・連携研究室>

島川 祐一 教授 (固体化学、材料科学)

小澤 文幸 教授 (有機金属化学)

村田 靖次郎 教授 (構造有機化学)

二木 史朗 教授 (ペプチド・蛋白質工学)

中村 正治 教授 (有機合成化学)

金光 義彦 教授 (光物性物理学)

#### <リサーチフェロー>

Jaehyun Lee 研究員

Laksmikanta Adak 研究員

## ● 九州大学

---

### ケムバイオ研究プラットフォーム メンバー一覧

#### <コア・連携研究室>

吉澤一成 教授 (量子化学)

高原淳 教授 (高分子化学)

友岡克彦 教授 (有機合成化学、構造有機化学)

永島英夫 教授 (有機金属化学)

佐藤治 教授 (光化学、錯体化学)

#### <リサーチフェロー>

塩田淑仁 准教授 (理論化学、計算化学)

蒲池高志 助教 (量子化学、計算化学)

田原淳士 助教 (先導物質科学研究所)

檜垣勇次 助教 (先導物質科学研究所)

阿野勇介 特任助教 (有機合成化学)

井川和宣 助教 (有機合成化学)

金川慎治 助教 (機能物質化学)

岩田隆幸 助教 (先導物質科学研究所)

五島健太 (先導物質科学研究所)

長島一樹 (先導物質科学研究所)

村上大樹 (理学研究院化学部門)

2-2

評価委員 ●

## ● 評価委員

---

岩村 秀

東京大学 名誉教授

岩澤 康裕

電気通信大学 燃料電池イノベーション研究センター長 特任教授

上村 大輔

神奈川大学 特別招聘教授

江崎 信芳

放送大学京都学習センター 所長

大峰 巖

分子科学研究所 名誉教授

新海 征治

九州大学高等研究院 特別主幹教授

玉尾 皓平

理化学研究所グローバル研究 クラスタ長

平成28年度事業報告 ●

# 3-1

開所式、及び記念講演会 ●

# Integrated Research Consortium on Chemical Sciences



# 開所式、 及び記念講演会

統合物質創製化学研究推進機構

開催日

平成28年 **6月22日** 水  
午後1時開始

会場

野依記念物質科学研究館  
2階講演室

◇ 来賓祝辞、総長挨拶、機構長挨拶

記念講演会

野依 良治 (名古屋大学 特別教授)  
天野 浩 (名古屋大学 教授)  
Gerhard Erker (ミュンスター大学 教授)  
伊丹 健一郎 (名古屋大学 教授)

◇ パネルディスカッション

キックオフシンポジウム

開催日

平成28年 **6月23日** 木  
午前9時30分開始

会場

野依記念物質科学研究館  
2階講演室

問合せ先

〒464-8602 名古屋市千種区不老町  
名古屋大学野依記念物質科学研究館内 物質科学国際研究センター事務室  
TEL 052-789-5907 FAX 052-789-5902  
URL <http://jointproject-cscri.rcms.nagoya-u.ac.jp/>



# 統合物質創製化学研究推進機構

## 【開所式、及び記念講演会】

平成28年6月22日（水）

午後1時より 野依記念物質科学研究館 2階講演室にて

### 一、 式典（午後1時～）

挨拶	統合物質創製化学研究推進機構 機構長 巽 和行
挨拶	名古屋大学 総長 松尾清一
来賓祝辞	文部科学省学術機関課 課長 牛尾則文
事業内容説明	物質科学国際研究センター長 阿波賀邦夫

### 二、 記念講演（午後1時30分～）

「時代に生きる物質化学研究機構」

野依良治 （2001年ノーベル化学賞受賞者）

名古屋大学 特別教授、JST 研究開発戦略センター長

「世界を照らすLED」

天野 浩 （2014年ノーベル物理学賞受賞者）

名古屋大学 教授

「Frustrated Lewis Pairs: Organometallic Chemistry Without Metals?

（新しい触媒概念の創出）」

Gerhard Erker （ドイツ科学アカデミー会員）

ミュンスター大学 教授

「合成化学のチカラ：分子で答えを出す」

伊丹健一郎

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 拠点長

### 三、 パネルディスカッション（午後4時～）

進行：巽 和行（機構長）

パネラー：牛尾則文（文部科学省学術機関課 課長）

福岡淳（北海道大学）

島川祐一（京都大学）

吉澤一成（九州大学）

國枝秀世（名古屋大学 理事）

阿波賀邦夫（名古屋大学）

### 四、 懇親会（午後6時～） レストラン「花の木」にて



At the lobby



Main entrance



Chair, Prof. Hishikawa



Greetings, Director of IRCCS,  
Prof. Tatsumi



Greetings, President of Nagoya U.  
Prof. Matsuo



Congratulate address, MEXT, Mr. Ushio



Prof. Noyori



Prof. Amano



Prof. Erker



Prof. Itami



Panel discussion



Panel discussion



Panel discussion



Panel discussion



Banquet



Banquet



Banquet



Banquet



Banquet

# 3-2

キックオフシンポジウム ●

平成28年6月23日(木)

統合物質創製化学研究推進機構

キックオフシンポジウム

(名古屋大学野依記念物質科学研究館 2階講演室にて)



- 9:30 開会
- 座長：佐藤 治
- 9:35-9:55 「核酸のケミカルバイオロジー」  
阿部 洋 (名古屋大学・教授)
- 9:55-10:15 「ソフトなナノ空間構築のためのカラムナー液晶性大環状化合物とその集積制御」  
河野慎一郎 (名古屋大学・講師)
- 10:15-10:35 「光と材料科学」  
金光義彦 (京都大学・教授)
- 10:35-10:55 休憩
- 座長：山口茂弘
- 10:55-11:45 特別講演  
「含硫黄縮合多環芳香族 (チエノアセン) ～p型半導体応用と最近の展開～」  
瀧宮和男 (理化学研究所・グループディレクター)
- 11:45-12:05 「キララル分子科学の再認識」  
友岡克彦 (九州大学・教授)
- 12:05-13:00 昼食
- 13:00-14:30 Poster Session
- 座長：島川祐一
- 14:30-14:50 「Recent developments in high resolution X-ray absorption fine structure spectroscopy」  
朝倉清高 (北海道大学・教授)
- 14:50-15:10 「高分子電解質ブラシ界面の水和状態と Hofmeister 効果」  
檜垣勇次 (九州大学・助教)
- 15:10-15:30 「Plasmonic photocatalysis for environmental applications」  
Eva Kowalska (北海道大学・准教授)
- 15:30-15:50 「次元性の制御された  $\pi$  共役分子・金属錯体の合成と性質」  
村田理尚 (京都大学・助教)
- 15:50 閉会



Opening, Prof. Awaga, Nagoya



Chair, Prof. Sato, Kyushu



Prof. Abe, Nagoya



Asst. Prof. Kawano, Nagoya



Prof. Kanemitsu, Kyoto



Chair, Prof. Yamaguchi, Nagoya



Prof. Takimiya, RIKEN



Prof. Tomooka, Kyushu



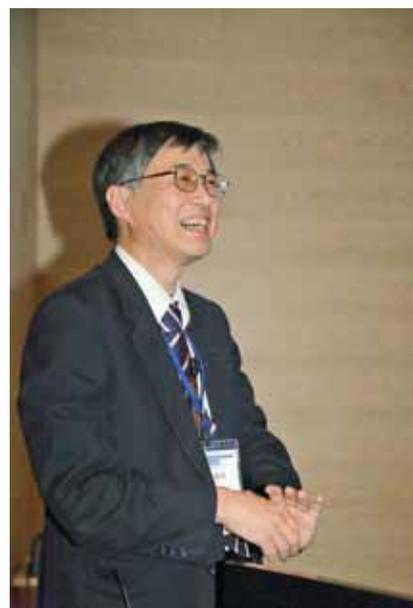
Poster session



Poster session



Chair, Prof. Shimakawa, Kyoto



Prof. Asakura, Hokkaido



Assoc. Prof. Higaki, Hokkaido



Assoc. Prof. Kowalska, Hokkaido



Asst. Prof. Murata, Kyoto



Closing, Prof. Fukuoka, Hokkaido



Group photo

3-2

第2回統合物質 国内シンポジウム ●

統合物質創製化学研究推進機構 第2回国内シンポジウム

平成29年1月26日(木)～27日(金)

(北海道大学 創成科学研究棟 大会議室にて)

1月26日(木)

13:00-13:10 開会の辞

13:10-13:40 研究報告 名古屋大学 阿波賀邦夫 教授

「分子性 K4 構造の化学構築」(エネルギー・資源研究プラットフォーム)

13:40-14:10 研究報告 京都大学 脇岡正幸 助教

「直接的アリール化重合- $\pi$ 共役系高分子の新簡便合成法」(エネルギー・資源研究プラットフォーム)

14:10-14:40 招待講演 物材研 有賀克彦先生 主任研究者

「あの分子マシンを手で操って見せよう! 誰でもできる有機分子に眠る機能を引き出す方法とは?」

14:40-15:00 休憩

15:00-15:30 研究報告 九州大学 永島英夫 教授

「アルケンのヒドロシリル化用鉄・コバルト触媒の開発」(ケムバイオ研究プラットフォーム)

15:30-16:00 招待講演 大分大学 永岡勝俊 准教授

「温和な条件で高活性を示すアンモニア合成用 Ru/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の開発」

16:00-16:50 特別講演 東京大学 小林 修 教授

「有機合成における理想の触媒を求めて」

17:00-18:00 ポスターセッション

18:10-19:30 懇親会

1月27日(金)

10:00-10:30 研究報告 北海道大学 中野 環 教授

「制御コンホメーションを有する高分子の合成と機能」(新反応・新触媒研究プラットフォーム)

10:30-11:00 研究報告 九州大学 小椎尾 謙 准教授

「ポリウレタンエラストマーの分子設計と構造・物性の関係」(新反応・新触媒研究プラットフォーム)

11:00-11:30 招待講演 兵庫県立大・理研 城 宜嗣 教授

「一酸化窒素の生体内動態の分子科学」

11:30-13:00 昼食

13:00-13:30 研究報告 京都大学 時任宣博 教授

「安定なゲルマベンゼニルアニオン種の合成とその構造・性質」(マテリアル研究プラットフォーム)

13:30-14:00 研究報告 北海道大学 高草木 達 准教授

「酸化物単結晶上金属ナノ構造の原子レベル解析と反応特性」(マテリアル研究プラットフォーム)

14:00-14:30 招待講演 理化学研究所 伊藤嘉浩 主任研究員

「進化分子工学の化学拡張による新しい分子認識」

14:30-15:00 研究報告 名古屋大学 愛場雄一郎 助教

「NLS 修飾ペプチド核酸 (NLS-PNA) による効率的な 2 本鎖 DNA 認識」(ケムバイオ研究プラットフォーム)

15:00- 閉会の辞



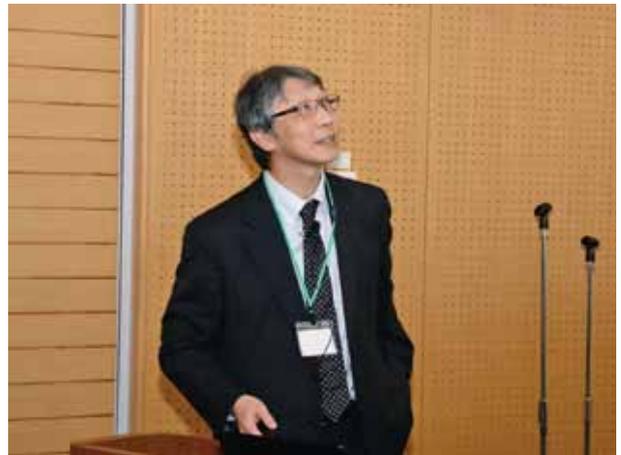
IRCCS, the 2nd Symposium



Opening, Prof. Asakura, Hokkaido



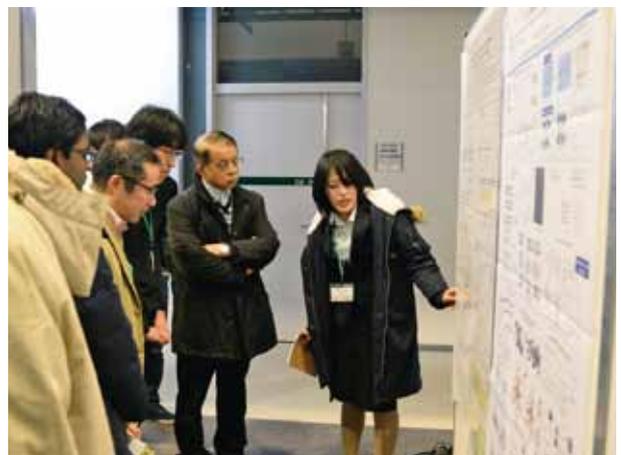
Director, Prof. Tatsumi



Prof. Awaga, Nagoya



Discussion



Poster session



Committee member, Prof. Iwamura



Asst. Prof. Wakioka, Kyoto



Invited, Dr. Ariga, NIMS



Prof. Nagashima, Kyushu



Invited, Assoc. Prof. Nagaoka, Oita



Plenary, Prof. Kobayashi, Tokyo



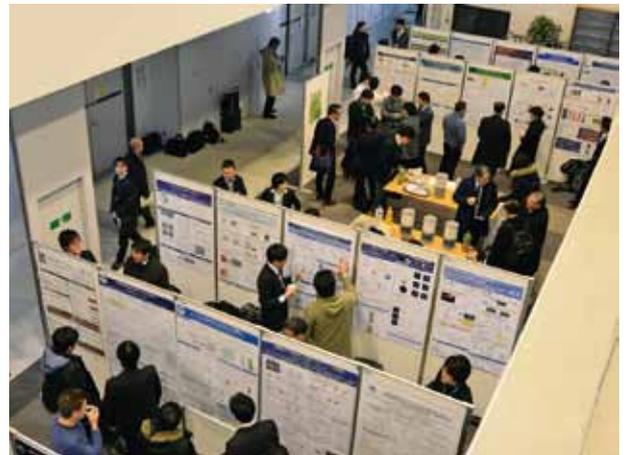
Group photo



Banquet



Comittee member, Prof. Iwasawa



Poster session



Banquet



Banquet



Banquet



Banquet



Prof. Takahashi, Hokkaido



Prof. Nakano, Hokkaido



Discussion



Assoc. Prof. Kojo, Kyushu



Invited Prof. Shiro, Hyogo



Discussion



Discussion



Prof. Tokito, Kyoto



Assoc. Prof. Takakusaki, Hokkaido



Invited Dr. Ito, RIKEN



Discussion



Asst. Prof. Aiba, Nagoya



Closing, Prof. Awaga, Nagoya



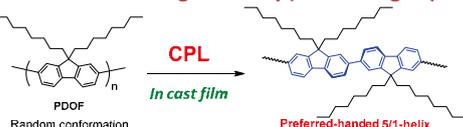
IRCCS, The 2nd Symposium

## Abstract

(R)-1,1'-Bi(2-naphthol) ((R)-BINOL) in an acetonitrile solution lost optical activity upon irradiation with an Hg-Xe lamp. HPLC resolution of the product indicated that (R)-BINOL was racemized upon irradiation, and SEC analysis suggested that a polymeric product was formed in the course of racemization. The polymerization of BINOL can occur before it is racemized, and a unit in a polymer derived from BINOL may lose its optical activity afterwards due to in-chain racemization and/or reduction.

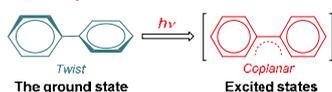
## Background

### Helix induction using circularly polarized light (CPL)



Y. Wang, T. Sakamoto, T. Nakano, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1871-1873.  
A. Pietropaolo, Y. Wang, T. Nakano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 2688-2692.

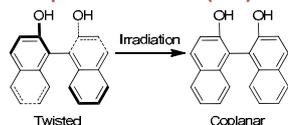
### Twisted-coplanar transition of Ar-Ar moiety



A. Imamura, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5379-5385.

## This work

### Twisted-coplanar transition (TCT) of BINOL

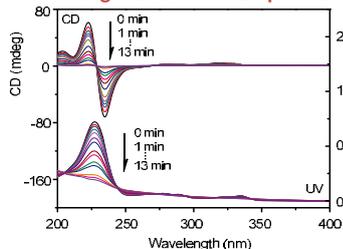


### Experimental

(R)-BINOL → Solution (acetonitrile) → NPL Irradiation

## Racemization

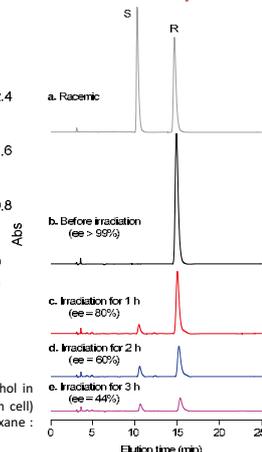
### Changes in UV and CD spectra.



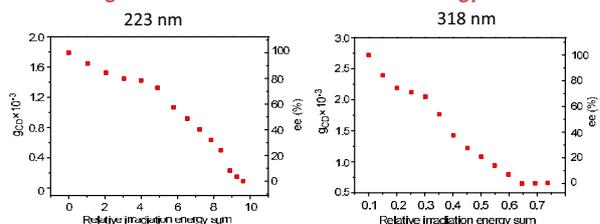
Changes in CD and UV spectra of 1,1'-binaphthol upon irradiation in acetonitrile ( $1.0 \times 10^{-3}$  M, in 1 mm cell).

Chiral HPLC traces of 1,1'-binaphthol in acetonitrile ( $1.0 \times 10^{-3}$  M, in 5 mm cell) irradiated with NPL (IA column, hexane : dichloromethane = 50 : 50, r. t.).

### HPLC analysis



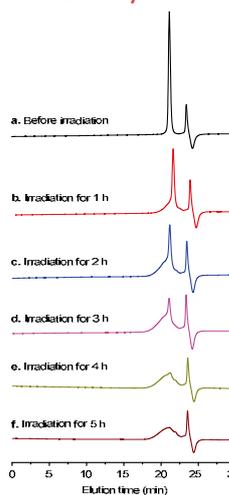
### gCD and ee-vs.-relative irradiation energy sum.



Plots of g<sub>CD</sub> and ee% vs. relative irradiation energy sum.

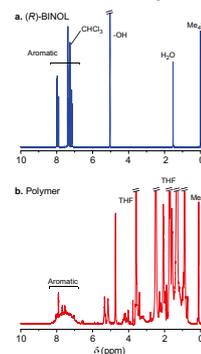
## Polymerization

### SEC analysis



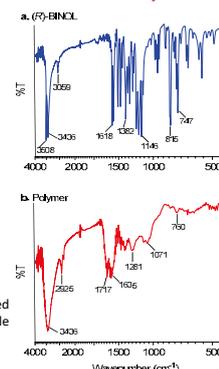
SEC traces of 1,1'-binaphthol in acetonitrile ( $1.0 \times 10^{-3}$  M, in 5 mm cell) irradiated with NPL. [THF as eluent, r.t.]

### NMR analysis



<sup>1</sup>H NMR spectra: (a) (R)-BINOL taken in CDCl<sub>3</sub>; (b) the product obtained from (R)-BINOL upon irradiation in acetonitrile ( $1.0 \times 10^{-3}$  M, in 5 mm cell, 5 h) taken in THF-d<sub>3</sub>.

### IR analysis



IR spectra: (a) (R)-BINOL; (b) the product obtained from (R)-BINOL upon irradiation in acetonitrile ( $1.0 \times 10^{-3}$  M, in 5 mm cell, 5 h) [KBr pellet]

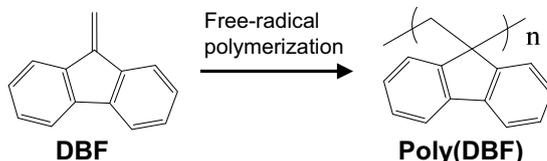
## Conclusions

(R)-BINOL undergoes racemization and polymerization upon irradiation of NPL. The racemization may occur through twisted-coplanar transition of BINOL due to photo excitation. This is the first report about co-occurring photo racemization and polymerization of optically active BINOL.

Hassan Nageh, Yue Wang and Tamaki NAKANO\*

Institute for Catalysis (ICAT) and Graduate School of Chemical Science and Engineering,  
Hokkaido University, N21, W10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan

\*Tel: +81-11-7069155, Fax: +81-11-7069156, E-mail: tamaki.nakano@cat.hokudai.ac.jp



## Insoluble polymer

- $\pi$ -Stacked chain conformation<sup>1</sup>
- **Inter-chain alignment**
- **Surface morphology**

1) Nakano, T., Takewaki, K., Yade, T., Okamoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9182-9183  
Nakano, T.; Yade, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15474-15484.

## Objectives

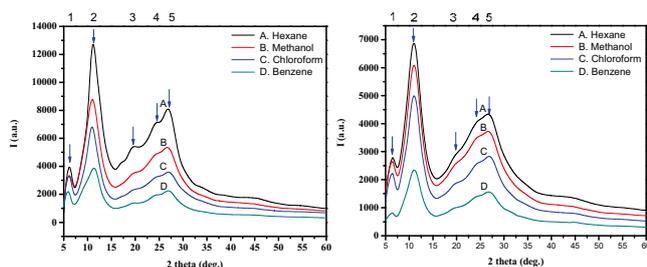
We aim to study the solid-state structure of insoluble poly(DBF) prepared by radical polymerization in four different solvents, *i.e.*, hexane, methanol, chloroform and benzene, using  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. Poly(DBF) is known to have a rigid,  $\pi$ -stacked chain conformation.<sup>1</sup>

## Results

**Table 1.** Radical polymerization of DBF using AIBN at 80°C for 24 h<sup>a</sup>

Run	Solvent	Atmosphere	Conv. (%) <sup>b</sup>	THF-insol. part		THF-sol. part
				Yield (%)	Surface area (m <sup>2</sup> /g) <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> <sup>d</sup>
1	Hexane	Air	50	41	86.02	730
2	Methanol	Air	91	63	13.95	680
3	Chloroform	Air	>99	70	5.32	650
4	Benzene	Air	92	55	4.65	680
5	Hexane	N <sub>2</sub>	83	25	4.10	846
6	Methanol	N <sub>2</sub>	73	51	11.63	528
7	Chloroform	N <sub>2</sub>	>99	14	29.00	469
8	Benzene	N <sub>2</sub>	>99	85	3.95	752

<sup>a</sup>DBF 2.25 mmol, solvent 2.6 mL, [DBF] 0.4 M, [AIBN] 0.005 M. <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis of crude product. <sup>c</sup>Determined by BET. <sup>d</sup>Determined by GPC.



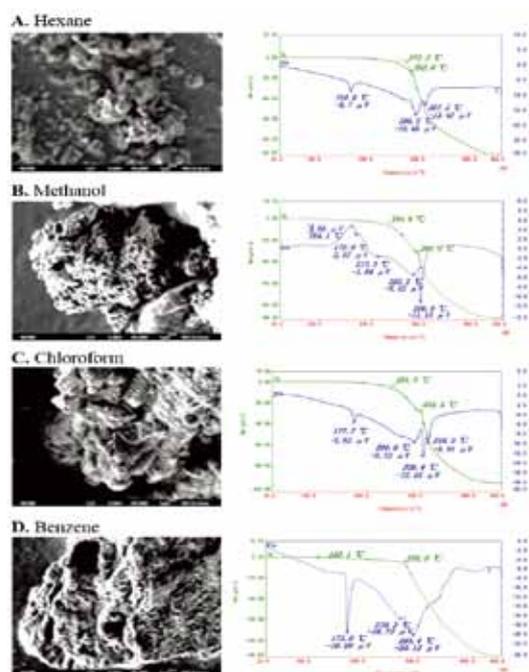
**Fig 1.** XRD patterns of poly(DBF) prepared in hexane, methanol, chloroform and benzene under N<sub>2</sub> flow.

**Fig 2.** XRD patterns of poly(DBF) prepared in hexane, methanol, chloroform and benzene in the presence of air.

**Table 2.** XRD data summary

Peak	2 theta (deg.)	d-spacing (Å) <sup>a</sup>	
1	6.5	13.56	} Inter-chain alignment
2	11	8.04	
3	19.4	4.57	} Intra-chain $\pi$ -stacking
4	24.1	3.69	
5	26.7	3.35	

<sup>a</sup>Source wave length = 1.5406 Å



**Fig. 3.** SEM images and TG-DTA profiles of insoluble poly(DBF)s prepared by radical polymerization in hexane (A), methanol (B), chloroform (C), and benzene (D) under N<sub>2</sub> flow.

## Conclusions

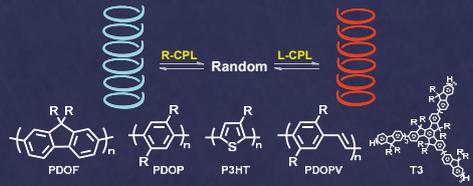
1. Poly(DBF) was prepared through radical polymerization using AIBN under N<sub>2</sub> flow and in the presence of air leading to mostly insoluble products.
2. Solid-state structures appeared to be similar regardless of reaction solvent from SEM and XRD. The polymers appear to have a regular inter-chain alignment from the XRD profiles.
3. The polymer prepared in hexane under air in polymerization had a noticeably larger surface area than the others.
4. Thermal properties of the polymers varied depending of reaction solvent.

**Acknowledgements.** We are grateful for Advanced Graduate School of Chemistry and Materials Science (AGS) program of Hokkaido University and for the Government of Japan (MONBUKAGAKUSHO: MEXT) scholarship.

# 円偏光を用いるキラル高分子の調製

## Chirality Induction to Polymers Using Circularly Polarized Light

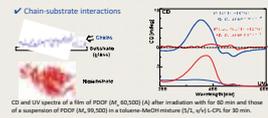
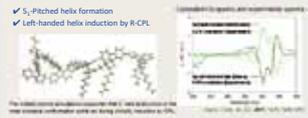
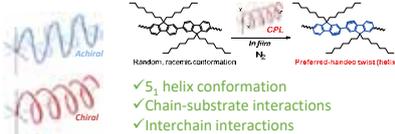
(北海道大学触媒科学研究所) 王 ヤン・中野 環  
(Institute for Catalysis, Hokkaido University) Yue Wang and Tamaki Nakano



### 1 Chirality Induction to PDOF

#### Chirality of light

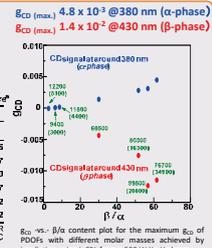
**LPL** (linear-polarized light)  
Electronic dipole oscillates in a plane.  
**NPL** (non-polarized light)  
A mixture of LPLs.  
**CPL** (circularly-polarized light)  
Electronic dipole oscillates like a helix.



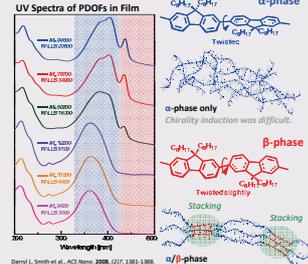
#### Polymerizations



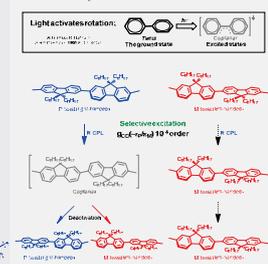
Run	[M] <sub>0</sub> (M)	[M] <sub>t</sub> (M)	Time (h)	Conv. <sup>a</sup> (%)	Yield (%)	M <sub>n</sub> <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (ALLS) <sup>c</sup>	m/IRMSD <sup>d</sup>
1	0.08	0.120	72	82	32	99500	2.36	20900	0.995/-4.236	
2	0.05	0.075	12	90	64	76700	2.08	34900	0.945/-6.117	
3	0.05	0.050	6	85	70	50300	1.97	16300	0.938/-4.277	
4	0.05	0.050	1	46	23	12200	1.35	5100	0.737/-4.277	
5	0.05	0.050	0.75	52	28	11500	1.29	4400	0.754/-4.112	
6	0.05	0.050	0.5	57	30	9400	1.21	3000	0.720/-3.922	



#### Conformations in α-Phase and β-Phase

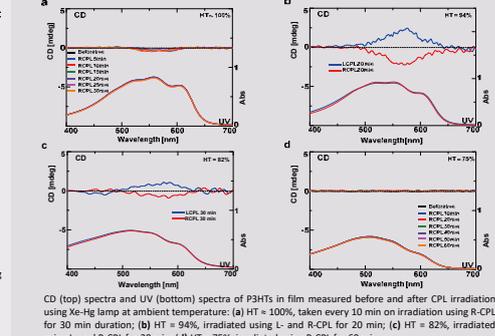
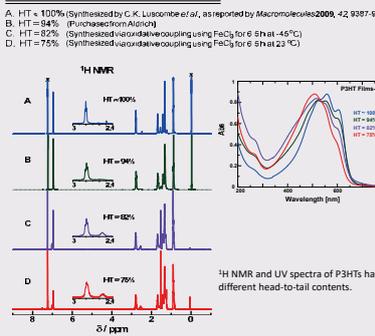
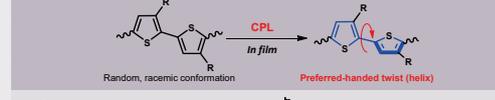
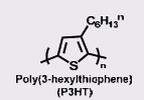


#### Proposed Mechanism

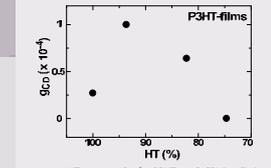


### 2 Chirality Induction to P3HT

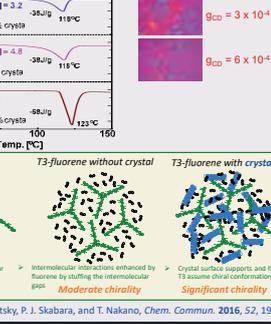
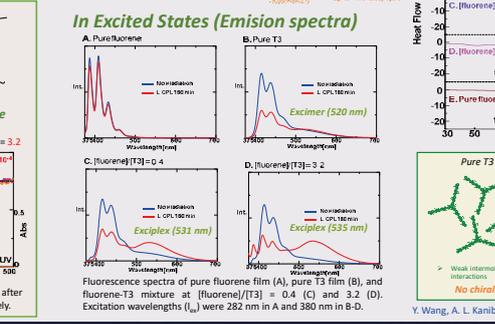
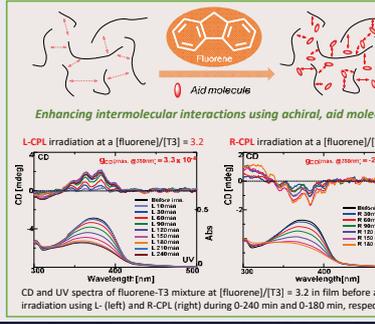
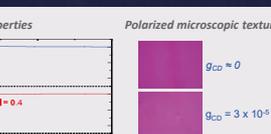
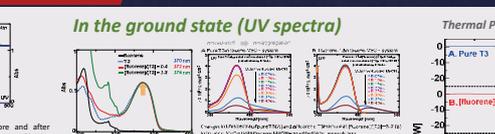
Entry	HT content	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
A	ca.100%	19,800	1.09
B	94%	20,400	2.22
C	82%	27,700	3.00
D	75%	28,800	3.85



#### Effects of HT Content on Chirality Induction



### 3 Chirality Induction to T3





# What is the origin for Mechanochromism of Gold (I) complex $(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-Diisocyano benzene})$ - Direct evidence for the presence of Auophilic interaction.

Natee Sirisit<sup>1,2</sup>, Satoru Takakusagi<sup>1,2</sup> and Kiyotaka Asakura<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Quantum Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Hokkaido University, Japan

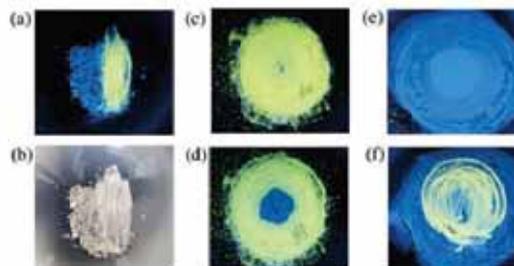
<sup>2</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan

\*e-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp



## Introduction

Mechanochromism is the phenomenon in which the solid compound undergoes the color change by mechanical treatment. The mechanochromism draws a lot of interest because it can be used as recording and sensing materials. H. Ito prepared the gold (I) complex,  $[(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})]$  (**1**), and found its reversible unique mechanochromic property [1]. They reported that its luminescence color was changed from blue to yellow when the crystal (**1**) was ground to amorphous state. The origin of the color change was postulated to be due to the creation of Auophilic interaction. However, the ground Au complex structure remained unknown because of its amorphous structure. The data of the structure in the amorphous state may lead us to better understanding of the unique behavior of the mechanochromic phenomena.



Photographs showing Au(I) complex **1** on an agate mortar under UV irradiation with black light (365 nm) (a, c-f) and ambient light (b) [1].

[1] H. Ito et al. J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 10044-10045

## $(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})$



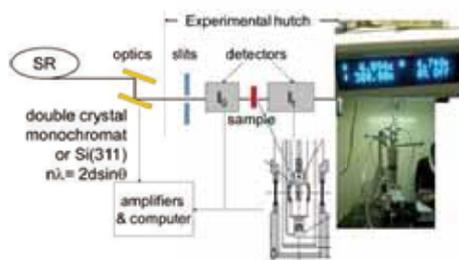
Molecular structure of **1** [1]



Partial view of the crystal packing of a blue luminescent crystal of **1**. Thermal ellipsoids were drawn at 50%-probability level. [1]

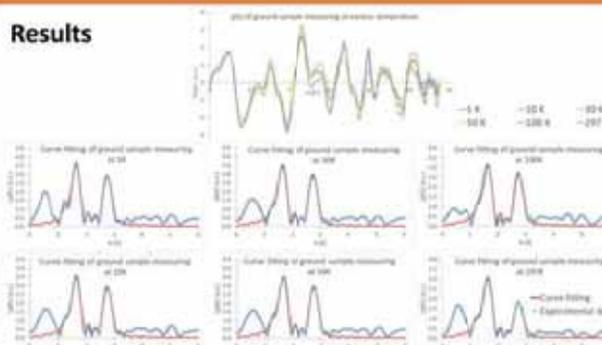
## Experimental procedure

- The samples were measured at beamline 12C at photon factory, KEK.
- The EXAFS spectra is measured in Au L3 edge by quick transmission mode using ionization chamber as a detector. The Helium cryostat was used to control the sample temperature during measurement from 5K to 300K.



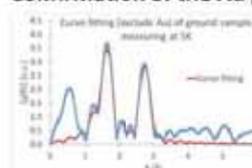
- Background subtraction and curve fitting were performed using the REX2000 v2.6.0.
- FEFF 8.40 program were used as an ab initio calculation for theoretical standard.
- R range = 1.34-3.08 Å and k range = 3.0 - 14.5 Å<sup>-1</sup> were used in the fitting procedure.
- Fitting were performed in back-transform.

## Results



Sample	Coordination number			Distance (Å)			Debye-Waller factor (σ <sup>2</sup> )		
	C	N	Au	C	N	Au	C	N	Au
5K	2.0	1.3	0.3	2.00	3.17	2.89	0.05	0.07	0.03

## Confirmation of the Au presence



Closeness of the fit was determined by  $R = \frac{\sum (k^3 R_{obs} - k^3 R_{calc})^2}{\sum (k^3 R_{obs})^2}$

Including Au?	R values
Yes	0.19
No	0.76

Note: The value of Debye-Waller in the exclude Au spectra need to be fixed in order to get the fit.

By employing the Hamilton test  $\langle R^2_{obs} \rangle_{obs} = \frac{R^2_{obs}}{R^2_{calc}}$ , we can determined whether the improvement of R value is statistically significant.

> From the table in the Hamilton's paper[2], It can be concluded that the presence of Au has a significant level of 95%.

[2] W. C. Hamilton. Acta Cryst. 28, 502 (1965).

## Conclusion

- There is a gold atom around 3 Å in the ground sample in contrast to the unground sample that the nearest distant of the gold atom is around 5.2 Å.
- The red shift of the phosphorescence spectra occurred when the complex was ground may resulting from the Auophilic interaction.

## Acknowledgement

The authors would like to thank Prof. Hajime Ito and Prof. Tomohiro Seki for providing us the sample use in this experiment. The EXAFS experiments were performed with the approval of the photon factory, KEK. Natee Sirisit would like to sincerely thank Royal Thai Government and Thammasart University for providing the scholarship and educational opportunity.

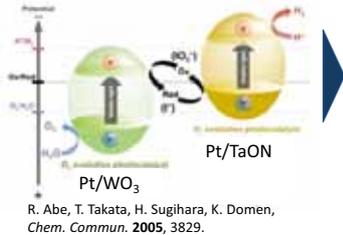
# 超高速XAFSによる WO<sub>3</sub>光触媒励起過程の研究

城戸 大貴<sup>1</sup>, 上村 洋平<sup>2</sup>, 脇坂 祐輝<sup>1</sup>, 有賀 寛子<sup>1</sup>, 高草木 達<sup>1</sup>, 朝倉 清高<sup>1</sup>  
1. 北海道大学触媒科学研究所, 2. 分子科学研究所  
E-mail : d-kido@eis.hokudai.ac.jp

## 背景

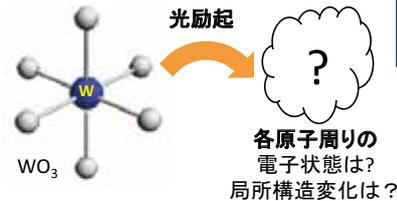
### WO<sub>3</sub> 光触媒

WO<sub>3</sub>はTaONと組み合わせてZ-scheme型水分解システムに用いられる可視光応答する光触媒である。

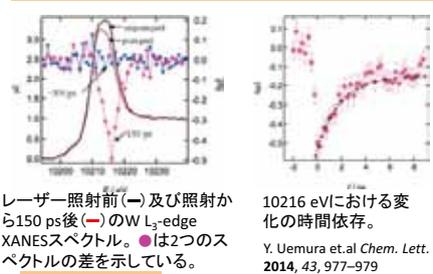


### 光触媒の反応メカニズム

光触媒の反応メカニズムはバンド理論により考えられている。しかし、光励起状態における各原子周りの電子状態や構造変化は明らかになっていない部分がある。



### W L<sub>3</sub>-edge XANES : W周りの電子状態変化



**本研究では**  
光励起状態における局所的な構造変化をとらえるために、W L<sub>3</sub>-edge XANESを測定した。

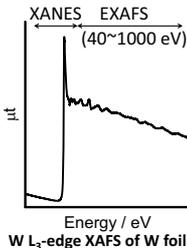
より高効率な触媒を設計するためには？

## 実験

### XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)

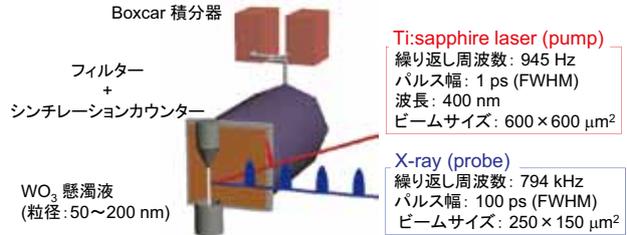
#### XAFSの利点:

- 元素選択性がある
- X線吸収原子まわりの電子状態及び局所構造に敏感である



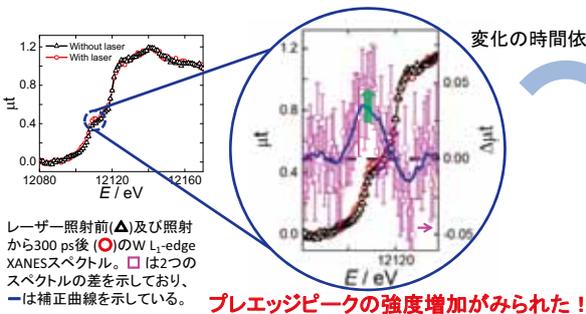
### Pump-probe XAFS

放射光による測定@PF-AR BL: NW14A

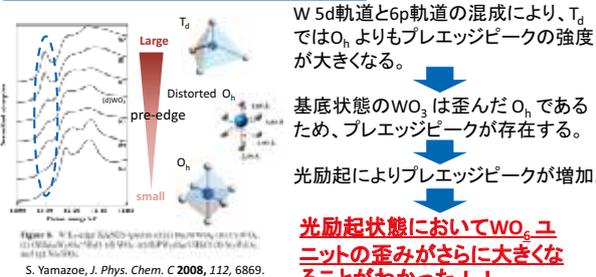


## 結果・考察

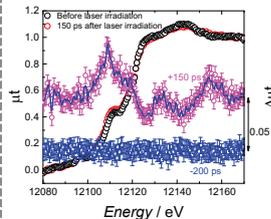
### W L<sub>3</sub>-edge XANES: W周りの対称性の変化



### W L<sub>3</sub>-edge XANESにおけるプレッジピーク

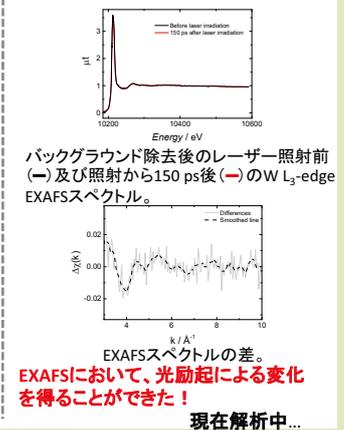


高繰り返し (400 kHz) レーザーの導入により、短時間でよりよいスペクトルが測定できた。



### W L<sub>3</sub>-edge EXAFS:

#### W-O間の結合距離の変化



## 結論

光励起状態におけるWO<sub>3</sub>のW L<sub>3</sub>-edge XANESをピコ秒時間分解能のpump-probe XAFSにより測定した。その結果、プレッジピークの強度が増加し、緩やかに減衰していく過程が観察でき、歪んだO<sub>h</sub>を持つWO<sub>3</sub>の局所構造が光励起によりさらに歪むことがわかった。

## 謝辞

技術的支援とご議論をいただいた、上原 広充 博士 (ICAT)、大場 惟史 博士 (京大)、丹羽 尉博 技師 (KEK)、野澤 俊介 准教授 (KEK)、一柳 光平 特任准教授 (KEK)、深谷 亮 特任助教 (KEK)、佐藤 篤志 博士 (CFEL)、足立 伸一 教授 (KEK)、横山 利彦 教授 (分子研)、大谷 文章 教授 (ICAT) に感謝いたします。

# 酸素プラズマを用いたTiO<sub>2</sub>表面への金ナノ粒子調製における特異な担持量依存性

関 聡史<sup>1</sup>, 高草木 達<sup>2</sup>, 木工 淳<sup>1</sup>, 有賀 寛子<sup>2</sup>, 朝倉 清高<sup>2</sup>

北海道大学大学院工学院<sup>1</sup>, 触媒化学研究センター<sup>2</sup>

E-mail : satoshi\_seki@eis.hokudai.ac.jp



## 研究背景

金はバルクの状態では化学的に安定で、触媒としては不活性である。しかし、酸化物表面上にナノ粒子として担持すると、低温CO酸化反応などに高い触媒活性が発現するとともに、顕著なサイズ依存性を示す。<sup>(1)</sup>

近年、サイズの制御された金ナノ粒子を酸化物表面に担持する方法として、組成・構造の規定された有機保護金クラスターを前駆体として担持した後、配位子を除去することによって金ナノ粒子を分散させる調製法が注目されている。しかし、熱処理による活性化(配位子除去)時に、金ナノ粒子の顕著な凝集が進んでしまうこと、凝集を防ぐために前駆体の担持量を減らす必要があることが問題となっている。<sup>(2)</sup>

本研究では、金前駆体([Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]Cl)をTiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面上に担持させた後、有機保護基(配位子)除去の方法として、熱処理ではなく酸素プラズマ処理を用いた。その際、金前駆体の担持量を変化させ、生成した金ナノ粒子のサイズを観察した。

(1)M. Haruta et al., Chem. Record., 3(2003)75.

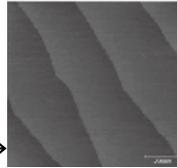
(2)S. Yamazoe et al., Chem. Res., 47(2003)816

## 実験方法

•TiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面の清浄化・平坦化  
ルチル型TiO<sub>2</sub>(110)単結晶基板(0.05 wt%, Nb-dope)  
王水(1 hour) → ピランハ溶液(1 hour) →  
10% HF(10min) → アニール(air, 950°C 12 hour)

(Yamamoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L511, Nakamura et al., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 1648)

清浄化・平坦化を行ったTiO<sub>2</sub>表面のAFM像(1μm × 1μm)



•金前駆体のTiO<sub>2</sub>表面上への担持  
クロロホルムを溶媒として金前駆体溶液を調製し、スピコート法でTiO<sub>2</sub>(110)表面に担持した。

金前駆体溶液  
(40 μM~200 μM)

スピコート  
3000 rpm, 180 s

TiO<sub>2</sub>(110)

TiO<sub>2</sub>(110)

•酸素プラズマ処理

Diener Electronic社製 低圧プラズマ装置 FEMTO PCCE  
酸素プラズマ照射条件  
P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.5 mbar, 10 W, 照射時間1 hour



•熱処理

デンケン製 卓上真空・ガス置換炉 KDF-75  
熱処理条件  
室温→400°C(昇温) 15 min, 400°C 2 hour (in air)  
(Menard, L.D., *J. Catal.* **243**(2006) 64)

酸素プラズマ or 熱

TiO<sub>2</sub> size: 10 × 10 × 0.5 mm<sup>3</sup>

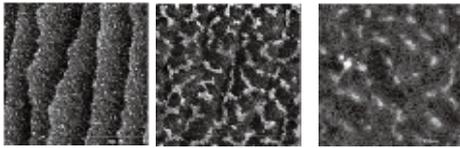
Au<sub>10</sub> クラスターを薄膜状に担持

## 粒子サイズの担持量依存性

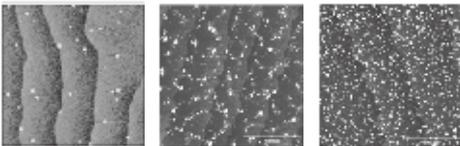
### 酸素プラズマ処理

■ AFM(アサイラムリサーチ社 cypher)(1μm × 1μm)

40 μM 0.29 ML      100 μM 0.64 ML      200 μM 1.37 ML



酸素プラズマ処理 1 hour

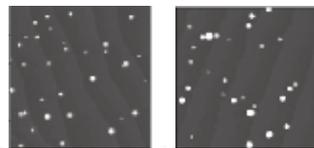


4.0 ± 2.0 nm 3.2 × 10<sup>9</sup> particles / cm<sup>2</sup>      2.5 ± 1.7 nm 2.2 × 10<sup>10</sup> particles / cm<sup>2</sup>      1.9 ± 1.0 nm 6.8 × 10<sup>10</sup> particles / cm<sup>2</sup>

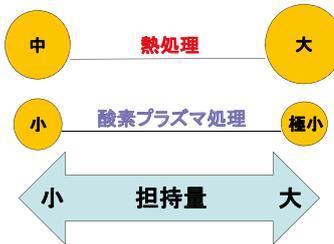
### 熱処理

400°C 2 hour

40 μM 0.29 ML      200 μM 1.55 ML



6.7 ± 2.6 nm 3.3 × 10<sup>9</sup> particles / cm<sup>2</sup>      11.3 ± 6.4 nm 3.1 × 10<sup>9</sup> particles / cm<sup>2</sup>

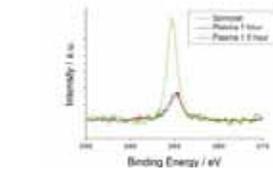


## XPSによる化学状態観察

■ 日本電子 JPC-9010MC AlKα線源(1486.6 eV)

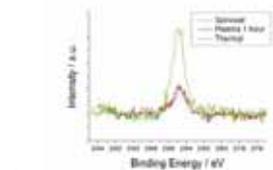
■ C1s

● 前駆体担持量 1.37 ML  
● 強度補正: Ti2p 3/2ピーク



プラズマ照射時間1時間と1.5時間でほとんどスペクトルに変化がない  
→有機保護基は1時間の照射で除去可能

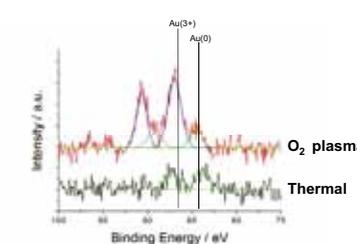
● 前駆体担持量 0.29 ML



プラズマ処理後と同等のC1sスペクトル  
→400°C2時間の熱処理により有機保護基を除去可能

■ Au4f

● 前駆体担持量 0.29 ML



金の酸化は酸素プラズマ処理のときのみ確認された

## 結論・謝辞

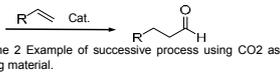
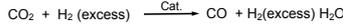
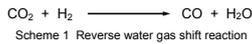
- ◆ 有機保護Au<sub>10</sub>クラスターを金前駆体として、スピコート法によってTiO<sub>2</sub>(110)単結晶表面上に担持し、酸素プラズマ処理、もしくは熱処理によって有機保護基を除去して金ナノ粒子を調製した。
  - ◆ 熱処理では前駆体担持量が多いほど粒子が顕著に凝集し、サイズも不均一になった。
  - ◆ 酸素プラズマ処理においては、前駆体担持量を増やすほど、粒子サイズが小さく、分布はシャープになった。
  - ◆ 熱処理には見られない、粒子サイズの特異な担持量依存性と言える。
  - ◆ また、酸素プラズマ処理によって金ナノ粒子表面が酸化した。(Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- 有機保護Au<sub>10</sub> クラスターの調製は東京大学の佃達也教授、慶応義塾大学の角山寛規講師に行っていました。この場を借りて御礼申し上げます。

## 背景

### ○ CO<sub>2</sub>からのヒドロホルミル化

合成ガス(H<sub>2</sub>CO)は石炭やバイオマスなどに石油以外の資源から合成され、石油化学工業よりは規模は小さいものの、一部、アルデヒドなどの合成に必要であり、化学工業プロセスにおける重要な出発物質である。しかしながら、COは毒性が強く、厳しい規制のため(一般高圧ガス保安規則 第六条第三十五項、特定化学物質等障害予防規則 第十三条、環境省告示 一酸化炭素に係る環境基準について等)、取り扱いの出来はよく限られているのが現状である。

我々はこれまでRuの均一系触媒を用いた逆シフト反応(Scheme 1)について検討してきた[1]。逆シフト反応で得られたCOをヒドロホルミル化など、逐次的に次の反応に用いることにより、環境負荷の小さい化学プロセスが構築できるものと考えられる(Scheme 2)。



### ○ Supported ionic liquid phase (SILP)型触媒

イオン液体とはイオンのみならず、室温付近に融点を有する、いわゆる常温熔融塩である。  
イオン液体の特徴としては①広い液体温度範囲(室温以下~300°C以上)、②難燃性、③難揮発性、④多様なデザイン性、⑤自己解離性を有し、無溶媒でイオン伝導性を示す等が挙げられ、様々な分野への応用が検討されている。  
多孔性のシリカやアルミナ微粒子の表面をイオン液体の薄層で覆い、均一系触媒を溶解したものをSILP (supported ionic liquid phase)と呼んでいる。近年、WasserscheidらはSILPを用いた触媒反応について、精力的に検討している[2]。

SILPの特徴としては①均一系触媒を個体触媒のように扱える。②調製が非常に簡便である。③イオン液体層は極めて薄く、高い表面積を保持しているため、物質輸送性に優れるなどが挙げられる。

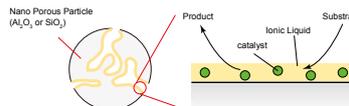
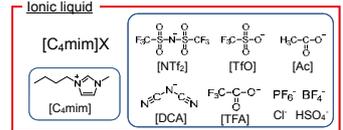
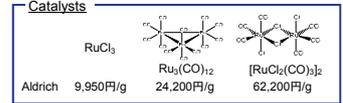


Fig. 1 Description of SILP catalyst. Catalyst is not anchored by chemical bonding.

### ○ 本研究の目的

本研究ではSILPを用いて逆シフト反応を検討した。触媒、イオン液体は以下のものを用いた。

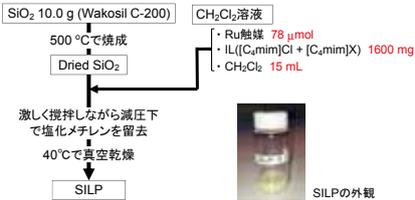


### References

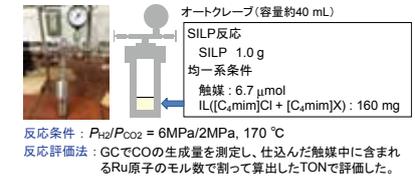
- [1] Tominaga, K.; Sasaki, Y. *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1.  
[2] Riisager, A.; Eriksen, K. M.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R. *Catalysis Letters* **2003**, *90*, 149.

## 実験

### ○ SILP型触媒の調製



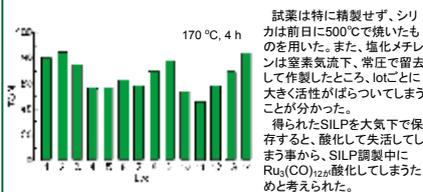
### ○ 反応



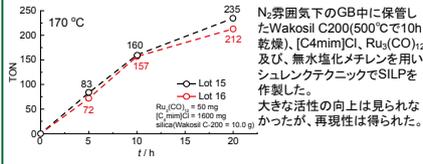
## SILP作製条件の最適化

検討したSILPの組成: Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> / [C<sub>4</sub>mim]Cl

### ○ 作製条件と触媒特性

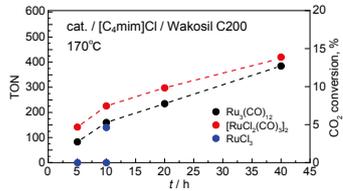


### ○ 無水、不活性雰囲気下で作製したSILPの触媒特性



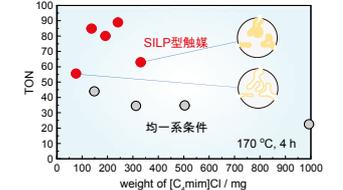
## Results

### ○ 触媒の比較

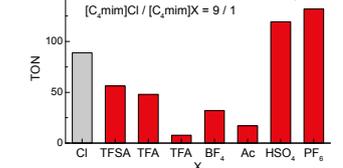


### Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>

#### ○ 均一系 vs. SILP (イオン液体量依存性)

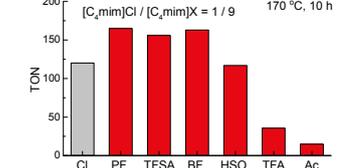


### ○ イオン液体の比較 (SILP)



### [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

#### ○ イオン液体の比較 (均一系)

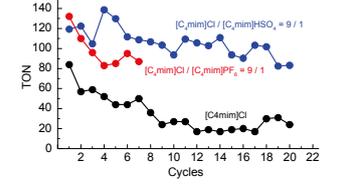


ダイマーに関して、均一系ではPF<sub>6</sub><sup>-</sup>, TFSa, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>で高い触媒活性が得られた。[C<sub>4</sub>mim]Cl/[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>系について組成を調整して触媒特性を評価したところ、均一系ではPF<sub>6</sub><sup>-</sup>の量が多いほうが高い活性を示した。一方、SILPでは組成にかかわらず、均一系よりも高い触媒活性を示した。

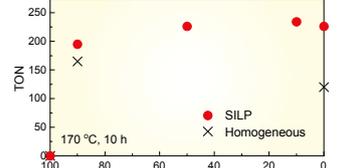
均一系条件よりも、SILPの方が優れた触媒特性を示した。また、SILPで[C<sub>4</sub>mim]Clの量を変えると、多すぎても、少なすぎても活性が低下した。これはイオン液体が触媒の溶解に必要な量であるとともに、多すぎると細孔を埋めてしまい、反応ガスの輸送特性が低下してしまうためと考えられる。  
様々なイオン液体を添加して反応を行ったところ、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>、[C<sub>4</sub>mim]HSO<sub>4</sub>を10 wt%添加した混合系の場合、[C<sub>4</sub>mim]Cl単独の場合よりも優れた特性を示した。

上記の3つについてサイクル試験を行ったところ、いずれも活性の低下がみられたが、[C<sub>4</sub>mim]Cl単独と比べて、混合系は活性の低下が少ないことがわかった。

### ○ サイクル試験



### ○ 均一系 vs. SILP ([C<sub>4</sub>mim]Cl/[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>系)

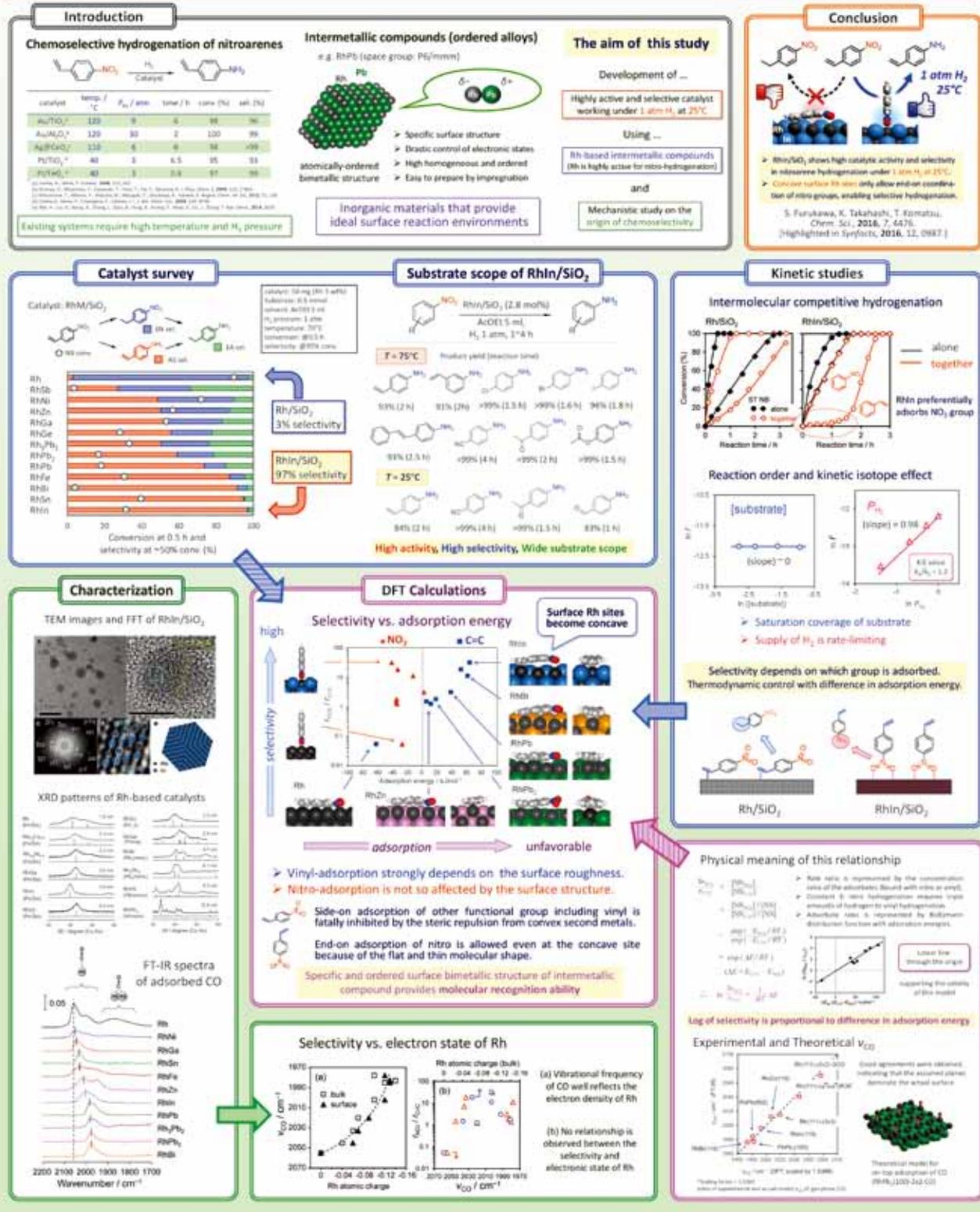


## Summary

Ru系触媒 (RuCl<sub>3</sub>, Ru(CO)<sub>12</sub>, [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)を用いてSILPを作製し、逆シフト反応への触媒活性を評価した。  
三つの触媒の中では[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>が最も高い触媒活性を示した。  
サイクル試験を行ったところ、活性の低下は見られなかったものの、混合系では優れた触媒活性を維持した。

# 規則性合金の特異的表面反応場を用いた高難度分子変換

(北大触媒研,<sup>1</sup> 京大ESICB,<sup>2</sup> 東工大理院<sup>3</sup>) ○古川森也,<sup>1,2</sup> 小松隆之<sup>3</sup>



# 担持 Re 触媒上でのカルボン酸選択水素化によるアルコール合成 Selective Hydrogenation Reactions of Carboxylic Acids Over A TiO<sub>2</sub>-Supported Re Catalyst

Takashi Toyao,<sup>a,b</sup> S. M. A. Hakim Siddiki,<sup>a</sup> Ken-ichi Shimizu,<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, N-21, W-10, Sapporo 001-0021, Japan

<sup>b</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 615-8520, Kyoto, Japan

## Introduction

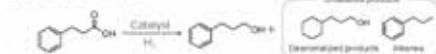
### Hydrogenation of carboxylic acids

Reduction of carboxylic acids to form alcohols is a key synthetic transformation for pharmaceutical and fine-chemical.<sup>1</sup> Conventionally, this reaction has been performed by stoichiometric amounts of strong reducing agents such as lithium aluminum hydride or boron trihydride.<sup>2,3</sup> The use of these strong reductants has serious drawbacks in terms of reagent compatibility, poor atom economy and safety. Selective catalytic hydrogenation of carboxylic acid is a straightforward and effective synthetic method to obtain alcohols because the conditions are mild and water is the sole byproduct. However, catalytic acid groups are thermodynamically and kinetically stable owing to the low electrophilicity of the carbonyl carbon. Because of this feature, three substrates are among the most difficult carbonyl substrates to hydrogenate.

So much effort has been devoted to hydrogenation of carboxylic acid, and consequently some processes have become industrial viable. Although these processes have already been in practical use and there has been substantial progress in recent years, the required harsh conditions often lead to low selectivity to desired products. In particular, hydrogenation of aromatic rings occurs rather than hydrogenation of carboxylic acid groups when both moieties are present in substrates. (See the right scheme) There are a few reports describing selective hydrogenation of carboxylic acids containing aromatic rings using heterogeneous catalysts (Ru and Sn co-loaded Au/C catalysts)<sup>4-6</sup> in these reports, however, the substrate scope is limited to one example, and thus, more general systems are desired. In this regard, several research groups described new homogeneous catalysts for selective hydrogenation reactions of carboxylic acids that contain aromatic rings. (See the right scheme)

1. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10369-10371. 2. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10372-10374. 3. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10375-10377. 4. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10378-10380. 5. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10381-10383. 6. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10384-10386.

### Conventional methods



### Recent methods using homogeneous catalysts



1. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10369-10371. 2. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10372-10374. 3. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10375-10377. 4. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10378-10380. 5. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10381-10383. 6. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10384-10386.

Although there are these number of papers for the selective hydrogenation of carboxylic acid derivatives such as esters<sup>7-11</sup> and amides,<sup>12-14</sup> the selective hydrogenation of carboxylic acids is still rare due to its difficulty.

1. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10369-10371. 2. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10372-10374. 3. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10375-10377. 4. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10378-10380. 5. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10381-10383. 6. S. M. A. Hakim Siddiki, et al., Chem Commun, 2012, 10, 10384-10386.

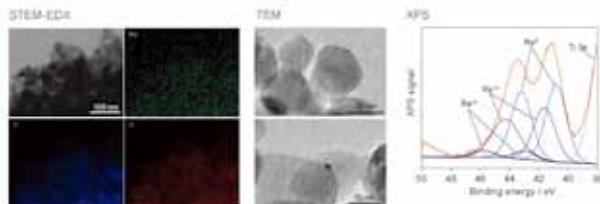
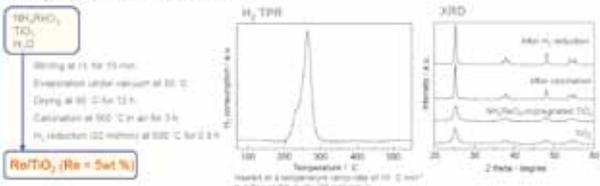
## This study



TiO<sub>2</sub>-supported-Re, Re/TiO<sub>2</sub>, has been found to promote selective hydrogenation of aromatic and aliphatic carboxylic acids to alcohols. Re/TiO<sub>2</sub> is superior to other transition metal-loaded TiO<sub>2</sub> and supported Ru catalysts for selective hydrogenation of 3-phenylpropionic acid. This process produces 3-phenylpropanol in a 97% yield under mild condition (3 MPa H<sub>2</sub> at 140 °C). Contrary to typical heterogeneous catalysts, Re/TiO<sub>2</sub> does not give deprotected products. The catalyst is recyclable and shows wide substrate scope (over 20 substrates) against the alcohol-forming process. (22 examples, up to 97% isolated yield).

## Results and discussion

### Catalytic preparation and characterization



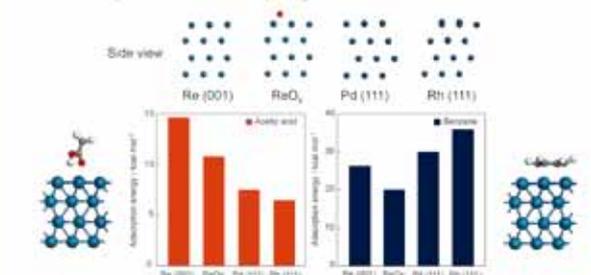
Temperature programmed H<sub>2</sub>-reduction (H<sub>2</sub>-TPR) profile of Re-loaded TiO<sub>2</sub> after calcination shows that large H<sub>2</sub> consumption occurred at around 300 °C corresponding to the reduction of the Re species. X-ray diffraction (XRD) patterns of calcined and reduced catalyst were found to be essentially identical, with peaks arising from TiO<sub>2</sub>, being the only ones observed.

Energy dispersive x-ray (EDX) as well as transmission electron microscope (TEM) analyses were performed to evaluate the element dispersion and particle size of Re in the Re/TiO<sub>2</sub> catalyst. The results of EDX analysis show that Re is present and that it is highly dispersed over the entirety of the TiO<sub>2</sub> particles. In addition, TEM measurements show that Re clusters on TiO<sub>2</sub> have 1-2 nm sizes, suggesting that they are highly dispersed on TiO<sub>2</sub>.

Oxidation state of the catalyst (Re/TiO<sub>2</sub>) is mainly 3+ but there is also 2+ species as revealed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Note that the measurements were carried out very carefully without exposure to air by using a glove box directly connected to an XPS machine.

### DFT calculations

- ✓ CASTEP in the Materials Studio
- ✓ Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient functional
- ✓ Re (001), Pd (111) and Rh (111) 3 × 3 surface unit cell with 4 atomic layers
- ✓ For a model of ReOx, an oxygen atom adsorbed Re(OO) surface was used
- ✓ 20 Å vacuum height
- ✓ The bottom 2 layers were fixed at the corresponding bulk positions



Absorption energies of benzene on Re (001) and ReOx are lower than those on Pd (111) and Rh (111). In contrast, absorption energies of acetic acid on Re (001) and ReOx are higher than those on Pd (111) and Rh (111). Namely, Re and ReOx have relatively high affinity with -COOH groups compared to Pd and Rh, whereas the Re-loaded surfaces have lower affinity with benzene moiety in comparison with the other metal surfaces, indicating that Re has covalent nature. This relatively high affinity of Re toward -COOH could be one reason to explain the high selectivity of Re/TiO<sub>2</sub> for hydrogenation of 3-phenylpropionic acid.

### Catalytic reactions

#### Typical reaction conditions

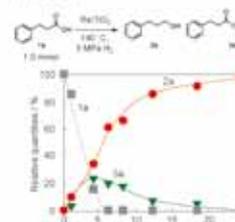
Reaction: 3-phenylpropionic acid (1.0 mmol)  
Substrate: 0.5 mmol (0.25 mmol as an internal standard)  
Catalyst: 2 mg (0.1 mmol)  
Temperature: 140 °C  
Solvent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
Pressure: 3 MPa H<sub>2</sub>  
Time: 2 h



#### Screening Over TiO<sub>2</sub>-supported metal catalysts

Catalysts	Conv. [%]	3-phenylpropionic acid			3-phenylpropanol		
		3a	3b	3c	3d	3e	3f
Re/TiO <sub>2</sub>	100	60	45	0	0	0	0
Pd/TiO <sub>2</sub>	100	0	0	0	64	34	1
Re/TiO <sub>2</sub>	100	0	0	0	0	20	4
Ir/TiO <sub>2</sub>	86	19	34	19	1	15	7
Re/TiO <sub>2</sub>	81	0	0	0	0	0	0
Ru/TiO <sub>2</sub>	58	0	0	0	40	0	0
Ag/TiO <sub>2</sub>	4	0	0	0	0	0	0
Cu/TiO <sub>2</sub>	1	0	0	0	0	0	0
Fe/TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
Cu <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0

### Time course



### Fatty acids

Substrate	T [°C]	Time [h]	Yield [%]
n=2	140	18	90 (83)
n=3	140	18	98 (91)
n=4	140	12	85 (81)
n=5	140	24	88 (84)
n=6	140	24	90 (86)
n=10	140	24	90 (86)
n=12	140	24	82 (80)
n=16	140	24	75 (76)

### Various carboxylic acids

Substrate	Product alcohol	T [°C]	Yield [%]	Substrate	Product alcohol	T [°C]	Yield [%]
3-phenylpropionic acid	3-phenylpropanol	140	97 (94)	3-phenylacetic acid	3-phenylpropanol	140	94 (90)
3-phenylbutyric acid	3-phenylbutanol	140	94 (91)	3-phenylbutyric acid	3-phenylbutanol	140	91 (87)
3-phenylpentanoic acid	3-phenylpentanol	140	93 (90)	3-phenylpentanoic acid	3-phenylpentanol	140	87 (83)
3-phenylhexanoic acid	3-phenylhexanol	140	93 (88)	3-phenylhexanoic acid	3-phenylhexanol	140	87 (82)
3-phenylheptanoic acid	3-phenylheptanol	140	90 (84)	3-phenylheptanoic acid	3-phenylheptanol	140	88 (83)
3-phenyloctanoic acid	3-phenyloctanol	140	91 (86)	3-phenyloctanoic acid	3-phenyloctanol	140	87 (84)
3-phenylnonanoic acid	3-phenylnonanol	140	92 (85)	3-phenylnonanoic acid	3-phenylnonanol	140	90 (82)

Reaction conditions: H<sub>2</sub> reduction at 300 °C as a pretreatment, 2 mg catalyst, 1 mmol substrate, 1 mmol solvent, 3 MPa H<sub>2</sub>, 2 h. Yields were determined by using GC with an internal standard (isolated yield are shown in parentheses).

## Conclusions

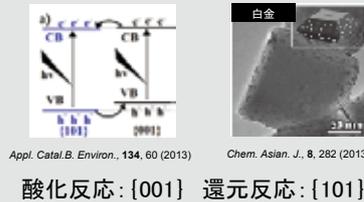
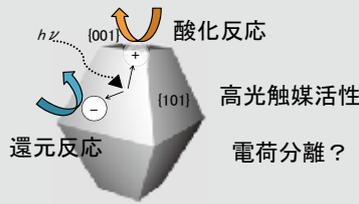
- ✓ Re/TiO<sub>2</sub> was demonstrated to be superior to various catalysts for selective hydrogenation of 3-phenylpropionic acid
- ✓ Carboxylic acid substrate scope has been investigated to demonstrate potential versatility of the catalytic process developed in this study
- ✓ DFT calculations suggest that high affinity of Re toward COOH group is an origin of the high selectivity for alcohol formation without promoting hydrogenation of aromatic rings



# 酸化チタン表面への金属微粒子の析出と安定性の露出結晶面依存性

(北大院環境科学<sup>1</sup>・北大触媒研<sup>2</sup>・室蘭工大院工<sup>3</sup>)○小林健太<sup>1</sup>・高島舞<sup>1,2</sup>・高瀬舞<sup>3</sup>・大谷文章<sup>1,2</sup>

## ■十面体形状アナターズ型酸化チタン 電荷分離を考察する報告

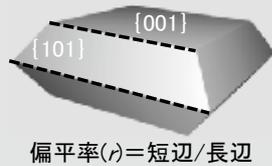


析出位置から反応位置を推定する際の問題点

- ・脱離-再吸着の可能性  
→異なる手法の金属析出
- ・計測手法の明記なし  
→金属微粒子の定量的評価

## ■微粒子析出選択性

金属微粒子が析出した十面体100個以上を観察



$$\text{担持密度比}(s) = \frac{n_{001}}{n_{101} \times R_{ave}}$$

$$\text{面積比}(R) = \frac{\{001\}1つの面積}{\{101\}1つの面積} = \frac{1.48 \times r^2}{1-r^2}$$

- s = 1: 選択性なし
- s > 1: {001}に優先的に担持
- s < 1: {101}に優先的に担持

$$\text{面1つの担持数}(n) = \frac{\text{各面の金属微粒子の総数}}{\text{観測された各結晶面の総数}}$$

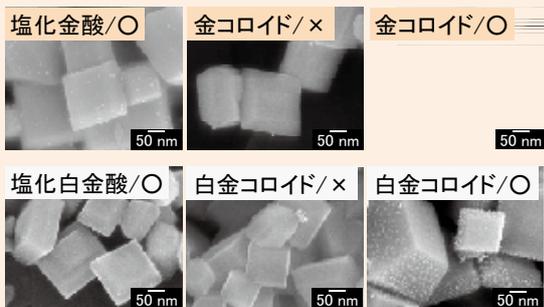
## SEM観察

金属	金属源	照射	$R_{ave}$	$n_{\{001\}}$	$n_{\{101\}}$	s
Au	塩化金酸	○	1.84	0.32	1.2	0.14
	金コロイド	×	1.59	0.11	0.26	0.27
Pt	塩化白金酸	○	1.96	7.9	15	0.26
	白金コロイド	×	1.69	0.23	0.42	0.32
		○	1.90	1.2	16	0.039

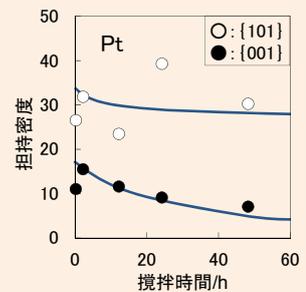
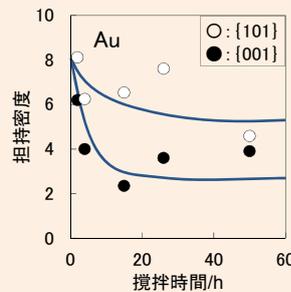
s < 1 {101} 選択的な金属析出

光析出 ... {101}: 還元反応

金属コロイド ... {101}: 吸着しやすい  
{001}: 脱離しやすい



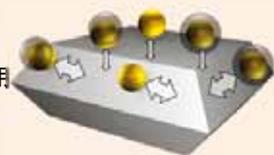
## 光析出後暗条件攪拌金属微粒子の経時変化



{001}の微粒子が大きく減少

各結晶面と金属微粒子の相互作用

結晶面選択性  
結晶面と金属微粒子の相互作用



理論計算

- {101}: 熱力学的に安定
- {001}: 高表面エネルギー

今後の展望

- ・水熱合成: 担持密度比の比較

水熱合成法

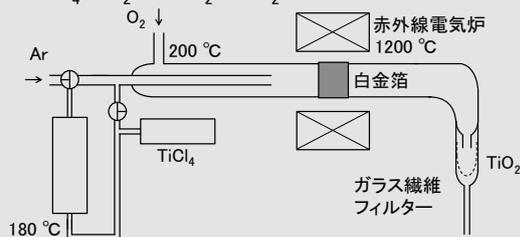
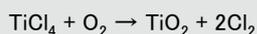
{001}を構造規制剤で安定化

- ・{001}表面状態の調査

洗浄条件による担持密度比

## ■十面体への金属微粒子析出

気相法による十面体の合成



## 金属微粒子析出

方法	光析出法		金属コロイド担持	
	溶媒	50vol% メタノール	水	
金属源	塩化金酸 (0.5wt%)	塩化白金酸 (0.5wt%)	金コロイド (2wt%) クエン酸還元	白金コロイド (2wt%) クエン酸還元
水銀灯照射 > 290 nm	○		○/×	

水銀灯照射  
or  
暗条件攪拌  
1000 rpm, 2 h

水洗浄  
凍結乾燥

SEM観察

# Modification of titania with metallic bismuth for enhancement of photocatalytic activity

(Graduate School of Environmental Science<sup>1</sup> and Institute for Catalysis<sup>2</sup>, Hokkaido University)  
 ○Shunsuke Shiba<sup>1</sup>, Mai Takashima<sup>1,2</sup>, Bunsho Ohtani<sup>1,2</sup>, Ewa Kowalska<sup>1,2</sup>

## Introduction

< Method for improving activity >  
 • Surface modification with platinum

**83** ● Low toxicity  
 ● Abundant  
 ● Relatively cheap

< Purpose of this study >

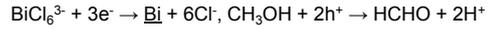
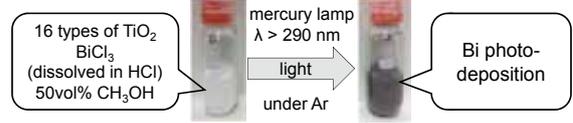
• High activity  
 • Elucidation of action mechanism

No problems for practical use

B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto and S. Sato, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 3349 (1997).

## Experimental

< Preparation of bismuth-loaded titania >



● Washing with water → Freeze drying → Grinding and recovery

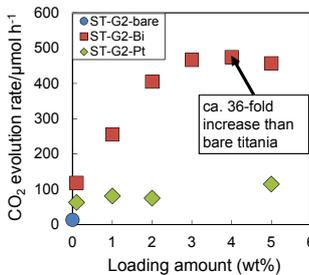
## Summary and Conclusions

- For photocatalytic activity : Bi-loaded titania > Pt-loaded titania
- For bismuth-loaded titania : Two-electron reduction of oxygen
- Photocatalytic activity depends on titania particle size and the amount of bismuth

## Results and Discussion

● Evaluation of photocatalytic activities :  $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Mercury lamp :  $\lambda > 290 \text{ nm}$ )

### ◆ Loading amount

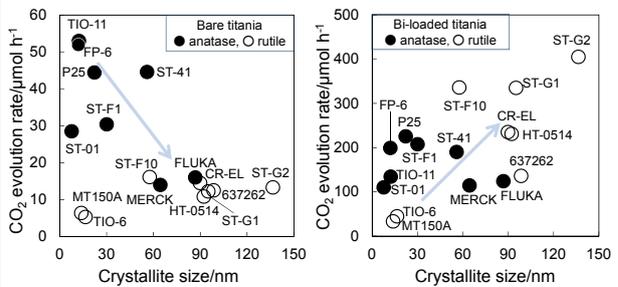


sample name	expected bismuth (wt%)	atomic absorption measurement (wt%)
ST-G2-Bi	0.1	0.10
	1	1.04
	2	2.12
	5	4.97

- Atomic absorption analysis
- Expected amount ≈ Measured amount
- Dependence on loading amount
- Optimum loading amount → ca. 4wt%

**Bi-loaded titania > Pt-loaded titania**

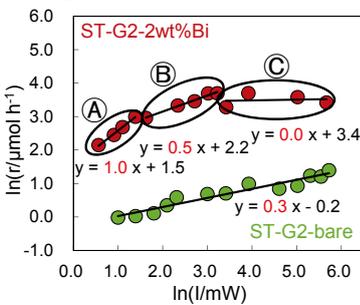
### ◆ Particle size



**Possibility of multi-electron reaction**

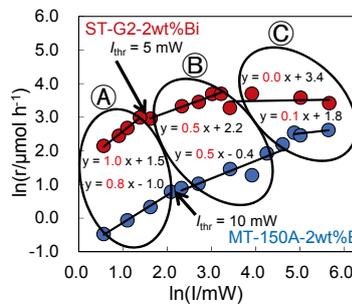
### ◆ Light-intensity dependence

(UV-LED :  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , max 320 mW)



- Changes in order bismuth : 1 → 0.5 → 0 bare : no change
- Excited electrons move to bismuth
- Longlife improvement of excited electrons

**High activity by two-electron reduction**



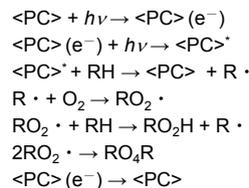
- Changes in order 1 → 0.5 → 0
- Difference of threshold 5 mW and 10 mW

$$r_i = r_h \rightarrow I_{\text{thr}} = k_5(\psi'\Phi)^{-1}$$

When  $k_5, \Phi$  are constant,  $\psi'^{-1}$  depends on particle size

**Depends on titania particle size**

### ◆ Kinetic model



<PC> : photocatalyst  
 I : light intensity  
 $\Phi$  : quantum efficiency  
 $k$  : rate constant  
 RH : reactive substrate  
 $\Psi$  : absorption efficiency (<PC>)  
 $\psi'$  : absorption efficiency (<PC> (e<sup>-</sup>))

$$r = \frac{I^2\psi\psi'\Phi^2}{I\psi'\Phi + k_5} + k_3[\text{RH}] \left[ \frac{I^2\psi\psi'\Phi^2}{k_4(I\psi'\Phi + k_5)} \right]^{0.5}$$

(i) Direct reaction of hole  
 (ii) Peroxyl radical chain reaction

Ⓐ Low light intensity →  $I\psi'\Phi \ll k_5$   
 $r_i = I^2\psi\psi'\Phi^2k_5^{-1} + k_3[\text{RH}](I^2\psi\psi'\Phi^2k_5^{-1}k_4^{-1})^{0.5}$   
 When (i) << (ii) →  $r \propto I^1$   
 > Recombination and radical chain reaction

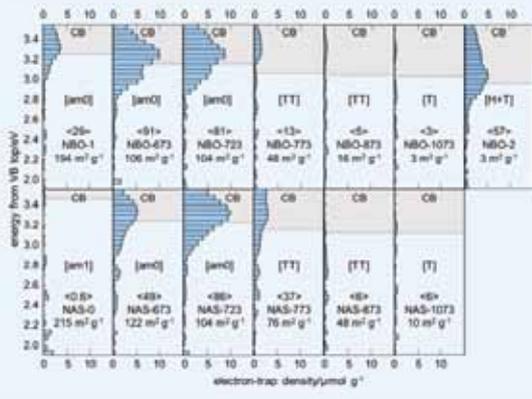
Ⓑ Medium light intensity →  $I\psi'\Phi \gg k_5$   
 $r_h = I\psi\Phi + k_3[\text{RH}](I\psi\Phi k_4^{-1})^{0.5}$   
 When (i) << (ii) →  $r \propto I^{0.5}$   
 > Two-electron reduction and radical chain reaction

Ⓒ High light intensity → No light intensity dependence  
 > Diffusion-limited access

# 酸化ニオブの光触媒活性支配因子としての電子トラップ総密度のエネルギー分布解析

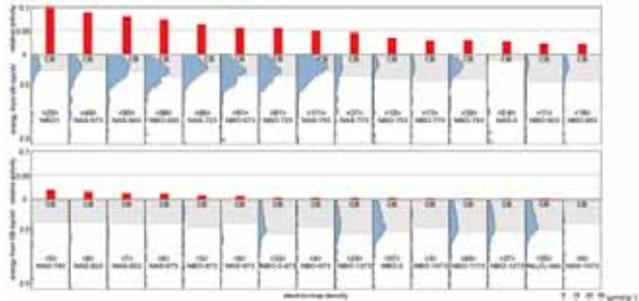
(北大院環境科学<sup>1</sup>, 北大触媒研<sup>2</sup>) ○長尾昌紀<sup>1</sup>, 新田明央<sup>1</sup>, 高島舞<sup>1,2</sup>, 大谷文章<sup>1,2</sup>

## 酸化ニオブ系粉末試料における代表的なERDT/CBBパターン

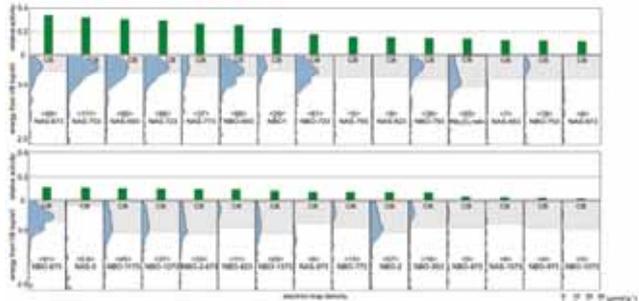


- ERDT: 酸化物半導体粉末試料の表面構造
- 電子トラップ総密度: パルクのサイズとしての比表面積
- CBB: 結晶構造などのバルクの結晶組成
- XRDパターンから同定することが困難なアモルファス相を含めて酸化ニオブ系粉末試料を区別することができる『指紋』

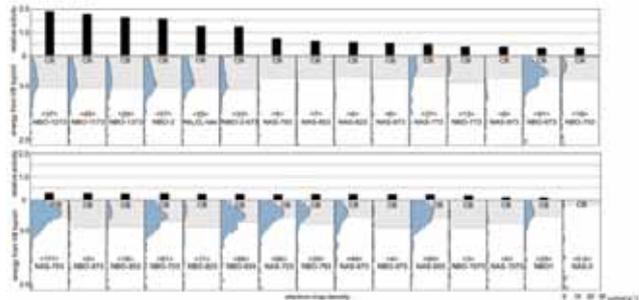
## メタノール脱水素反応活性順のERDT/CBBパターン



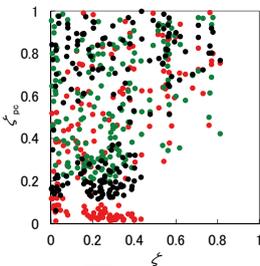
## 酢酸酸化分解反応活性順のERDT/CBBパターン



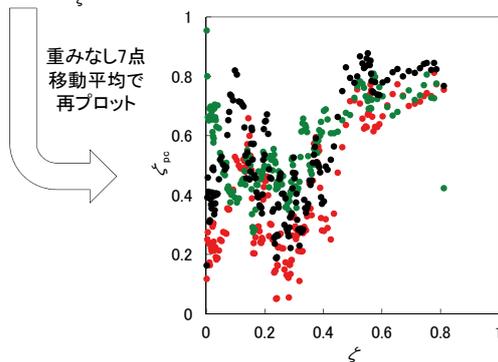
## 銀析出/酸素生成反応活性順のERDT/CBBパターン



## ERDT/CBBパターンおよび光触媒活性の一致度 $\zeta$ , $\zeta_{pc}$



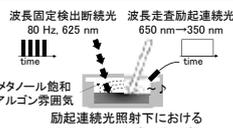
- ERDT/CBBパターンの一致度  $\zeta$
- $\zeta(a)$ : ERDTパターン的一致度
- $\zeta(b)$ : 電子トラップ総密度の一致度
- $\zeta(c)$ : CBBの一致度
- $\zeta = \zeta(a) \times (\zeta(b))^{1/2} \times (\zeta(c))^2$
- 光触媒活性の一致度  $\zeta_{pc}$
- $\zeta_{pc} = A_1 / A_2$  ( $A_1 \leq A_2$ )



- $\zeta$ が高い組み合わせで  $\zeta_{pc}$ が比較的高くなる傾向
- ERDT/CBBパターンが光触媒活性を支配する特性を反映

## 逆二重励起光音響分光法 (RDB-PAS)

光触媒などの金属酸化物粉末試料の構造特性評価法



## 酸化ニオブ(V)

### 特徴

- 酸化チタン(IV)と同様の3.2~3.4 eVのバンドギャップをもつ半導体光触媒
- 塩基性条件で溶解
- 酸化チタン(IV)と比較して低い光触媒活性

### 光触媒活性

- 物理的構造特性(バルクの構造を反映): 比表面積, 粒子径, 結晶型
- 調製条件, 後処理条件の影響

電子トラップ密度のエネルギー分布(ERDT)の解析により、酸化ニオブ系粉末試料の光触媒活性支配因子の解明

## 光触媒調製

空气中, 各種温度で焼成



- 触媒学会参照触媒JRC-NBO-1(NBO-1), JRC-NBO2(NBO-2)
- 含水ニオブ酸(添川理化学株式会社・NAS-0)
- 五酸化ニオブ(多木化学株式会社・Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-taki)

## 特性評価

- X線回折測定
- BET比表面積測定
- 光音響分光測定
- 逆二重励起光音響分光測定

## 光触媒活性評価

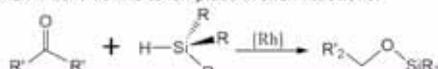
- メタノール脱水素反応(水素生成速度)
  - CH<sub>3</sub>OH → HCHO + H<sub>2</sub>
- 酢酸酸化分解反応(二酸化炭素生成速度)
  - CH<sub>3</sub>COOH + 2O<sub>2</sub> → 2CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O
- 銀析出/酸素生成反応(酸素生成速度)
  - 4Ag<sup>+</sup> + 2H<sub>2</sub>O → 4Ag + O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup>

# Theoretical Study of Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones: Chalk-Harrod vs. Modified Chalk-Harrod Mechanism

Liming Zhao,<sup>1</sup> Naoki Nakatani,<sup>2</sup> Jun-ya Hasegawa<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University  
<sup>2</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo, Japan

## Introduction

**Rhodium**-catalyzed hydrosilylation of ketones yields siloxane which is an important industrial product. From an analogy to Rh-catalyzed hydrosilylation of alkenes,<sup>[1]</sup> it has long been believed that the Rh-catalyzed hydrosilylation of carbonyl group occurs through modified Chalk-Harrod (MCH) mechanism, although there is neither experimental nor theoretical evidence. Recently, we also found that the Pt-catalyzed hydrosilylation of carbonyl group can occur via Chalk-Harrod (CH) mechanism with a bifunctional hydrosilane.<sup>[2]</sup> Thus it is worth to theoretically investigate which mechanism is taken place in such reactions.



## Method & Model

Catalyst: Ketone: Hydrosilane:

Method: Density Functional Theory (ωB97XD functional)

Basis sets:

BS I

Rh Stuttgart/Dresden (61111/22111/411)+ECP

Si C H 6-31g\*

P O Cl 6-31+g\*

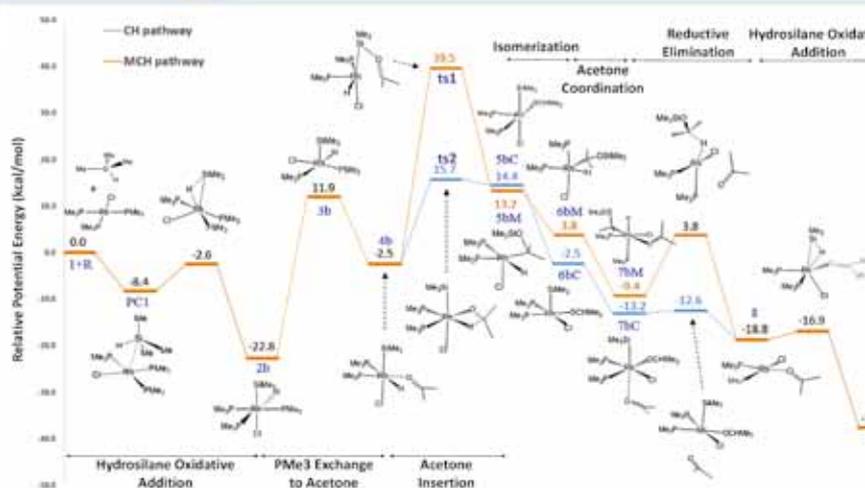
BS II

Rh Stuttgart/Dresden (61111/22111/411)+ECP+I

Si C H 6-311g\*\*

P O Cl 6-311+g\*\*

## CH mechanism & MCH mechanism

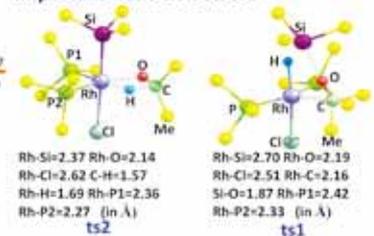


Why is complex 2b more stable than 4b?



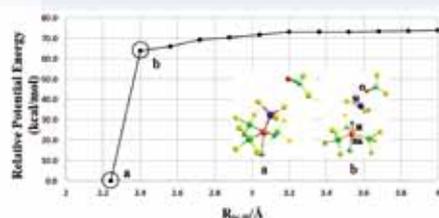
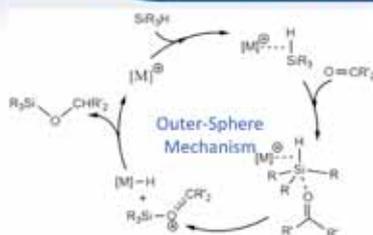
In reaction 1, the bond energy of Rh-PMe<sub>3</sub> is 52.7 kcal/mol. In reaction 2, the bond energy of Rh-Acetone is 24.5 kcal/mol. So the stronger Rh-PMe<sub>3</sub> bond is the reason why 2b is much more stable than 4b.

Important transition states



- Rate-determining steps for the CH pathway and the MCH pathway are both of an acetone insertion process, with energy barriers  $E_a=38.5$  kcal/mol and  $E_a=62.3$  kcal/mol, respectively.
- Due to the large energy barrier in the MCH mechanism, the CH mechanism is more favorable
- The reason for the larger activation energy in the MCH mechanism can be explained by the fact that an  $sp^3$  orbital of silicon and an  $sp^2$  orbital of oxygen must change their direction toward each other, while in the CH mechanism only an  $sp^2$  orbital of  $\alpha$ -carbon must change orbital direction to H.

## Outer-Sphere Mechanism



- No transition structure was found, for which the energy monotonically increases as the Si-H distance increases.
- The energy difference between structures a and b was computed to be 63.9 kcal/mol.
- Even though the intermediate exists the Outer-Sphere mechanism can be clearly ruled out.

## Conclusion

- The rate-determining steps in the CH and the MCH mechanisms are both acetone insertion reaction.
- There is no stable intermediate in the outer-sphere mechanism leading to the mechanism be ruled out.
- The CH mechanism is favorable in the Rh-catalyzed hydrosilylation of ketones.

## References

- [1] S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto and S. Matsuzaki, *Organometallics* **2002**, *21*, 3788-3802.
- [2] N. Nakatani, J. Hasegawa, Y. Sunada, and H. Nagashima, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19344-19356.

# First-Principles Simulations of Catalytic Reactions at the Water/CeO<sub>2</sub>(111) Interface: Role of the Acid-Base Sites

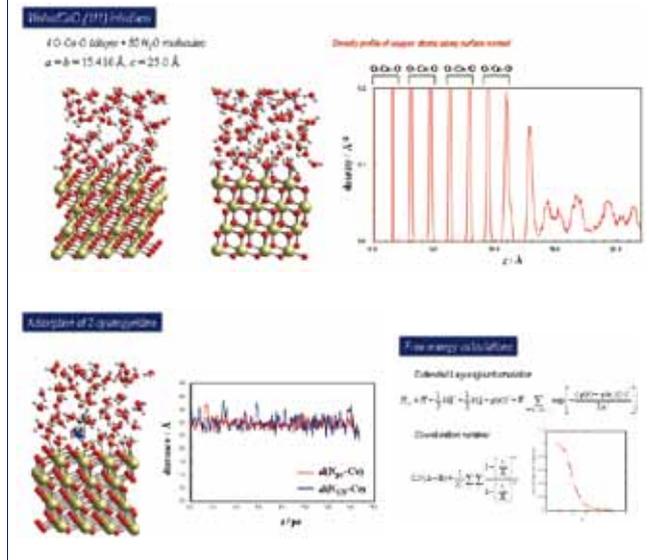
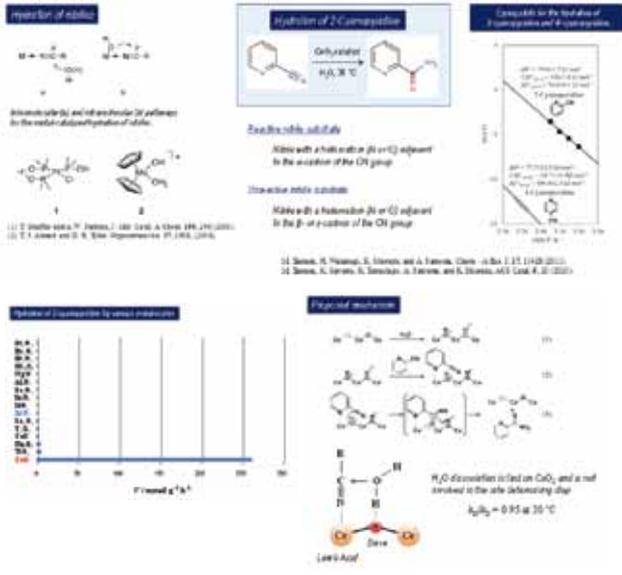
Akira Nakayama<sup>1\*</sup>, Masazumi Tamura<sup>2</sup>, Ken-ichi Shimizu<sup>1</sup>, and Jun-ya Hasegawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

\*e-mail: nakayama@cat.hokudai.ac.jp

## Design of heterogeneous catalyst that is comparable to homogeneous catalyst



**The work**

First-principles molecular dynamics simulations for the water/CeO<sub>2</sub>(111) interface

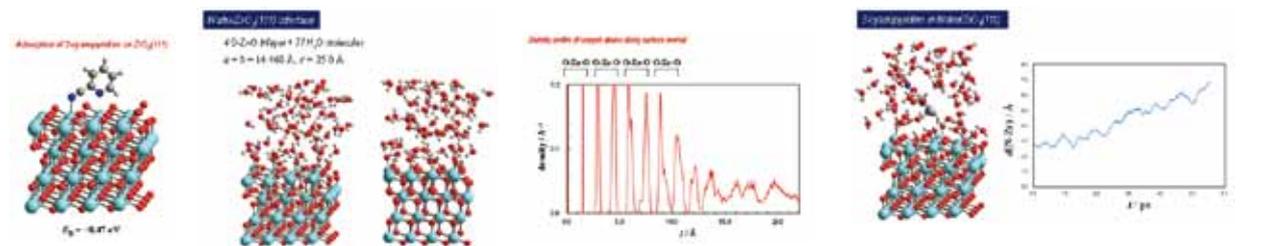
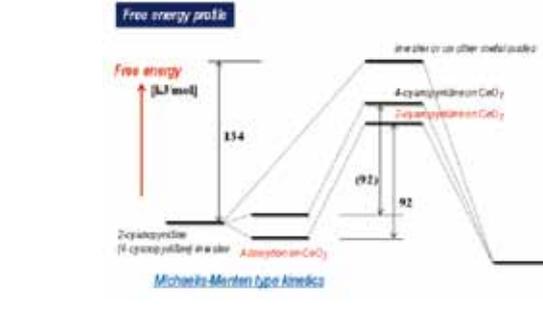
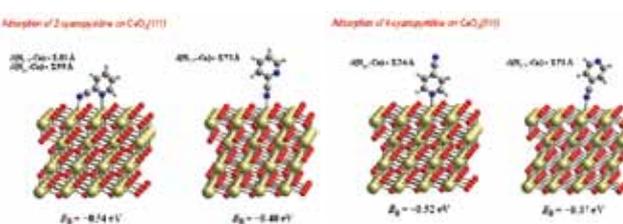
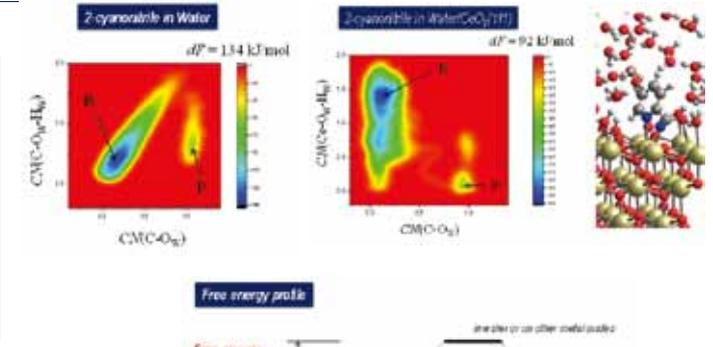
- Acid-base character of the interface
- Structural and dynamical properties of water molecules at the interface
- Substrate-specific adsorption of nitroses (2-cyanopyridine)
- Hydration of nitroses by water on CeO<sub>2</sub>(111) (free energy calculations)

**Computational Details**

- DFT+U (PBE functional, U = 7.6 eV)
- GPW approach (G2VP-MOLOPT, Energy cutoff of 400 Ry)
- NVT ensemble (T = 300 K)
- Metadynamics approach for FES

**CeO<sub>2</sub>(111) Surface**

- 2(4 × 4) and 4 O-Ce/O H-layers
- slab: a = 5.450 Å, exp. a = 5.411 Å



# Theoretical Study on Asymmetric Hydrosilylation of Styrene with Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)



M. Ratanasak<sup>1</sup>, M. Sugino<sup>2</sup>, and J. Hasegawa<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, Kita 21, Nishi 10, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan.

<sup>2</sup>Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyō-ku, Kyoto 615-8510, Japan  
\*e-mail: hasegawa@cat.hokudai.ac.jp

## Introduction

### New polymer-based chiral ligands: Polyquinoxaline-Based Helically Chiral Phosphine

One of advantages of the single-handed helical poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (PQXs) which have been reported that it could be reused eight times without adding a palladium source with constantly high enantioselectivities (97-98%ee) [1].

In this work, we have calculated the ECD spectra of the right-handed polymer ligand (P) and the left-handed polymer ligand (M) helices 21 mers PQXs bearing (R)-2-butoxymethyl chiral side chains using simplified Tamm-Dancoff approximation approach [2] compared with experiment [3].

Understanding on the interactions taking place in the active catalyst system provides valuable information to improve new catalyst modifications, therefore, we create the active site of PQXs bearing chiral (R)-2-butoxymethyl ligand for the enantioselective the palladium-catalyzed asymmetric hydrosilylation of styrene reaction. Then, we investigated the two mechanisms (Fig. 1) on active site by DFT calculations. Moreover, the helix stabilities were studied.

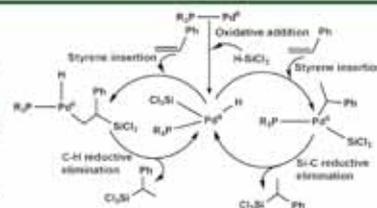


Fig. 1 Proposed Chalk-Harrod (right) and Modified Chalk-Harrod (left) mechanisms for the palladium catalyzed asymmetric hydrosilylation of styrene.

## Computational Details

### ECD spectrum of 21-PQXs bearing chiral (R)-2-butoxy side chains

Ground-state calculations: DFTB implementation in Gaussian09 program

Excited state calculations: sTDA program

• ωB97X-D3 level with the 6-31G(d,p) basis set.

• SCRFF implicit solvation model using CHCl<sub>3</sub> solvent.

Gaussian distribution function:

$$\Delta\epsilon(\sigma) = \frac{1}{2.296 \times 10^{-19}} \frac{1}{\Delta\sigma\sqrt{\pi}} \sum_i \sigma_i R_i \left[ \frac{\sigma - \sigma_i}{\Delta\sigma} \right]^2$$

where  $\sigma$  is the wavenumber (in cm<sup>-1</sup>),  $\Delta\sigma$  is half of the width of the band at 1/2 peak-height,  $\sigma_i$  and  $R_i$  the excitation wavenumber and rotatory strength for transition  $i$ , respectively.

## Results and Discussion

### 1) Theoretical ECD Calculations

Table 1 The excitation energies ( $E_{ij}$ ) in nm and eV, oscillator strengths ( $f_{ij}$ ) and rotational strengths in velocity formalism ( $R_{ij}$ ) for the five lowest states of P and M helices.

State	P-helix			M-helix		
	$E_{ij}$	$f_{ij}$	$R_{ij}$	$E_{ij}$	$f_{ij}$	$R_{ij}$
1	397.1, 3.12	0.008	73.368	398.3, 3.11	0.009	-102.428
2	397.0, 3.12	0.011	-22.609	398.2, 3.11	0.010	49.835
3	392.4, 3.16	0.004	107.165	386.1, 3.21	0.004	-60.266
4	391.0, 3.17	0.011	129.515	386.1, 3.21	0.003	-49.846
5	390.3, 3.18	0.019	22.206	385.3, 3.22	0.011	-185.007

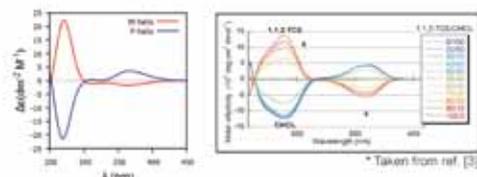


Fig. 2 Comparison of calculated ECD spectra (left) of 21 PQX monomers bearing (R)-2-butoxymethyl side chains with experimental CD spectra\* (right).

### 2) Mechanistic Study: Absence Chiral Ligands (Chalk-Harrod & Modified Chalk-Harrod Mechanisms)

### 2) Mechanistic Study: Absence Chiral Ligands (Chalk-Harrod & Modified Chalk-Harrod Mechanisms)

The first step is the HSiCl<sub>3</sub> oxidative addition to the Pd<sup>0</sup>-Ph<sub>3</sub>P catalyst. We found that Pd<sup>0</sup> are unstable. The silyl and the hydride ligands are directly bonded to the Pd<sup>0</sup> center and attempt to the formation of silyl(hydrido) complexes.



Fig. 3 Gibbs free energy profile of Chalk-Harrod (CH) and Modified Chalk-Harrod (MCH) mechanisms for the Pd-catalyzed hydrosilylation of styrene reaction.

### 3) Mechanistic Study: Presence R/S Chiral Ligands

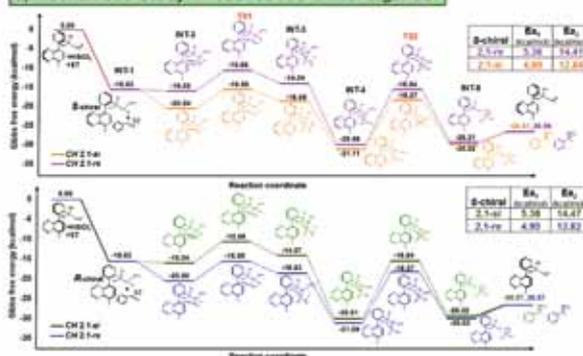


Fig. 4 Gibbs free energy profile of Chalk-Harrod mechanism for the Pd-catalyzed with S-chiral ligand (above) and R-chiral ligand (below) in hydrosilylation of styrene.

### 4) Helix Stability

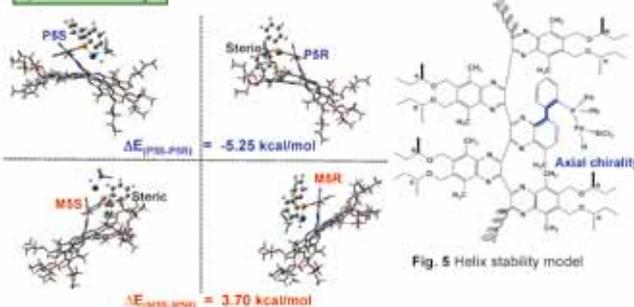


Fig. 5 Helix stability model

From fully DFT optimizations results indicated that P helix with S chiral ligand more stable than P helix with R chiral ligand catalyst. While, M helix with R chiral ligand more stable than M helix with S chiral ligand catalyst which good agreement with experimental results [4].

## Conclusions

- Computational results were able to reproduce the experimental CD spectra
- This reaction proceeds through the Chalk-Harrod mechanism.
- The most favorable pathway of S chiral ligand leading to S product while R chiral ligand leading to R product.
- Helix stability test of our results in line with the experiment finding results

## References

- [1] T. Ohmura, T. Awano, M. Sugino, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 13191.
- [2] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 244104
- [3] T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugino, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4914.
- [4] T. Yamamoto and M. Sugino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 539.

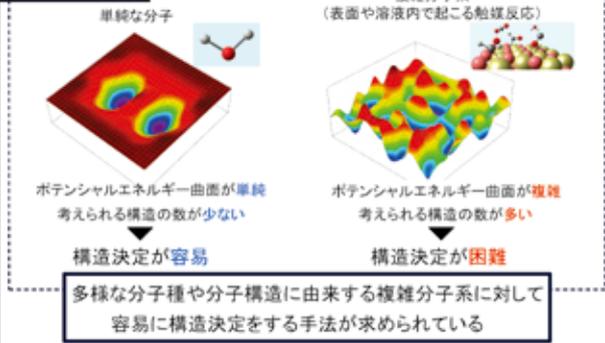
## Acknowledgement

This work was supported by funding from KAKENHI Grant Number 15H05805.

# 物性値に拘束条件を課した構造最適化手法の開発

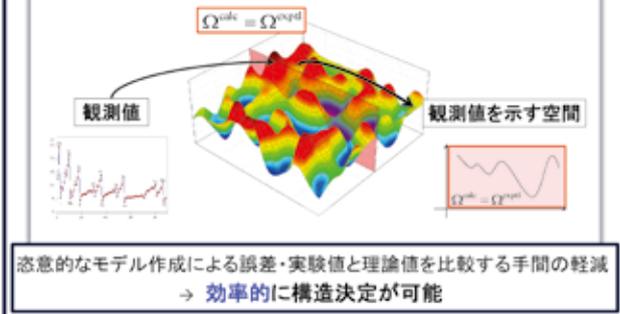
(<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大触媒研) ○原田 伊織<sup>1</sup> 中山 哲<sup>2</sup> 長谷川 淳也<sup>2</sup>

## 研究背景



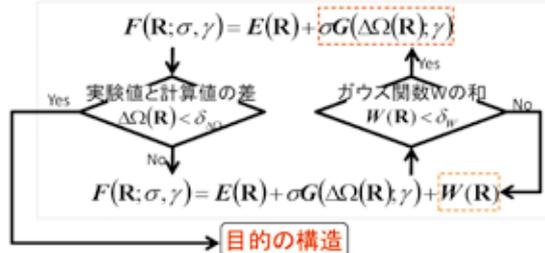
## 目的

物性値を拘束条件とした構造最適化計算



## 方法1

以下の目的関数Fに対して構造最適化計算を行う。



ポテンシャルエネルギーに拘束を課す関数 **ペナルティー関数: G**

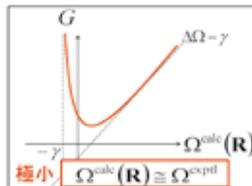
$$G(\Delta\Omega(\mathbf{R}); \gamma) = \frac{\Delta\Omega(\mathbf{R})^2}{\Delta\Omega(\mathbf{R}) + \gamma}$$

$\gamma$ : 平滑化パラメーター

$$\Delta\Omega(\mathbf{R}) = |\Omega^{\text{calc}}(\mathbf{R}) - \Omega^{\text{expt}}|$$

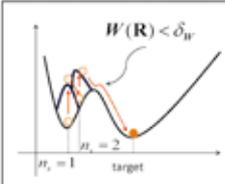
$\Omega^{\text{calc}}$ : 計算による物性値

$\Omega^{\text{expt}}$ : 実験による(既知)物性値



B. G. Levine, J. D. Coe, and T. J. Martinez, J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 405-413

既に求めた極値から抜け出すための関数 **ガウス関数: W**



$$W = h \cdot \sum_{n_i} \prod_{i < j} \exp\left(-\frac{(r_{ij} - r_{ij}^{n_i})^2}{2\delta^2}\right)$$

$h$ : 高さに対するパラメーター  
 $\delta$ : 幅に対するパラメーター  
 $n_i$ : 既に求めた極小点のインデックス

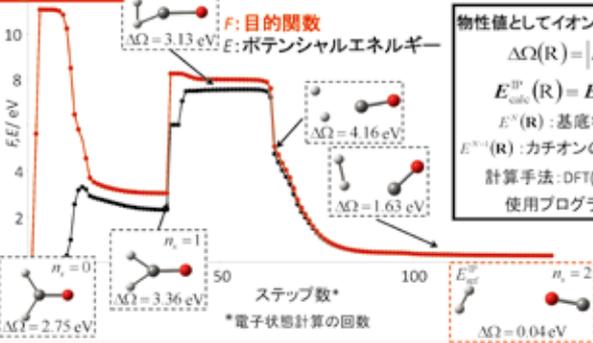
$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

$r_{ij}$ : 原子  $i$ - $j$  間の距離  $x, y, z$ : 構造座標

目的関数を局所的に大きくすることで、安定構造を再探索させる。

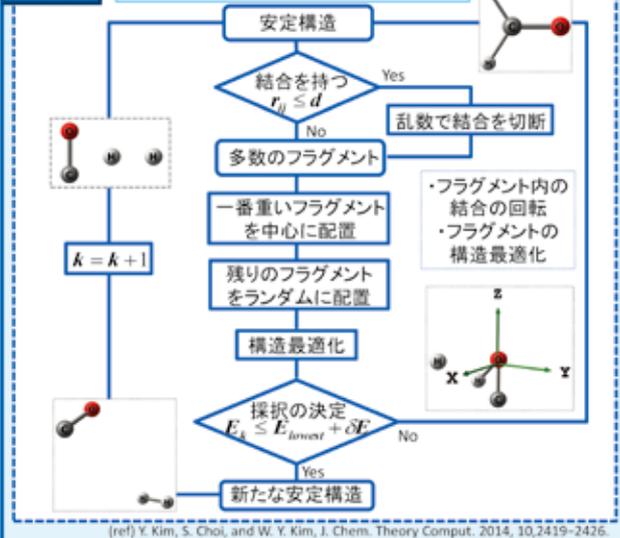
A. Laio and M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci. 2002, 99, 12562-12566.

## H<sub>2</sub>COへ適用



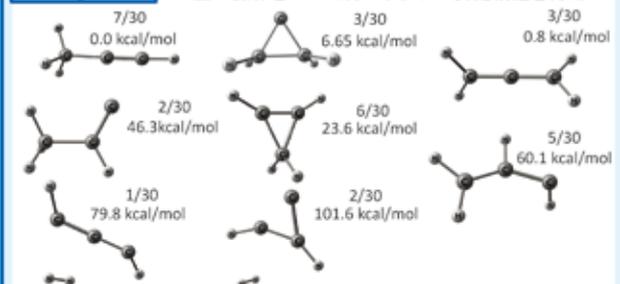
## 方法2

$$F(\mathbf{R}; \sigma, \gamma) = E(\mathbf{R}) + \sigma G(\Delta\Omega(\mathbf{R}); \gamma)$$



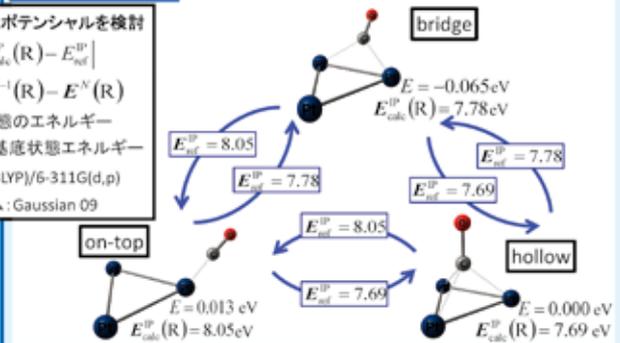
## HCCCH<sub>3</sub>へ適用

上記の操作をk=30で行い、以下の安定構造を得た



## 吸着モデルへ適用

初期構造によらず、指定した物性値を持つ構造を決定



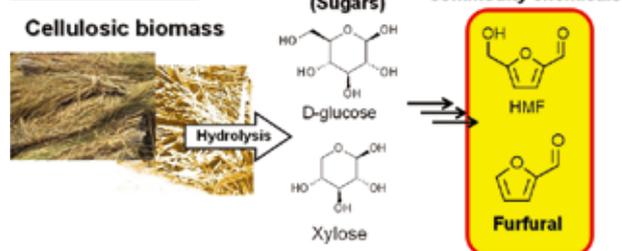


# Efficient Production of Furfural from Xylose in Water over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Kiyotaka NAKAJIMA, Navneet Kumar GUPTA, Atsushi FUKUOKA

<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University, <sup>2</sup>Japan Science & Technology (JST) Agency, ALCA, Kita 21 Nishi 10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan, Tel&Fax: +81-11-706-9136, e-mail: nakajima@cat.hokudai.ac.jp

## 1. Introduction



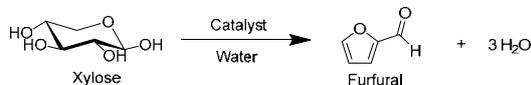
- Acid-catalyzed conversion of cellulose and its constituents, glucose and xylose, results in the formation of useful furans, HMF and furfural.
- Various useful chemicals can be produced from furfural, such as THF, 1,4-butanediol, succinic acid, and some polymers (polybutylene succinate).

### Research objective

One-pot production of furfural from xylose aqueous solution over easily separable and highly active solid acid catalyst, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 2. Results and Discussion

### 2.1 One-pot synthesis of furfural from xylose using Lewis and Brønsted acid catalysts<sup>a</sup>



Catalyst	Solvent	Acidity/mmol g <sup>-1</sup>		Conv. (%)	Sel. (%)
		LAS <sup>a</sup>	BAS <sup>b</sup>		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O	0.03	0.14	93	48
HCl	H <sub>2</sub> O	-	9.90	31	39
Na <sup>+</sup> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	0.03	-	89	45
Sc(OTf) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	2.00	-	95	18
Sc(OTf) <sub>3</sub>	HCl aq. <sup>d</sup>	2.00	-	79	38
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HCl aq. <sup>d</sup>	0.03	0.14	92	46

<sup>a</sup>Reaction conditions: 75 mg xylose (0.5 mmol); 5 mL water; T = 393 K. <sup>b</sup>Catalyst weight, 20 mg. <sup>c</sup>Catalyst weight, 100 mg. <sup>d</sup>All reactions were performed at 383-413 K.

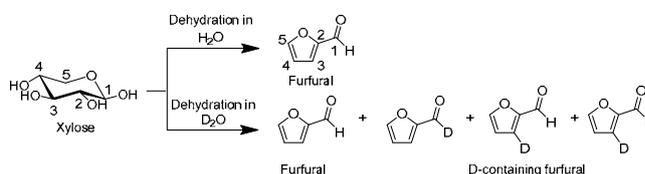
### 2.2 Kinetic parameters of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and reference catalysts for the conversion of xylose to furfural<sup>a</sup>

Catalyst	Rate for furfural formation <sup>a</sup>	Ea <sup>d</sup>
	/mmol g-cat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	/kJ mol <sup>-1</sup>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.10 <sup>b</sup>	83
Sc(OTf) <sub>3</sub>	0.54 <sup>c</sup>	107
HCl	0.18 <sup>c</sup>	131

<sup>a</sup>Reaction conditions: 75 mg xylose (0.5 mmol); 5 mL water; T = 393 K. <sup>b</sup>Catalyst weight, 20 mg. <sup>c</sup>Catalyst weight, 100 mg. <sup>d</sup>All reactions were performed at 383-413 K.

- The small activation energy for xylose conversion to furfural over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> clearly indicates that the NbO<sub>4</sub> tetrahedra in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promote furfural formation more preferably than these homogenous Brønsted and Lewis acid catalysts at 383-413 K, while Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has only a small amount of Lewis acid sites.

### 2.3 Catalytic activities of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Sc(OTf)<sub>3</sub> for the formation of furfural from xylose in D<sub>2</sub>O.<sup>a</sup>

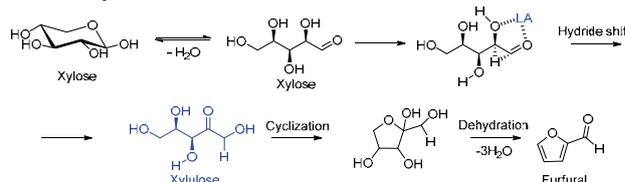


Substrate	Catalyst	Conv. (%)	Sel. (%)	D content (%)	
				C <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>
Xylose	-	-	-	ND <sup>b</sup>	ND <sup>b</sup>
Furfural	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	ND <sup>b</sup>	ND <sup>b</sup>
Furfural	Sc(OTf) <sub>3</sub>	-	-	ND <sup>b</sup>	ND <sup>b</sup>
Xylose	Sc(OTf) <sub>3</sub>	95	17	ND <sup>b</sup>	ND <sup>b</sup>
<b>Xylose</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>92</b>	<b>45</b>	<b>28</b>	<b>53</b>

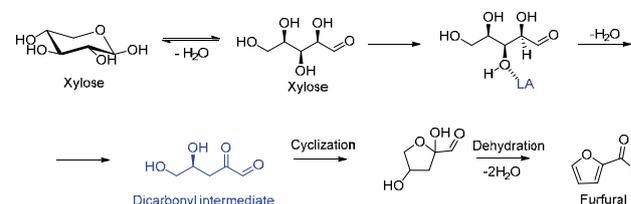
<sup>a</sup>Reaction conditions: 75 mg xylose (0.5 mmol); 5 mL D<sub>2</sub>O; 100 mg catalyst (S/C=0.75); T = 393 K; t = 3 h. <sup>b</sup>ND: not detected.

### 2.4 Proposed reaction pathways for the formation of furfural from xylose

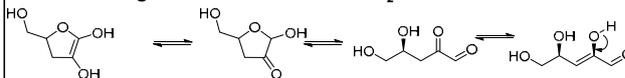
#### A: Sc(OTf)<sub>3</sub> catalyzed dehydration (isomerization and dehydration)



#### B: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyzed dehydration (stepwise dehydration)



#### H-D exchange between reactant and D<sub>2</sub>O



### 2.5 Dehydration of xylose to furfural in biphasic systems using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sup>a</sup>

Solvent	Conv. (%)	Selectivity (%)		
		Organic phase	Water phase	Total
Water	93	-	48	48
<b>Water + Toluene</b>	<b>&gt;99</b>	<b>63</b>	<b>9</b>	<b>72</b>
Water + Xylene	97	56	11	65
Water + Toluene	89 <sup>b</sup>	65	9	74
Water + Toluene	75 <sup>c</sup>	55	8	63
Water + THF	>99		44	44

<sup>a</sup>Reaction conditions: 75 mg xylose (0.5 mmol); 2 mL water and 3 mL organic solvent; 100 mg catalyst (S/C = 0.75); T = 393 K; t = 3 h. <sup>b</sup>1 mmol (S/C = 1.5) and <sup>c</sup>2 mmol (S/C = 3.0) of xylose correspond to 7.5 and 15 wt% in the aqueous phase, respectively.

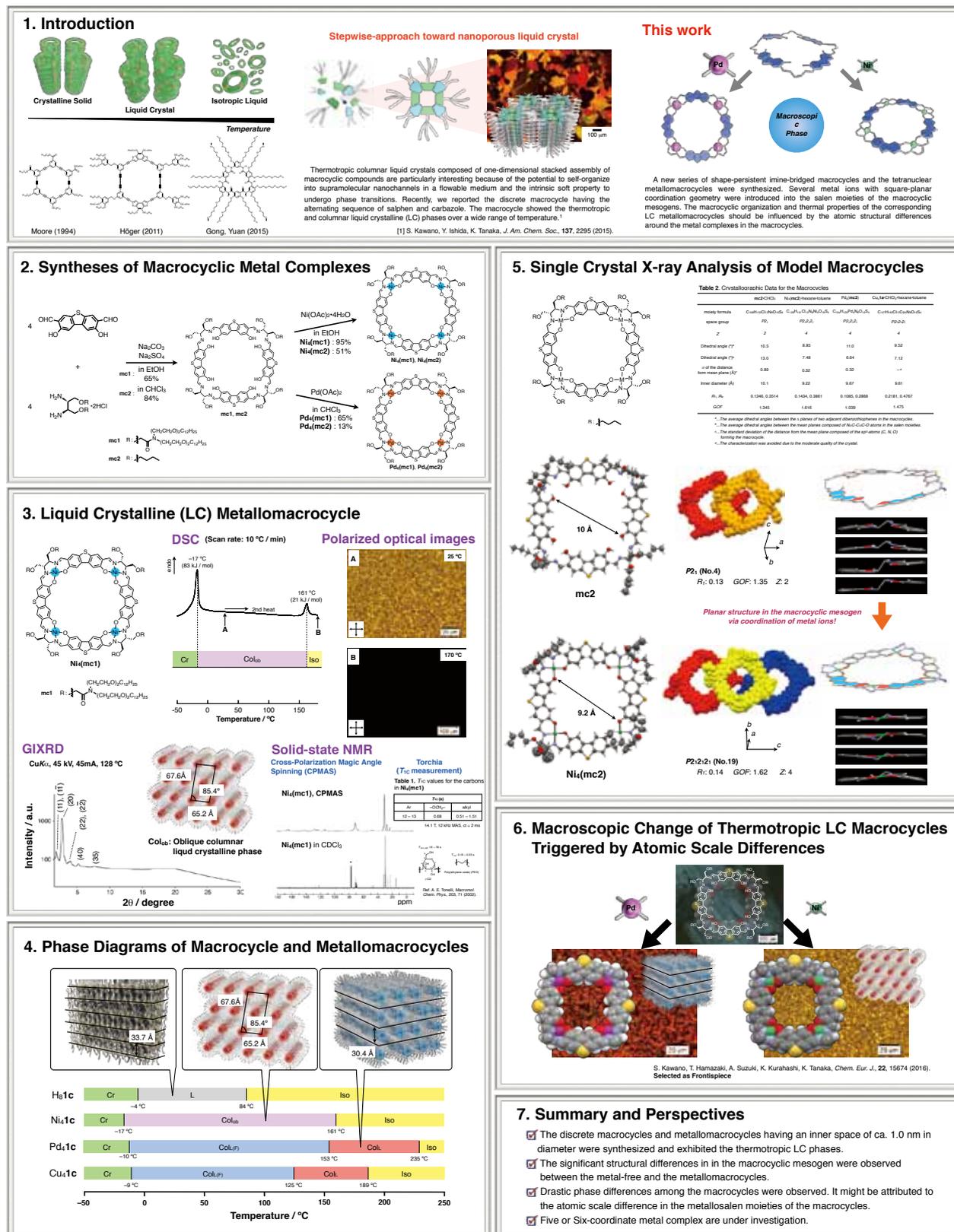
## 3. Conclusions

Lewis acid sites on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are crucial for the selective conversion of xylose to furfural through a step-wise dehydration mechanism.

# Drastic Phase Behavior of Liquid Crystalline Macrocylic Compound Induced by Metal Complexation

Shin-ichiro Kawano, Takashi Hamazaki, Atsushi Suzuki, Kentaro Tanaka

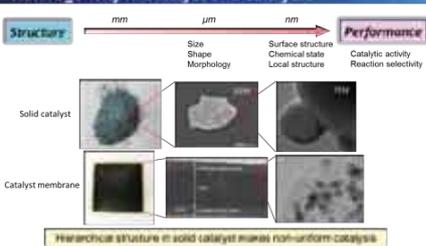
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University  
kawano.shinichiro@b.mbox.nagoya-u.ac.jp



# In situ 空間分解XAFSによる固体触媒の化学状態イメージング

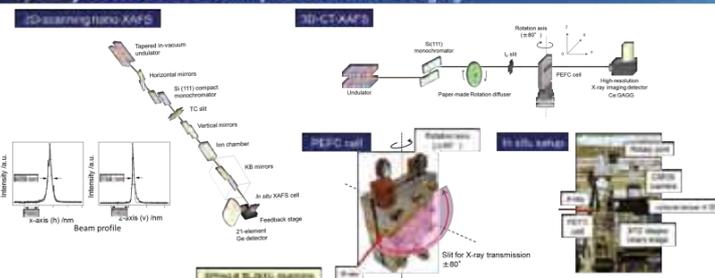
松井公彦<sup>1</sup>, 石黒志<sup>2</sup>, 關澤央雄<sup>3</sup>, 宇留寛康<sup>1,4</sup>, 唯兼津木<sup>1,1</sup> (名古屋大学<sup>1</sup>, 理研/SPring-8<sup>2</sup>, 電気通信大学<sup>3</sup>, JASRI/SPring-8)

## Heterogeneity in catalyst and catalysis



In situ spatially-resolved characterization is needed to know the localized catalytic active or degraded area in material.

## Spatially-resolved XAFS techniques for chemical imaging

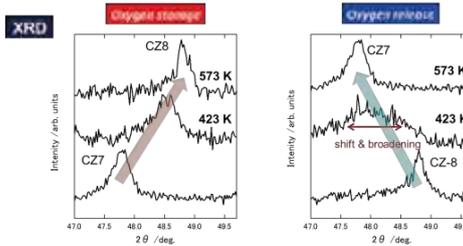
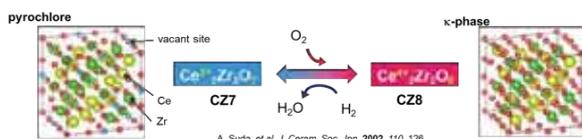


## 2D visualization of Ce valence states in single catalyst particles (1,2)

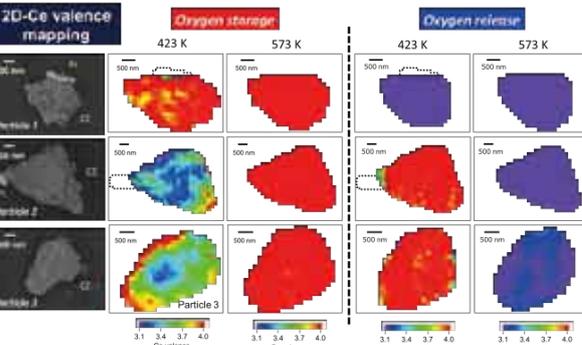
### Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solid solution (CZx)

Stoichiometric oxygen storage/release reactions between Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> controls the oxygen contents in the reaction

The attachment of Pt catalyst strongly affects to the oxygen diffusion

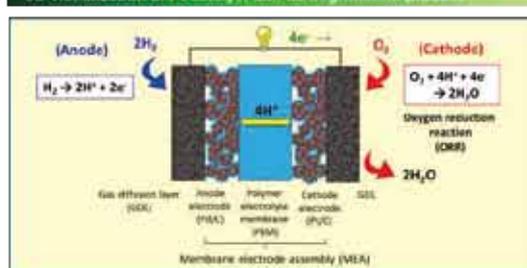


At 423 K, the shift and broadening of (440) diffraction peak were observed. ⇒ The oxygen storage/release partially proceeded.



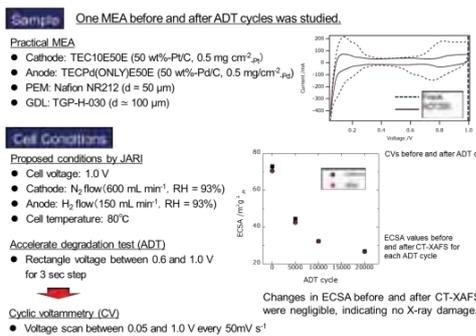
2D-nano-XAFS technique successfully visualized the non-uniform reaction mode and active part in single catalyst particles.

## 3D visualization of Pt catalyst and its degradation process

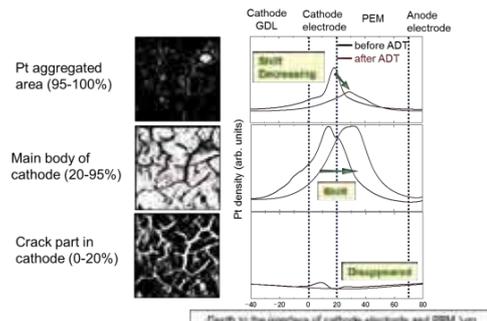
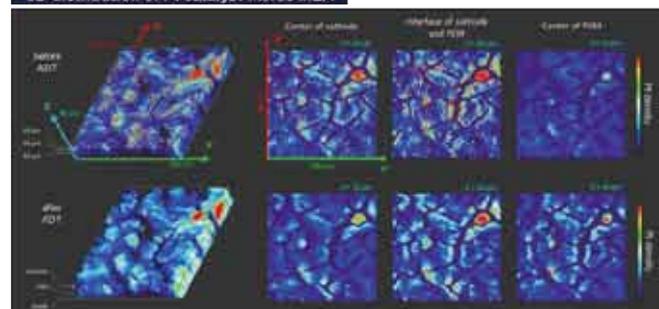


Major challenges in PEFC applications  
 (1) Improvement of ORR performance  
 (2) Durability of cathode electrode

In situ spatially-resolved characterization  
 To know the catalytic active and degraded parts under real PEFC operating conditions.



## 3D-distribution of Pt catalyst inside MEA



Heterogeneous distribution of the Pt catalyst was typical for MEA and there were several domain structures in the cathode catalyst layer.  
 Pt distribution was relatively broadened after the ADT cycles, suggesting the Pt migration and aggregation during degradation.

(1) H. Matsui, N. Ishiguro, K. Enomoto, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 12022-12025.  
 (2) H. Matsui and M. Tada, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 2016, 11, 307-314.

# 分子運動を有する有機結晶を半導体層に用いたトランジスタ

○横倉聖也<sup>1</sup>、高橋幸裕<sup>2</sup>、長谷川裕之<sup>3</sup>、原田潤<sup>2</sup>、稲辺保<sup>2</sup>、松下未知雄<sup>1</sup>、阿波賀邦夫<sup>1,4</sup>  
<sup>1</sup>名大院・理、<sup>2</sup>北大院・理、<sup>3</sup>情報通信研究機構、<sup>4</sup>名大物国研

## INTRODUCTION

### Organic electronics

devices using organic semiconductor

ex) organic field effect transistor, organic light emitting diode, organic solar cell and etc.

Advantages: flexible, large area, low cost and etc.

Flexible display

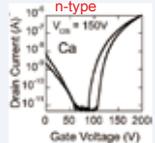
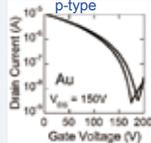
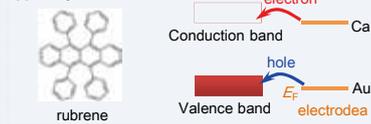


Sony Co., Ltd.

### Organic field effect transistors (OFETs)

Device characteristics of OFETs depend on the relationship between the band structure of the semiconductor and the Fermi level of electrodes.

p-type organic material



Takenobu et al., Appl. Phys. Lett. 2007, 90 (1), 013507.

The device property is considered to be also switched by the electronic structure change of the semiconductor material accompanied by the phase transition.

### Material

Charge-transfer complex anthracene-TCNQ



AN: reorientational disorder at room temperature

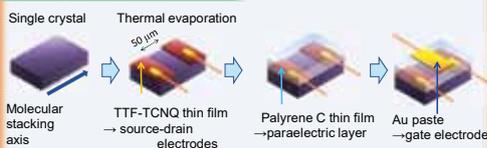
Change of relative orientation between each molecule → Change of electronic structure

Structural phase transitions occur by decreasing temperature, which are related to order-disorder behavior.

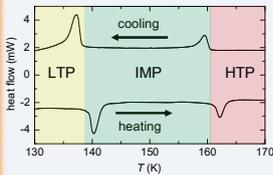
In this study, we investigated the transfer characteristics of the FET utilizing a charge-transfer complex which shows two step structural phase transitions by decreasing temperature.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Device fabrication



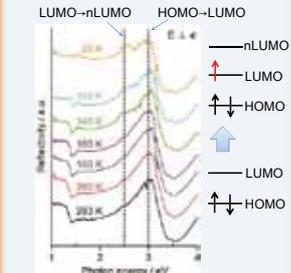
### DSC measurement



Two-step structural phase transitions at 139 and 160 K

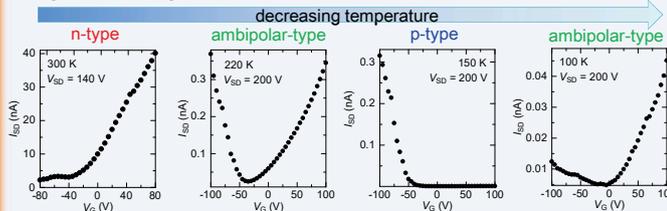
### UV/Vis spectra

intramolecular transition of TCNQ (L stack)



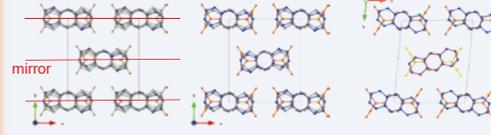
Increase of ionic sites at LTP

### Temperature dependence of transfer characteristics



### XRD analysis

HTP (300 K): C2/m, IMP (155 K): P2<sub>1</sub>/a, LTP (100 K): P-1



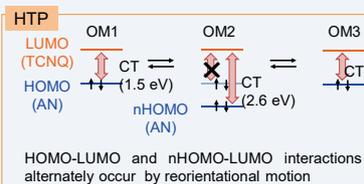
AN: disorder of 3 orientations, AN: disorder of 2 orientations, AN: no disorder



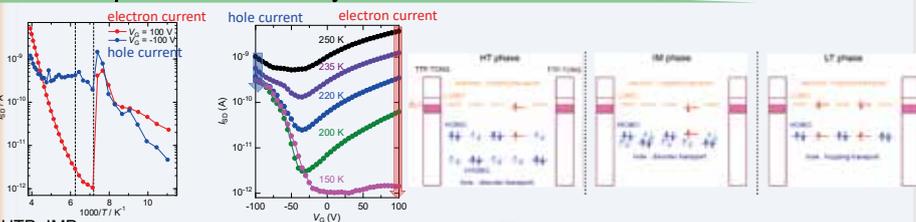
The number of the orientations of AN was decreased at low temperature

Overlap integral (10 <sup>-3</sup> )	OM: overlapping mode						
	OM1,3	OM2	OM4	OM5	OM6	OM7	
HOMO-LUMO	3.5	0	5.7	0.9	8.3	8.7	

nHOMO-LUMO: 14.3



### Relationship between molecular dynamics and transfer characteristics



HTP~IMP

electron current: thermally activated behavior → effect of the trap sites  
 hole current: temperature independent → disorder of transport orbitals

The dominant carriers are converted to holes from electrons. (n-type → ambipolar-type → p-type)

LTP

The large increase of  $I_{SD}$  at the transition temperature. → increase of ionic sites, overlap integral and 1-D fluctuation

Slight hole transport is permitted, because the orbital of the ionic pair changes the trap into a molecular orbital for hole transport

## SUMMARY

A FET was fabricated using an AN-TCNQ single crystal, which underwent two phase transitions related to in-plane reorientational motion. The transfer characteristics drastically changed when decreasing the temperature from room temperature to 90 K: n-type → ambipolar-type → p-type → ambipolar-type. The drastic changes can be explained by molecular dynamics and charge fluctuation around the two structural phase transitions.

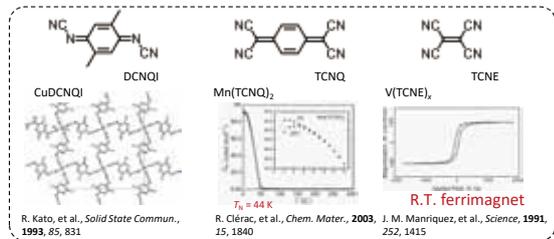
This work showed that molecular dynamics in crystals can induce drastic changes in device properties. This work also showed that transport characteristics of FET can be used to study the change of molecular overlap and electronic structure.

Introduction: Electron Accepting Ligands

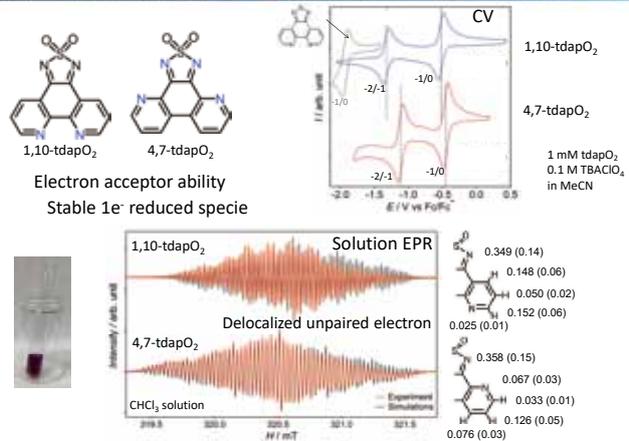
Electron acceptor molecules  
 Limited molecular skeleton  
 Excellent combination  
 with paramagnetic metal ions

Spin (acceptor ability)  
 Coordination site  
 Desired building block  
 for molecule magnets

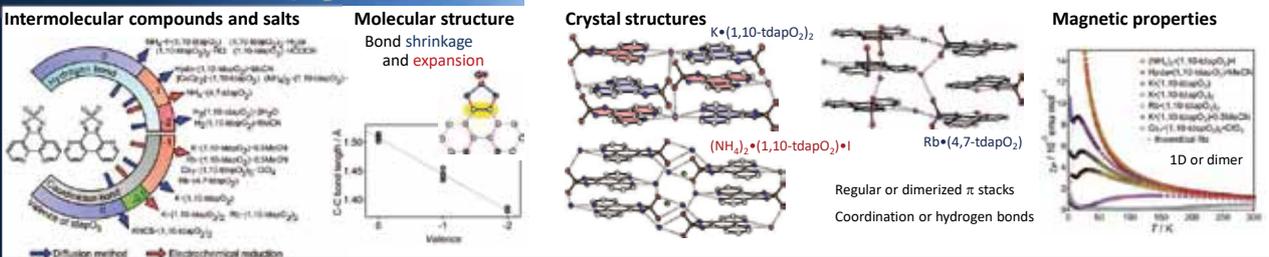
R<sup>•-</sup>: Radical anion ligand



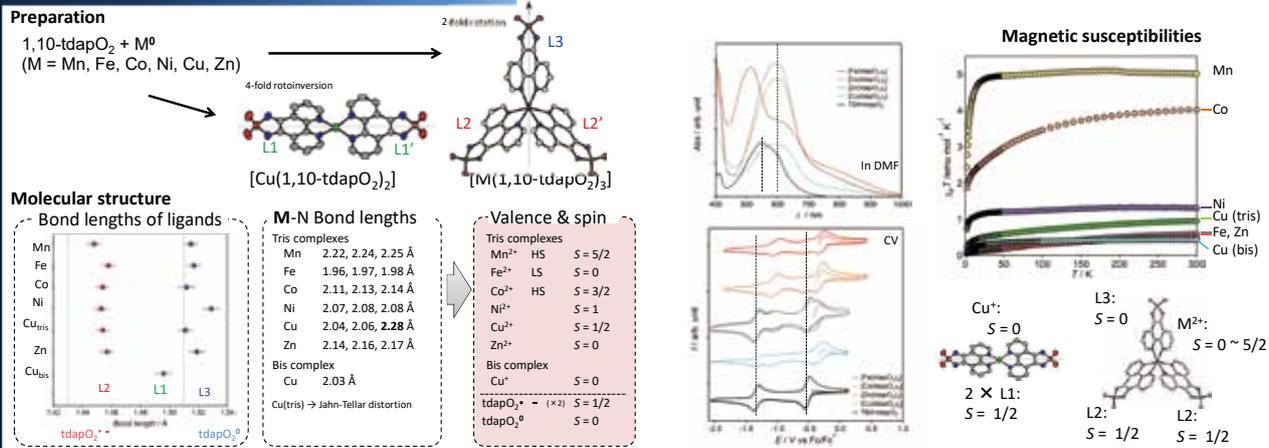
Electron Accepting Ability of Thiadiazole Dioxide Compounds



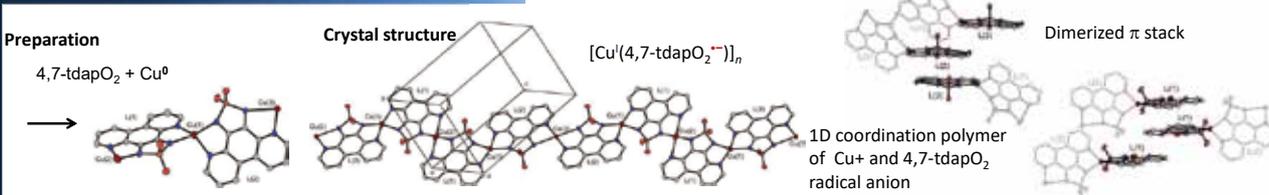
Radical Anion Salts of tdpO<sub>2</sub>



Transition Metal Complexes of 1,10-tdapO<sub>2</sub>



Transition Metal Complex of 4,7-tdapO<sub>2</sub>



Summary

- Preparation of an electron acceptor ligands
- Transition metal complexes
- Two reversible reduction ability.  
High stability in ambient condition
- Bis and tris complexes of 1,10-tdapO<sub>2</sub> radical anion for Cu<sup>+</sup> and Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>  
Coordination polymer of 4,7-tdapO<sub>2</sub> radical anion for Cu<sup>+</sup>.

Acknowledge

This work was supported by JSPS Core-to-Core Program, A. Advanced Research Networks.

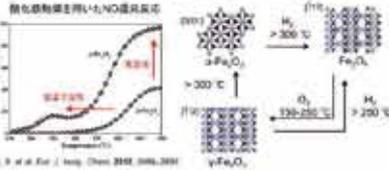
# 顕微XAFS法による異方的酸化鉄結晶の酸素吸蔵・放出・相転移過程の可視化

○鈴木雅也<sup>1</sup>, 松井公佑<sup>1</sup>, 石黒志<sup>1</sup>, 関澤央輝<sup>1</sup>, 宇留賀羽哉<sup>1</sup>, 唯美津木<sup>1,2</sup>, 名古屋大<sup>1</sup>, 理研/SPring-8<sup>3</sup>, JASRI/SPring-8<sup>4</sup>, 電通大<sup>5</sup>

## Introduction

### 酸化鉄触媒

- ・安価で豊富な元素で構成される
- ・反応系の酸素量を調節する酸化還元触媒として期待 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 間の酸素組成変化に基づく触媒能)
- ・結晶相によって反応活性が異なる
- 酸化鉄自身のレドックスが相転移メカニズムと関連



### 酸化鉄触媒利用する上での課題

- 酸化還元を繰り返すことで不活性相の  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成
- $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  生成メカニズムの理解
- 熱による相転移
- 結晶内に酸素欠陥が存在することで  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成しやすくなる

### 研究の方針

#### 走査型顕微XAFS法

- ・集光X線で微小領域でのXAFS測定を行い、試料内の不均一な化学状態や相転移を調べる事ができる
- 1個の酸化鉄粒子のどこから酸素の拡散、結晶相転移が起きるかを観察できる

#### 樹状酸化鉄粒子

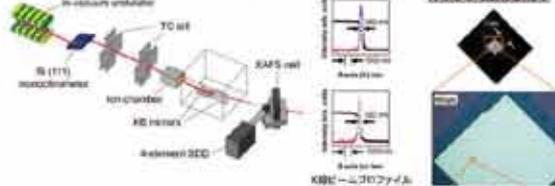
- ・単一相で結晶成長し、粒子ごとの反応性を均質化できる
- ・走査型顕微XAFS法で用いる集光X線のサイズよりも十分大きい
- ・実験域の酸化鉄粒子と同等の酸化還元特性を示す

### 研究の目的

同一の樹状酸化鉄粒子について酸化還元サイクルを行い、走査型顕微XAFS法により反応前後の結晶相の変化を追跡し、酸化鉄触媒の失活メカニズムを明らかにする。

## 走査型顕微XAFS測定

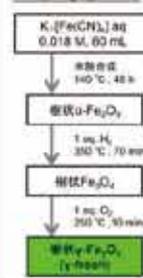
### SPring-8 BL37XUビームライン



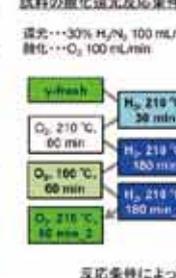
- ・500 × 580 nmに集光したX線を試料内で走査し、試料の2次元XRFマッピングを得た。(scan step → x: 100 nm, z: 200 nm)
- ・2次元XRFマッピング計測をFe K-edge近傍の125点のエネルギーで行い、粒子内の各点で空間分解 XANESスペクトルを得た

## 試料調製

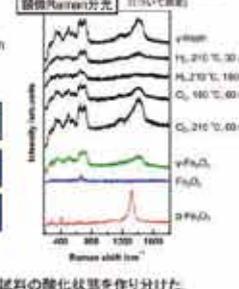
### 樹状 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の調製



### 試料の酸化還元反応条件

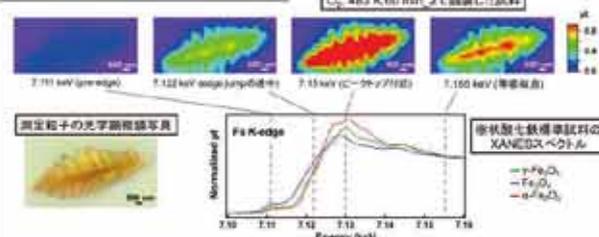


### 1粒子の顕微Raman分光



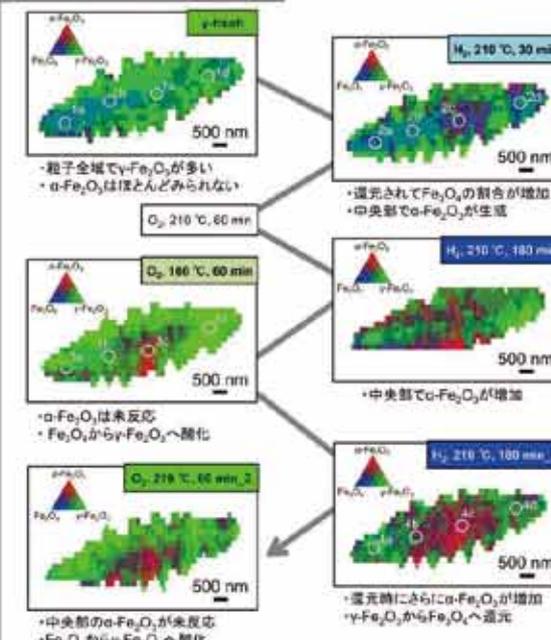
反応条件によって試料の酸化状態を作り分けた。

## Fe K-edge近傍の2次元XRFマッピング



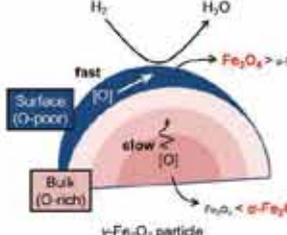
- ・XRFマッピングの形状...測定粒子の形状が反映されており、十分な空間分解能で実験できたことが確認された
- ・XRFマッピングのコントラスト...XANESスペクトルの形状を反映したコントラスト変化が観察された

## 各反応後の粒子内の結晶相マッピング

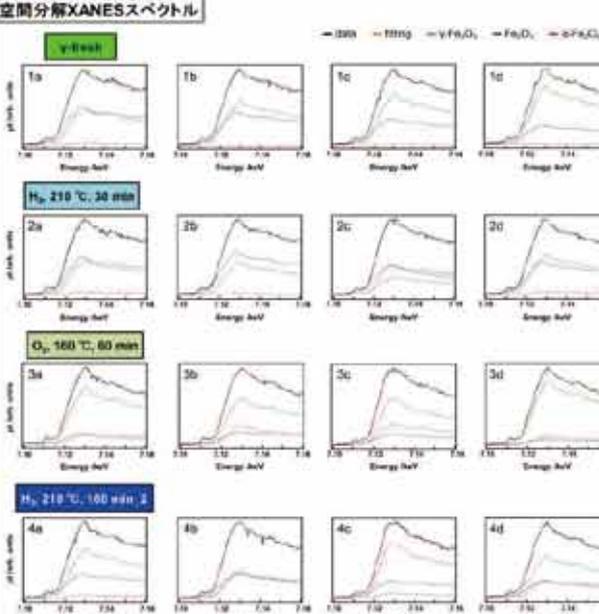


### 想定される $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成メカニズム

- [還元反応]
- ・粒子表面から進行
- ・粒子内で酸素量に分布
- ・反応が遅い
- 粒子表面...反応が速い(酸素が逃げやすい) ⇒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成
- 粒子内部...反応が遅い(酸素が逃げにくい) ⇒  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成



## 粒子内のFe K-edge空間分解XANESスペクトル



各反応条件後、粒子内の各点で3つの結晶相の割合が異なるXANESスペクトルが得られた。

## Conclusion

- ・同一の樹状酸化鉄粒子について酸化還元反応を行い、走査型顕微XAFS法により反応前後の結晶相分布の可視化に成功した
- ・酸化還元は表面から、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成は粒子中央から進行することが確認され、反応中の酸素放出の速度が触媒耐久性に関連する可能性が示された

# 低温での酸化還元能を有する新規セリア系複合酸化物の創製

○永瀬晶子<sup>1</sup>, Huang Xiuming<sup>2</sup>, 横田元一<sup>1</sup>, 松井公佑<sup>1</sup>, 塚次毅<sup>1,3</sup>, 増美津木<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>名大院理<sup>2</sup>名大物質センター<sup>3</sup>JST PRESTO

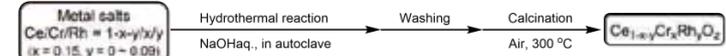
## 概要

例) 排ガス浄化触媒  
 格子内酸素を利用して反応系内の酸素組成を調節する  
 (課題)  
 ◆ 格子内酸素の活性化温度が高い → 低温での酸化還元能を有する新規セリア系複合酸化物  
 ◆ 活性化される格子内酸素が少ない

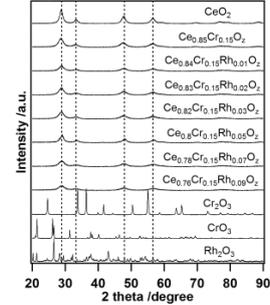
## 本研究の内容

- 多様な酸化状態をとり、かつ格子ひずみを起こすことを期待される第一遷移系列 (Cr, Mn) と、低温域での酸素活性化を誘発すると知られている第二遷移系列 (Rh, Ru, Pd) を同時に含む新規セリア系複合酸化物を調製した。
- 調製した複合酸化物の還元特性を評価した。
- アルコールの酸化反応に対する触媒活性を評価した。

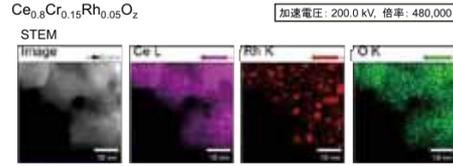
## 調製方法



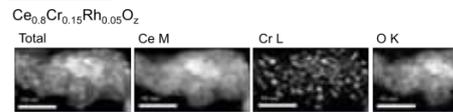
## XRD



## STEM-EDS



## STEM-EDS

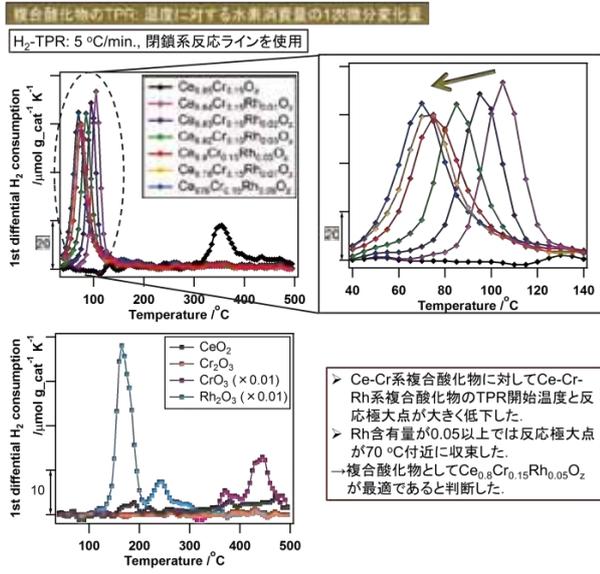


## N<sub>2</sub>-BET, ICP

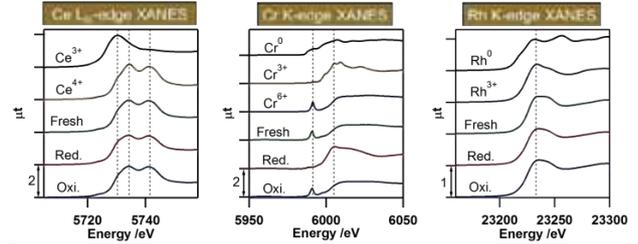
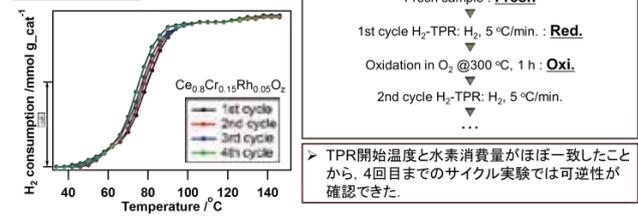
Sample	N <sub>2</sub> -BET Surface areas /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	ICP Composition of Ce/Cr/Rh
CeO <sub>2</sub>	118	—
Ce <sub>0.85</sub> Cr <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	106	0.853 / 0.146 / 0.000420
Ce <sub>0.84</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	99.5	0.842 / 0.148 / 0.0103
Ce <sub>0.83</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub>	106	0.832 / 0.148 / 0.0198
Ce <sub>0.82</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	98.5	0.823 / 0.147 / 0.0299
Ce <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	97.7	0.798 / 0.152 / 0.0502
Ce <sub>0.78</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>	99.9	0.787 / 0.148 / 0.0658
Ce <sub>0.76</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.09</sub> O <sub>2</sub>	95.1	0.767 / 0.148 / 0.0857

- CeO<sub>2</sub>と類似した単一の結晶構造を有することが確認された。
- 調製時の物質質量比で複合酸化物が構成されていることが示唆された。
- 複合酸化物中のCr, Rhは試料全域に均一に分散していることが分かった。

## H<sub>2</sub>-TPRによる還元特性の評価



## TPRサイクル実験



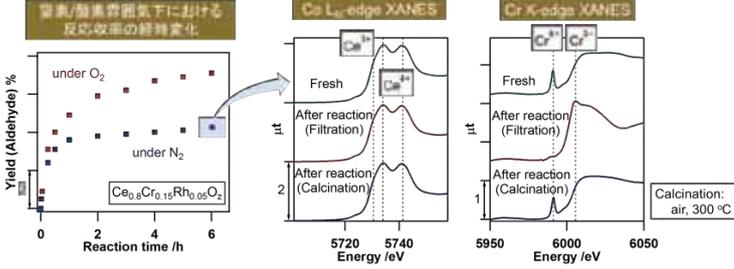
- TPR前後のCe<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.15</sub>Rh<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>中のCe, Rh原子ではいずれも価数変化が見られなかった。
- 一方、Crでは3価と6価のレッドクスが観測された。
- TPRでの水素消費にCrが関与していることが示唆された。
- TPRにおける実測水素消費量 (1.78 mmol/g<sub>cat</sub>) とCrのレッドクスによる理論水素消費量 (1.41 mmol/g<sub>cat</sub>) が対応していることが推測された。

## 触媒反応

1-オクタノール + Catalyst → 1-オクタナール (Select: 100%)  
 1 atm O<sub>2</sub>, 70 °C, toluene, 6 h

Entry	Catalyst	Yield <sup>a</sup> (Aldehyde) %	TOF <sup>b</sup> /h <sup>-1</sup>
1	(Blank)	0	0
2	Ce <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.15</sub> Rh <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	6.8	7.5
3	CeO <sub>2</sub>	0.8	0.2
4	Ce <sub>0.85</sub> Cr <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	5.0	5.2
5	Ce <sub>0.96</sub> Rh <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	1.3	0.7
6	Recycled (Filtration)	0.8	—
7	Recycled (Drying)	2.9	—
8	Recycled (Calcination, 300 °C)	7.1	—

<sup>a</sup>Yield % = 100 × (amount of octanal/ double amount of IS).  
<sup>b</sup>TOF /h<sup>-1</sup> indicates the slope of yield within the reaction time of 30 min or 1 h.  
 Reaction condition: Rh/Cr / 1-octanol / IS = 1/3 / 100 / 50, 1-octanol 0.42 mol/L in toluene, dodecane was used as internal standard (IS).



- Ce<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.15</sub>Rh<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>はセリアと比較して低温域での触媒活性を示した。
- 反応前後、焼成前後でCrの3価と6価のレッドクスが観測された。
- Crのレッドクスによる理論基質消費量 (1.41 mmol/g<sub>cat</sub>) と窒素雰囲気下での実測基質消費量 (1.37 mmol/g<sub>cat</sub>) が対応していることが推察された。

## 結論

- ✓ Ce-Cr-Rh系新規複合酸化物はCeO<sub>2</sub>と類似した単一の結晶構造を有することを確認した。
- ✓ Ce<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.15</sub>Rh<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>は70 °C付近で水素消費の極大を示し、Cr<sup>3+</sup>からCr<sup>6+</sup>の間のレッドクスに対応することが示唆された。
- ✓ Ce<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.15</sub>Rh<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>はCeO<sub>2</sub>と比較して1-オクタノールの選択的酸化反応に対し低温での触媒活性を示した。



# Single-Step Extraction of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Aqueous-Two Phase (ATP) System

Tomohiko Komuro,<sup>1</sup> Haruka Omachi,<sup>1</sup> Jun Hirofani,<sup>2</sup> Ryo Kitaura,<sup>1</sup> Yutaka Ohno,<sup>2,3</sup> and Hisanori Shinohara<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science & Institute for Advanced Research, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

<sup>3</sup> Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Japan

Corresponding Author : noris@nagoya-u.jp

## Background

### Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs)



Promising materials for electric devices

High carrier mobility Flexible and durable

Metallic(m-) and Semiconducting(s-) due to chirality

### s-SWCNT Thin Film Transistor (s-SWCNT TFT)

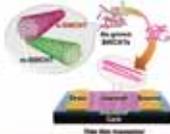
Require separation from m-SWCNT

Conventional Method :

Gel Filtration<sup>[1]</sup>, Density Gradient Ultracentrifugation<sup>[2]</sup>

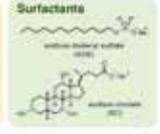
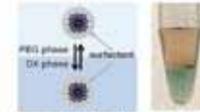
[1] T. Tanaka et al., *Appl. Phys. Express*, 2, 135002 (2009)

[2] M. S. Arnold et al., *Nature Nanotech.*, 1, 80 (2006)



### Aqueous-Two Phase (ATP) System

Separation method based on hydrophilicity



C. Y. Kiang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9602 (2003)

Fast process  
Easy to scale up

x Parameter-sensitive  
x Need multi step extraction

There is no report about s-CNT TFT from ATP system

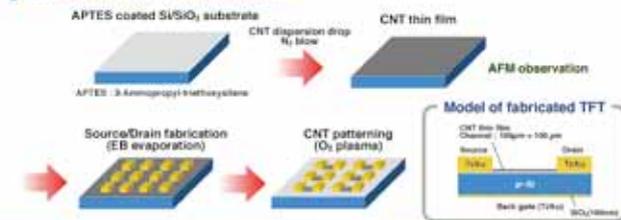
## Experiment

### Extraction of s-SWCNT



Optimize suitable condition by changing only SC concentration  
aim to accomplish easy separation method by control with single-parameter

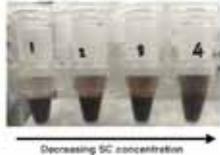
### s-SWCNT TFT Fabrication



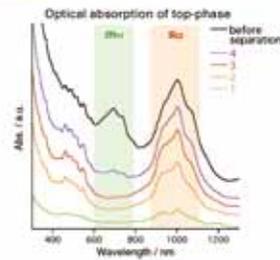
## s-SWCNT Extraction

### Optimization of SC Concentration

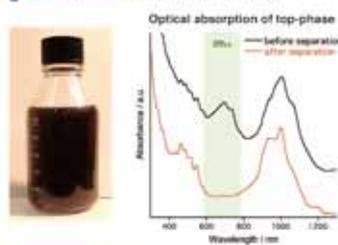
Photograph of ATPE with decreasing SC



Single-step extraction of high purity s-SWCNT



### Large-Volume Extraction



High purity extraction

High reproducibility

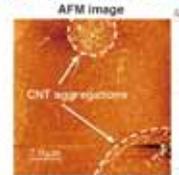
Time-independent scale-up

500 mL s-SWCNT dispersion can be provided within 1 hour



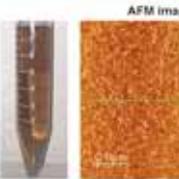
## Film Fabrication

### As Separated s-SWCNT sample

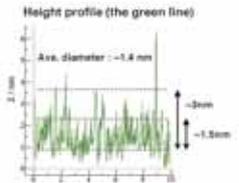


CNT aggregations  
polymer encapsulate surfactants  
polymer-surfactants complex  
shortage of SC  
CNT will be bundled, precipitation  
observed precipitation even in solution

### SC Diluted s-SWCNT sample



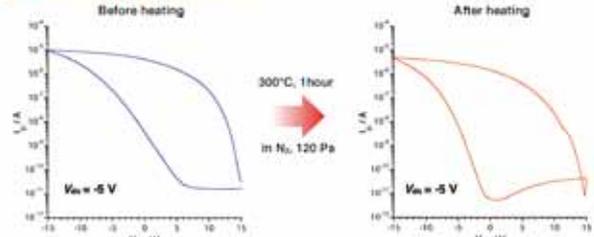
Stable dispersion for months  
Additional SC acted as CNT stabilizer



Uniform 1-2 thin layer CNT film  
Isolated s-SWCNT made network-structure

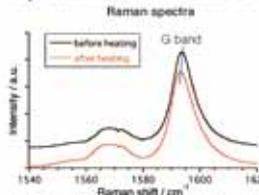
## TFT Fabrication

### Transfer characteristics

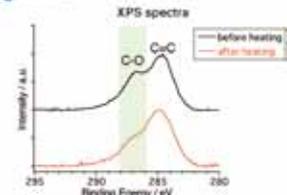


High on/off ratio (>10<sup>5</sup>) and normally-off behavior was achieved by thermal annealing process

### Optical measurements of heating effect



Downshift of G band (0.6 eV)  
De-doping of s-SWCNTs

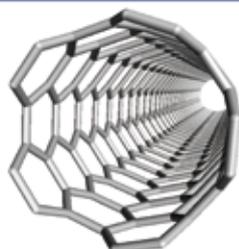


Decreasing of C-O peak  
Elimination of PEG

# Template Synthesis of $\pi$ -Conjugated 1-D Nanomaterials Using Inner Space of Carbon Nanotubes

Yasuhiro Kinno, Haruka Omachi, Ryo Kitaura and Hisanori Shinohara  
 Department of Chemistry & Institute for Advanced Research, Nagoya University,  
 Nagoya 464-8602, Japan

## What is Carbon Nanotube ?



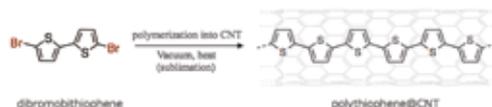
- ◆ A cylindrical substance composed only of carbon atoms
- ◆ It is chemically and thermally very stable
- ◆ Inner space can contain atoms and molecules

Carbon Nanotube : CNT

Application to Template Synthesis

## CNT Template Synthesis

### Selective Synthesis 1-D Structure Nanomaterials



What is benefits of introducing bromine into raw materials ?

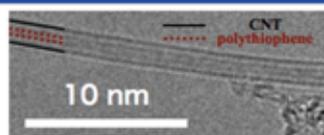
Selective cleavage of C-Br binding

→ Designation of Reaction Point

A reaction at low temperature occurs

→ Retention of Raw Material Skeleton

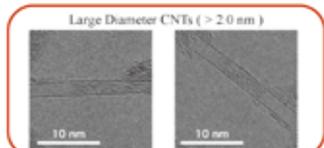
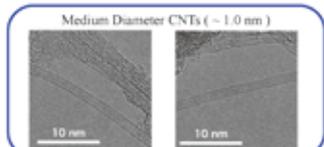
## Structure Information



Observation of linear structure in Carbon Nanotube

→ 1-D structure substance in CNTs

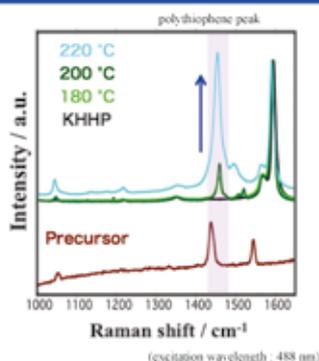
Support by CNT Diameter Dependence



Medium : Polythiophene is stabilized by **van der Waals force**  
 Large : Empty or Amorphous carbon



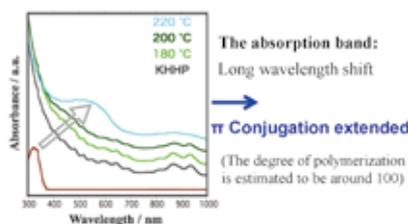
## Temperature Dependence



As the reaction temperature increases, the peak intensity increases

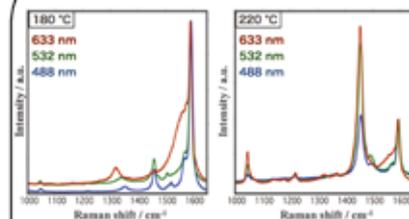
How long is the length of polythiophene ?

( I ) Optical absorption to measure the length of  $\pi$  conjugation



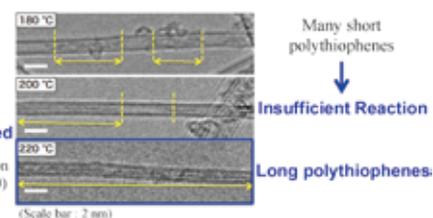
The absorption band: Long wavelength shift  
 →  $\pi$  Conjugation extended  
 (The degree of polymerization is estimated to be around 100)

### Support by using other wavelength

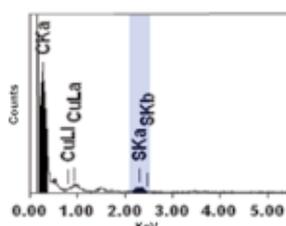


180 °C:  
 No emergence polythiophene peak at 633 nm  
 220 °C:  
 Emergence polythiophene peak at 633 nm  
 → Sample of 220 °C is Longer Than Sample of 180 °C

( II ) Direct observation of TEM image



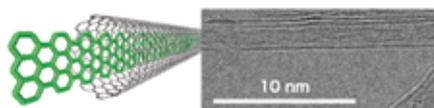
## Elementary Analysis



Sulfur atoms detected  
 → Sulfur Atoms in CNTs

## Synthesis GNR

Success in synthesis of other polymer ( Graphene Nanoribbon )



TEM observation:  
 Belt like substance in CNTs

Raman Spectra:  
 Good match with calculation result

## Summary

### Structure of polymers

Only suitable CNT diameter can synthesis 1-D polymers

### Length of $\pi$ -conjugation

Degree of polymerization depends on reaction temperature

### Versatility of this method

Success in synthesis of Graphene Nanoribbon

# Growth and Evaluation of Transition Metal Dichalcogenide Atomic Layer by Molecular Beam Epitaxy

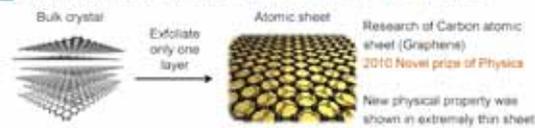
O Takuto Tokuda<sup>1</sup>, Takato Hotta<sup>2</sup>, Zhao Sihan<sup>1</sup>, Kenji Watanabe<sup>2</sup>, Takashi Taniguchi<sup>2</sup>, Hisanori Shinohara<sup>1</sup>, Ryo Kitaura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Nagoya University & Institute for Advanced Research, Nagoya 464-8602, Japan

<sup>2</sup> National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044, Japan

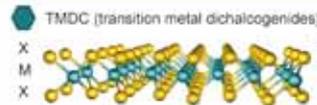
## Research background

What is atomic layer materials? 'Atomic level thickness sheet materials'



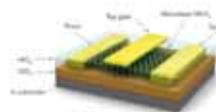
Character of TMDC (transition metal dichalcogenides)

- Nano order thin device material
- High carrier mobility and On / Off ratio - Great property as semiconductor
- Light emitting & PN junction - Application for Various semiconductor device



$MX_2$  (M=Mo, W etc, X=S, Se, Te)  
Ex) Molybdenum diselenide(MoSe<sub>2</sub>)

Post graphene &  
Promising future device material  
Graphene - Metal vs TMDC - Semiconductor  
(part of TMDC are metal)



Field effect transistor  
B. Radisavljevic et al., Nature, Nanotech (2011).



LED (light emitting diode)  
F. Withers et al., Nature, Mater (2015)

## Strategy

Problem : High quality TMDC growth is desired

Popular method	This work
CVD (chemical vapor deposition) growth	MBE (molecular beam epitaxy) growth
<b>Merit</b>	<b>Merit</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Relatively small equipment</li> <li>• Rapid growth speed</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Control raw rate precisely</li> <li>→ Expect High quality growth</li> </ul>
<b>Demerit</b>	<b>Demerit</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Control of raw rate is difficult</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Complicated equipment</li> <li>• Slow growth speed</li> </ul>
Try growth by MBE hoping high quality growth	

## Experiment

Growth of MoSe<sub>2</sub> (kind of TMDC) by MBE

Substrate & Heater (Sub : exfoliated hBN on Si/SiO<sub>2</sub>)

Mo Evaporated by electron beam

Se Supplied by K-cell & Precisely temp controlled evaporation

Optical microscopic image of hBN substrate

Hexagonal atomic crystals (hBN)

hBN : atomically flat & stable  
→ good substrate for Atomic layer material

**Growth Condition**

- Temperature : 400~750 °C
- Growth time : 5~360 min
- Growth rate : 5~70 ML/h
- Ratio(Mo : Se) : 1:2~1:1.46

**Evaluation**

- AFM(atomic force microscopy)
- SEM(scanning electron microscopy)
- Observe morphology of crystal
- PL(Photoluminescence) & Raman spectroscopy measurement
- Evaluate composition & quality of crystal

## Results ~ AFM & SEM image

Short growth time (>60 min) & Low Se ratio (>1:30)

→ atomic sheet didn't grow

AFM image

Linear shaped crystal growth

SEM image

Particle chained linear crystal growth

---

Long growth time (360 min) & High Se ratio (<1:100)

→ Supplied sufficient ingredient & atomic sheet was grown

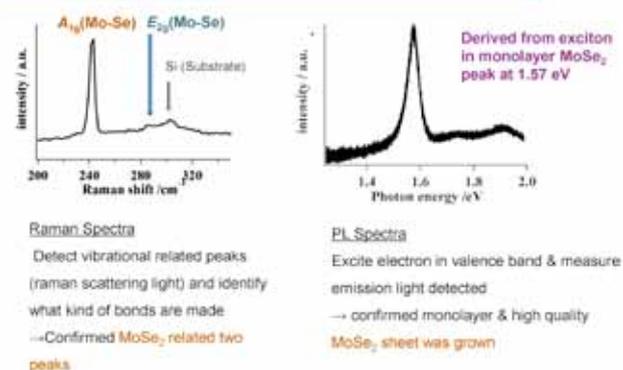
AFM image

Hexagonal shaped sheet was grown

SEM image

Thickness : 0.8 nm (consistent with monolayer MoSe<sub>2</sub>)

## Results ~ Raman & PL Spectra (excitation : 532 nm)



## Conclusions & Future plans

- Set up MBE growth system of TMDC
- Monolayer MoSe<sub>2</sub> on hBN was successfully grown
- Try continuous growth of different TMDC on top in future

# Folding Design of Diamide-Functionalized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons toward Kinetically Programmable Supramolecular Polymerization

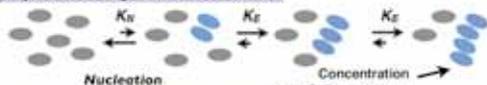
Kentaro Matsumoto,<sup>1</sup> Soichiro Ogi,<sup>1</sup> and Shigehiro Yamaguchi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, <sup>2</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University

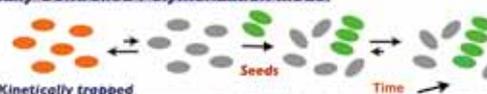
## 1. Introduction

**Living Supramolecular Polymerization** is an attractive method to get control over kinetics of one-dimensional aggregation processes.

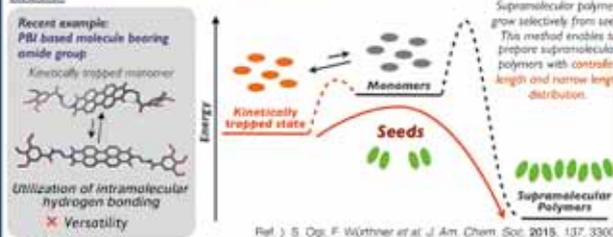
### Thermodynamic Polymerization Model



### Kinetically Controlled Polymerization Model

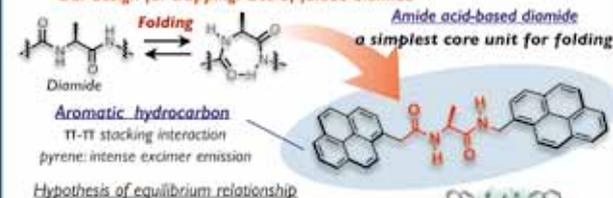


### Energy diagram of kinetically controlled model

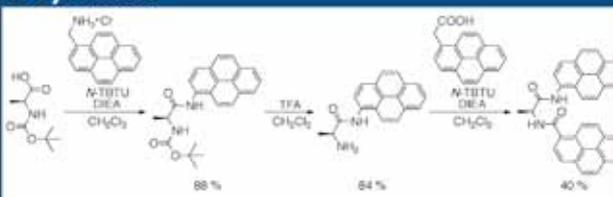


### This work

Our design for trapping: Use of folded diamide



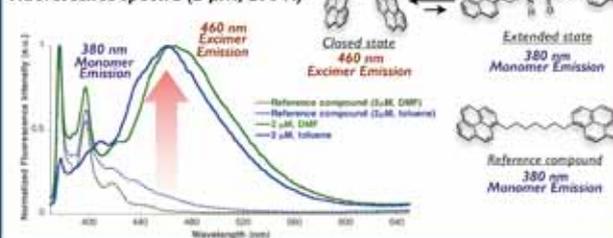
## 2. Synthesis



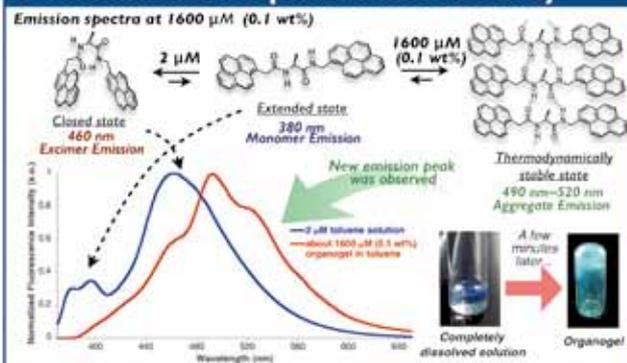
## 3. Solvent-dependent conformation change

The change of the monomer conformation between closed state and extended state was monitored by fluorescence spectroscopy in solvents with different polarity.

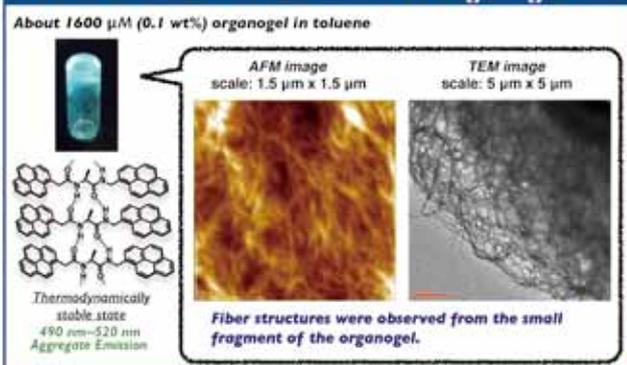
### Fluorescence spectra (2 $\mu\text{M}$ , 296 K)



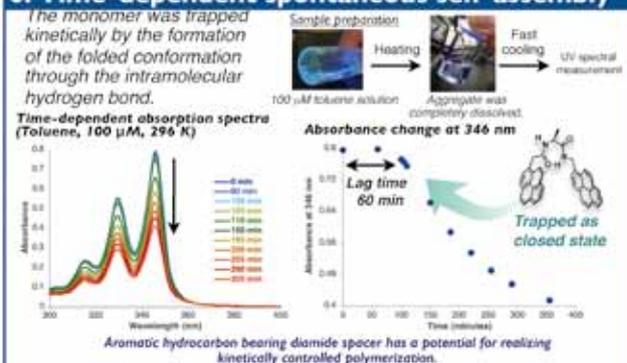
## 4. Concentration-dependent self-assembly



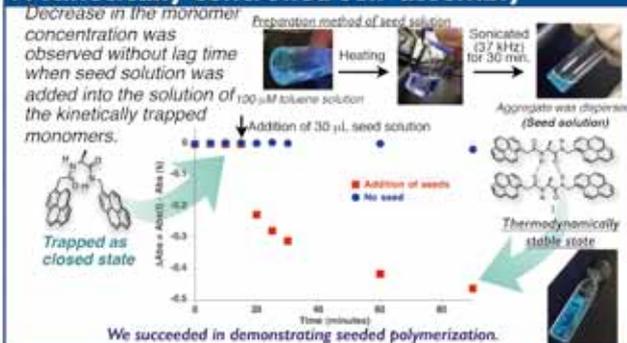
## 5. AFM and TEM observations of organogel



## 6. Time-dependent spontaneous self-assembly



## 7. Kinetically controlled self-assembly



# 強レーザー場中D<sub>2</sub>分子の電子-イオンコインシデンス3次元運動量画像計測

○仲村 武瑠<sup>1</sup>, 長尾 優<sup>1</sup>, 伏谷 瑞穂<sup>1</sup>, 菱川 明栄<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院 理学研究科 物質理学専攻(化学系) 光物理化学研究室  
<sup>2</sup>名古屋大学 物質科学国際研究センター



名古屋大学  
NAGOYA UNIVERSITY



RCMS

## 序

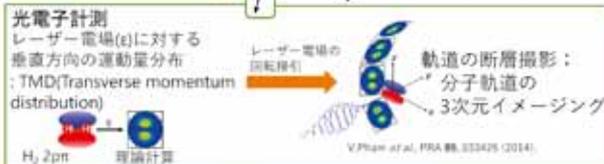
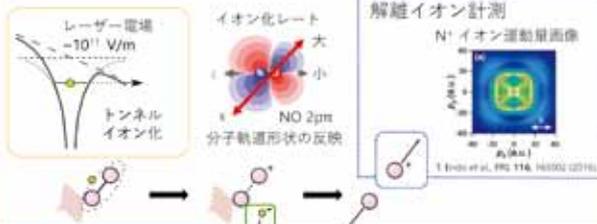
化学反応: 核の移動と分子軌道の形状変化



化学反応をみる:  
分子軌道の変化の観測

アセチレン-ピリジン異性化反応に伴う分子軌道の変化  
S. Boyd-Peterson et al., JCP 124, 21435 (2006)

分子軌道の可視化: トンネルイオン化によるアプローチ



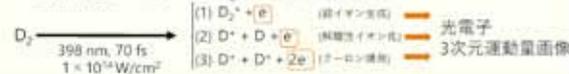
どのように光電子計測から軌道形状を読みだすか

- 光電子のラベル付け, 分子軸の決定
- 電子-イオンコインシデンス計測
- レーザー電場の回転掃引, 再衝突過程の回避
- 円偏光強レーザー場

A. Sauter et al., PRL 102, 233004 (2009)

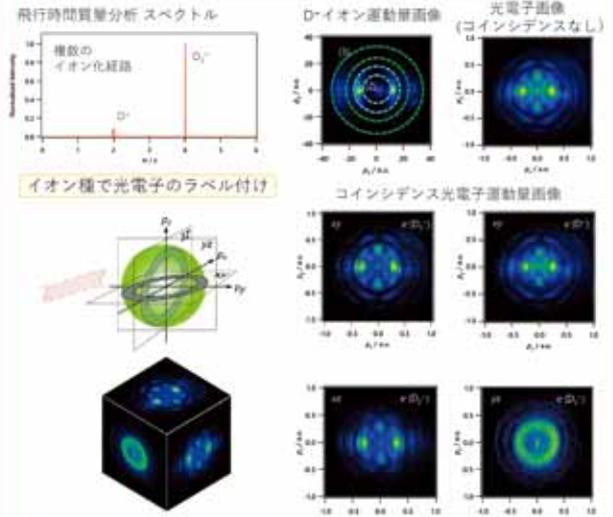
### 本研究

- 電子-イオンコインシデンス3次元運動量画像計測装置の構築
- 直線偏光強レーザー場中D<sub>2</sub>分子イオン化過程



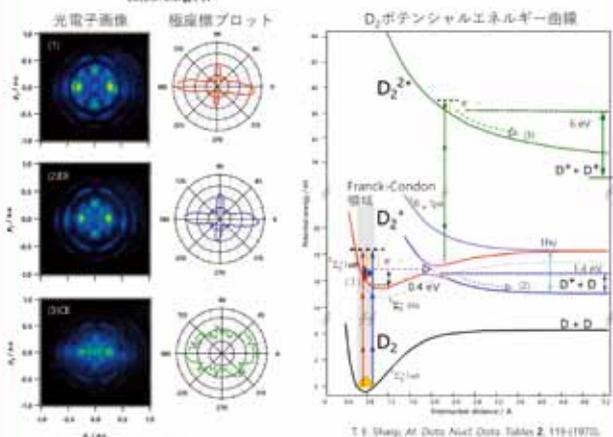
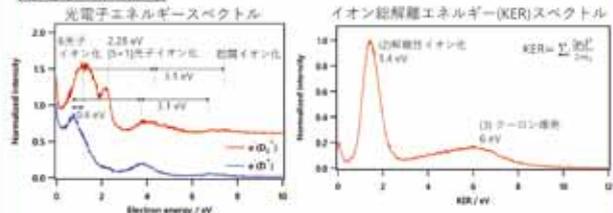
## 結果と考察

電子-イオンコインシデンス3次元運動量画像計測

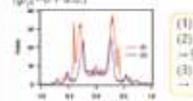


円筒対称系の分布の再現: 光電子の3次元運動量画像計測の達成

### 光電子生成経路



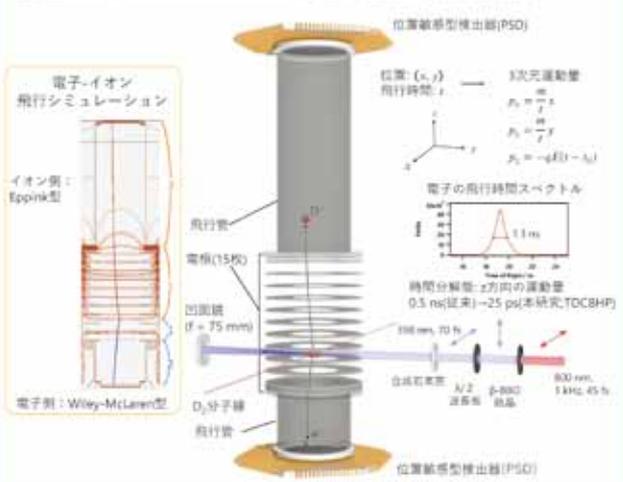
光電子画像ライブプロファイル (p<sub>z</sub> = 0.1 a.u.)



- 終状態と初状態の軌道の対称性を反映した励起波: g-wave (l=4) - 4f 軌道
- エネルギー別にシフトした同様な構造  
→ 多光子誘起イオン化の傾向
- 低エネルギー領域 (p<sub>z</sub> < 0.1 a.u.) に偏光方向の偏りをもつ分布  
→ トンネルイオン化の傾向

## 実験

電子-イオンコインシデンス3次元運動量画像計測装置



## まとめ

- 直線偏光強レーザー @ 398 nm, 1 × 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>, D<sub>2</sub> イオン化過程
- 電子-イオンコインシデンス3次元画像計測系の構築
- 今後: 分子軌道イメージング
- 直線偏光 → 円偏光, 800 nm

# フェムト秒レーザーフィラメントにおけるエチレン会合反応過程の光制御

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大・RCMS<sup>2</sup>) ○早川優衣<sup>1</sup>, 松田晃孝<sup>1</sup>, 菱川明栄<sup>1,2</sup>

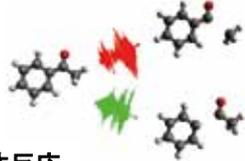


## 序

### 強レーザー場における単分子解離反応の制御

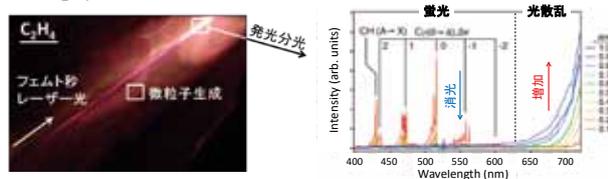
レーザー波形整形による結合の選択的解離

R. J. Levis et al., Science, 292, 709 (2001).  
D. Cardoza et al., CPL, 411, 311 (2005).  
T. Endo et al., PCCP, DOI: 10.1039/c6cp07471e (2017).



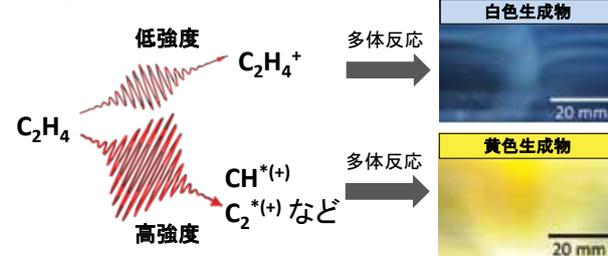
### 強レーザー場における気相多体反応

気相C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>からの微粒子生成と発光分光



ガス圧の増加による蛍光の消光と光散乱の増加  
→フラグメントと親分子の衝突による微粒子生成

### 生成物のレーザー場強度依存性

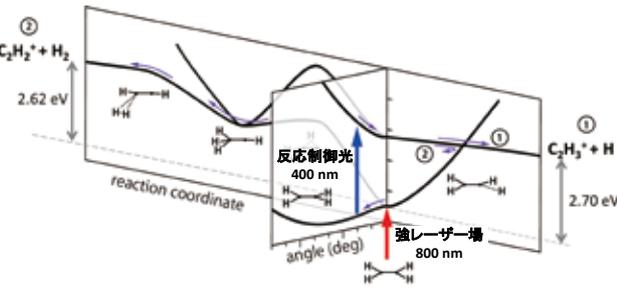


レーザー場強度の増加とともに親イオンに加えて、解離イオンが生成  
Q. Liang et al., CP, 360, 13 (2009).

### 本研究

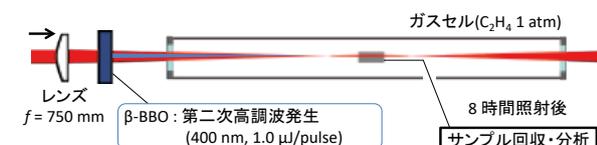
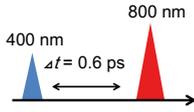
### 反応制御光を用いた気相C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>会合反応の制御

c.f. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>\*の解離反応(真空紫外光)  
C. Sannen et al., JCP, 74, 2402 (1981).



## 実験

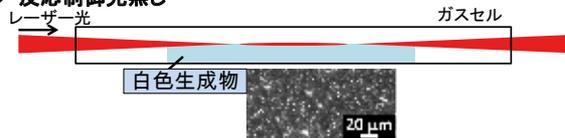
Ti:Sapphire レーザー  
出力: 1.0 mJ/pulse  
波長: 800 nm  
パルス幅: 55 fs  
繰り返し周波数: 1 kHz



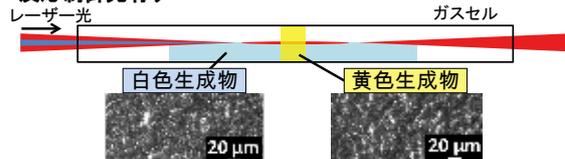
## 結果と考察

### 生成物の観測

#### ● 反応制御光無し

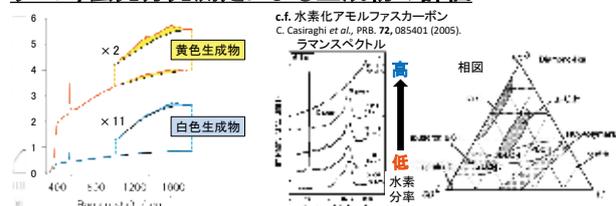


#### ● 反応制御光有り



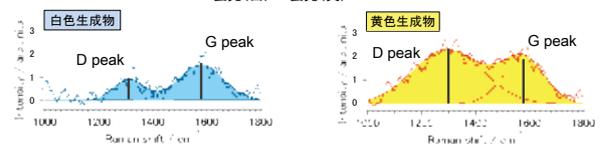
➢ 反応制御光の導入により生成物が変化

### ラマン/蛍光分光測定による生成物の評価



➢ 強い蛍光成分 ⇒ 水素化アモルファスカーボン

➢ 生成量の比率 ⇒ I<sub>蛍光(白)</sub> : I<sub>蛍光(黄)</sub> = 2 : 11

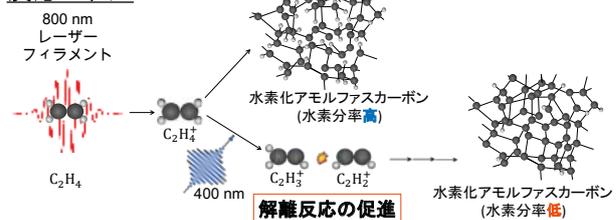


➢ 生成量で規格化したラマン(D, G)ピークの強度比

⇒ I<sub>ラマン(白)</sub> : I<sub>ラマン(黄)</sub> = 2 : 7

白色生成物	黄色生成物
生成量に対し D, G peak 小 ⇒ 水素分率高	生成量に対し D, G peak 大 ⇒ 水素分率低

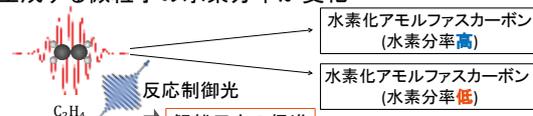
### 反応モデル



## まとめ

### ◆ 気相C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>会合反応の制御

⇒ 反応制御光の導入により解離反応が促進  
生成する微粒子の水素分率が変化



### ◆ 展望

TOFMSを用いた、気相C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>会合反応のその場観察

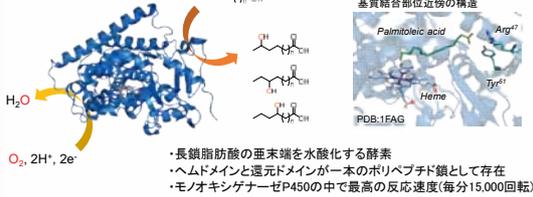


# 芳香環を有する疑似基質を用いたシトクロムP450BM3の誤作動誘起と不活性ガス状アルカンの水酸化

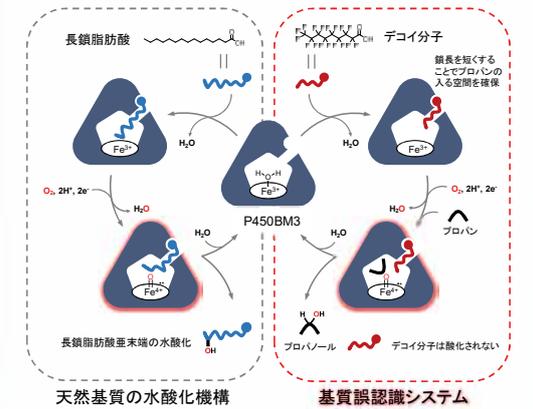
○中村大介<sup>1</sup>, 叢志奇<sup>1</sup>, 荘司長三<sup>1,2</sup>, 渡辺芳人<sup>3</sup> (1名大院理, 2JST CREST, 3名大物国セ)

## 研究背景

### シトクロムP450BM3



### 基質認識システム



⇒ デコイ分子の鎖長を短くすることでP450BM3との結合が弱くなるのが問題

### ベンゼン環の導入

長鎖脂肪酸の炭素鎖中にベンゼン環を導入することで酵素との結合を強化することに成功

R. K. Gudimchik et al., Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011

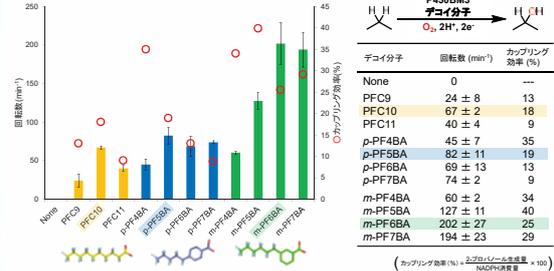
Substrate	K <sub>d</sub> / μM	Substrate	K <sub>d</sub> / μM
Lauric acid	270	p-Hexylbenzoic acid	2.6
Myristic acid	6.9	p-Nonyloxybenzoic acid	1.9

⇒ ベンゼン環をPFCに導入することで活性の増大を狙えないか?

## まとめ

- PFCの炭素鎖中にベンゼン環を導入した新規デコイ分子を合成した
- 新規デコイ分子はPFCと比較してP450BM3とより強く結合することを示した
- m-PF6BAはPFC10の約3倍のプロパンの水酸化活性を示した
- m-PF6BAでは長鎖脂肪酸と異なる結合様式が示唆された

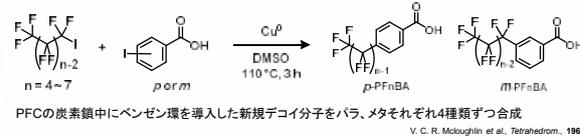
### 3. プロパンの水酸化活性



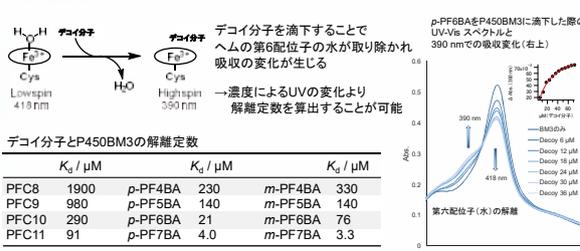
新規デコイ分子は同程度の鎖長のPFCと比べてより高いプロパンの水酸化活性を示した。特にm-PF6BAを用いた際には活性は最高となり、触媒回転数は毎分200回転に達した。また、カプリング効率も上昇が認められ、より効率のよいプロパンの水酸化に成功した。

## 実験と考察

### 1. 新規デコイ分子の合成



### 2. 解離定数

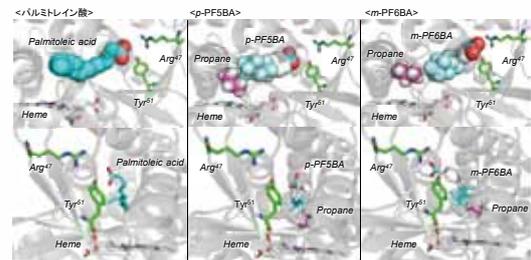


⇒ ベンゼン環を導入することでデコイ分子と酵素との結合を強くすることに成功

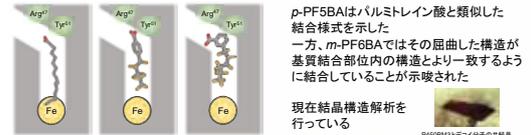
### 4. ドッキングシミュレーション

パルミトリン酸とP450BM3の構造を参考に、p-PF5BAとm-PF6BAを取り込んだ際のヘム近傍の構造をシミュレーション(Autodock\_Vina)し、その後プロパンを配置した

O. Trott et al., Journal of Computational Chemistry, 2010



### 活性部位近傍のモデル図



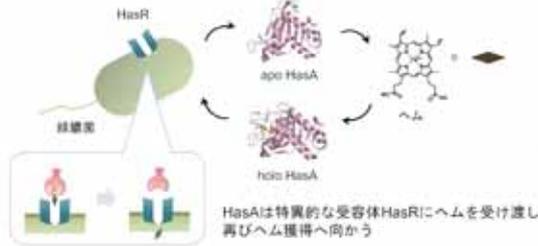
## Introduction

### ◆ 緑膿菌

院内感染の原因菌の1つ  
多剤耐性菌の出現が問題 → 既存の抗生物質に頼らない  
新たな殺菌法の開発が求められている

### ◆ ヘム獲得システム

鉄制限状態の宿主の中で生存に必要な鉄をヘムとして獲得する



HasAはヘム以外の人工金属錯体を捕捉することができる



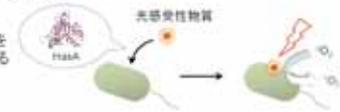
- Fe-Pc HasAを投与した緑膿菌では増殖が抑制される
- Fe-Pc HasAがholo HasAによるヘムの取り込みを阻害していると考えられる

© Shimada et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1262-1265

## Strategy

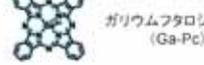
### ◆ 光線力学療法 (PDT) の利用

選択的に緑膿菌へ光感受性物質を運ぶキャリアとしてHasAを利用する



### ◆ 当研究室の先行研究

#### 光感受性を示す



緑膿菌下の緑膿菌PAO1株

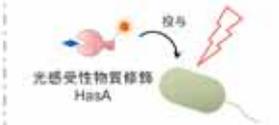
波長680 nmのLED光を照射

15分の光照射により  
99.99%以上の殺菌効果が見られた

しかし高濃度のEDTA存在下(40 mM)のみでしか行われておらず  
光殺菌のメカニズムも明らかにされていない

## Aim

- Ga-Pc HasAによる殺菌機構を解明する
- より温和な殺菌条件を検討する
- 光感受性物質を修飾したHasAを作成し  
光殺菌効果の向上を目指す

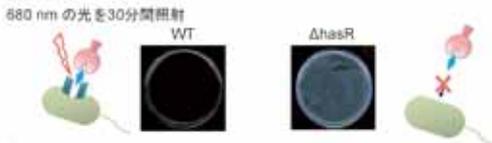


## Experiment and Result

### ◆ Ga-Pc HasAによる光殺菌

前培養した緑膿菌PAO1株をOD<sub>600</sub>=0.05になるように合わせる  
鉄制限M9培地に再懸濁しGa-Pc HasAを加えて培養  
過剰のHasAを遠心分離で除いた後マイクロチューブに移す  
680 nmの光をXeランプで照射  
Nutrient Agar Plateで培養後にコロニーカウント

#### ・HasRノックアウト株 (ΔhasR) を用いた殺菌効果の比較

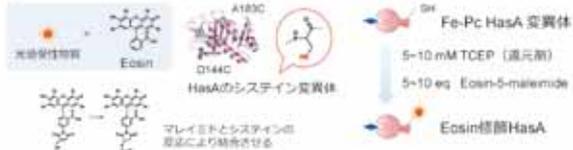


HasAとHasRとの相互作用により  
Ga-Pc HasAの殺菌効果が表れている  
ことが示唆された

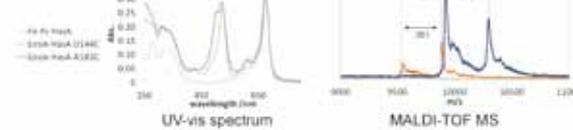
#### ・光殺菌効果の検討



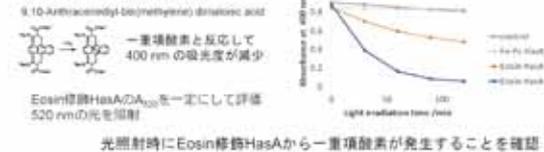
### ◆ 光感受性物質修飾HasAによる光殺菌



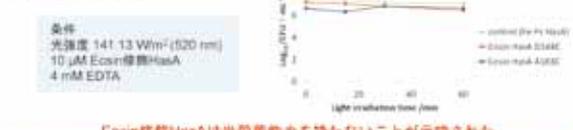
#### ・修飾の確認



#### ・一重項酸素生成量の評価



#### ・光殺菌効果の検討



## Summary

- 光殺菌効果はGa-Pc HasAのHasRとの相互作用により現れることが確認された
- 光殺菌には菌の内部に光感受性物質を近接させることが有効であると証明された

## Future plan

- 光感受性物質の修飾位置の影響について検討する
- HasAに捕捉させる錯体を検討する

# 光解除性保護基を有するヌクレオシドを利用したRNAのケミカルライゲーション

名古屋大学大学院 理学研究科 ○辻徹一郎、笈川涼太、早川真由、木村康明、阿部洋



## Introduction

近年、RNAは生体内において一時的な遺伝情報伝達物質としてだけでなく、基本的な代謝や細胞の分化などにおいて様々な機能を有していることが明らかになってきている。またRNAは、既存の低分子医薬品や抗体医薬品では標的化できないタンパク質の発現を調節可能であることから、既存の薬物では治療困難な疾病にも有効な次世代の医薬分子としても注目されている。RNAの合成法としては酵素的合成法と化学的合成法がある。酵素的合成法では迅速な合成が可能であるが、高コストであり化学的に均一な分子を合成することが難しく、医薬品製造には適していない。

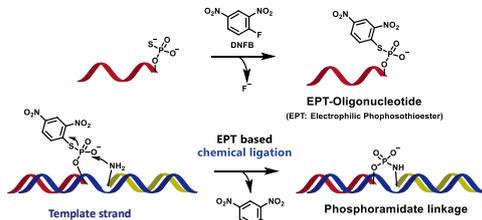


## 核酸の化学的連結法(ケミカルライゲーション)

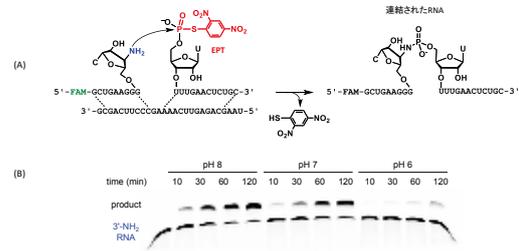
長鎖の核酸を合成するには、化学反応で複数の核酸フラグメントを連結させる化学的連結法(ケミカルライゲーション)が有用である。一般的には大過剰の縮合試薬を用いて反応させる。化学的核酸連結反応は非酵素的な核酸配列解析や細胞内での核酸検出などにも有用な化学反応である。



当研究室では核酸の新規の化学的核酸連結反応の開発を行っており、ホスホロチオエート構造を末端に有する核酸を、DNFB (1-fluoro-2,4-dinitro-benzene) で処理することで得られるEPT-オリゴ核酸(EPT: Electrophilic Phosphorothioester)と、アミノ末端を持つオリゴ核酸を基質とし、テンプレート鎖依存的に連結反応が進行することを見出している。



## EPTによる活性化を利用したRNAケミカルライゲーション

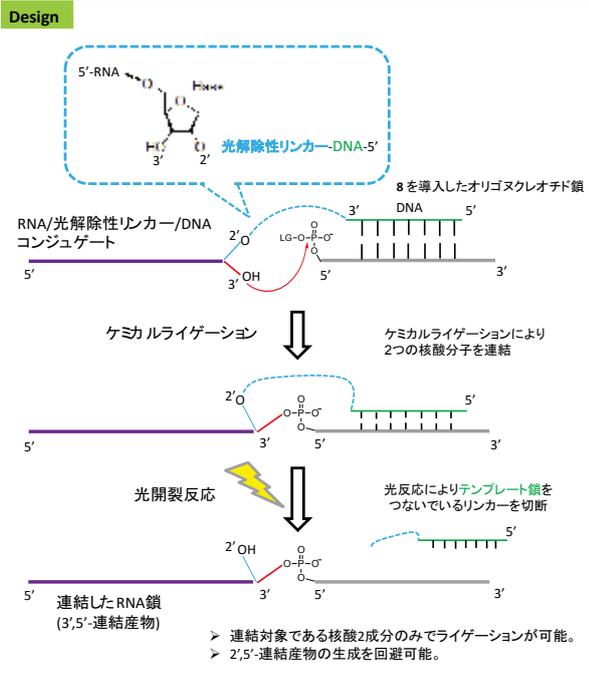


(A) Reaction Scheme, Conditions: 2 μM of 3'-NH<sub>2</sub> RNA, 4 μM of 5'-EPT RNA and 4 μM of RNA template were incubated at 25 °C. (B) The reaction was analyzed by electrophoresis on 15% denature polyacrylamide gel (5.6 M urea, 25% formamide, 1 x TBE) and the bands were quantitated based on fluorescence intensity of FAM.

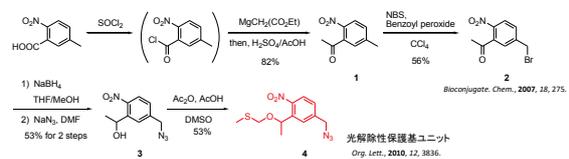
従来の連結反応の多くが天然構造から乖離した連結構造を与えるのに対し、本手法で得られた生成物は、天然の結合に近いホスホロチオエート結合を有する。

今回、天然のホスホロチオエート結合を有する長鎖RNAを得るための戦略として、光分解性リンカーを有するヌクレオシドを利用したアプローチを考案した。本法では一方のRNA鎖に光分解性リンカーを介してライゲーション反応の足場となるDNA鎖を連結している。ライゲーション反応後、このDNA鎖は光反応によってリンカーを開裂させることにより除去可能であり、同時に天然のRNAと同じ2'位水酸基を有するRNA連結生成物(3',5'-連結産物)を得ることができる(下図)。

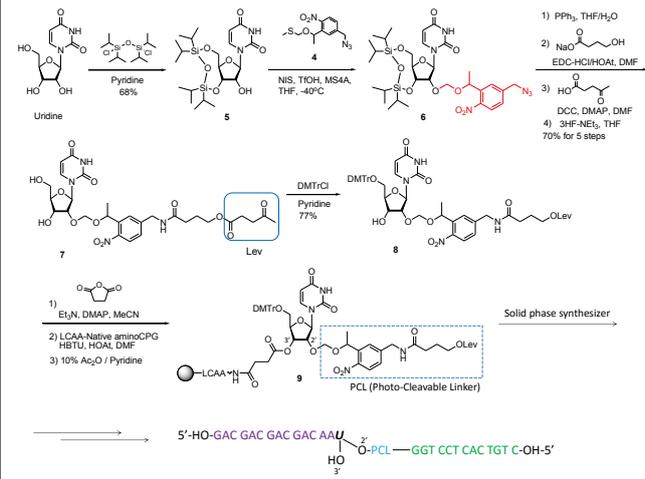
## 光分解性リンカーを有する核酸を用いたRNA合成の概念図



## Synthesis



## 光分解性保護基を有するヌクレオシドモノマー 8 の合成



## Summary

光分解性保護基を有するヌクレオシドモノマー8を合成し、DNAオリゴ鎖内に導入した。

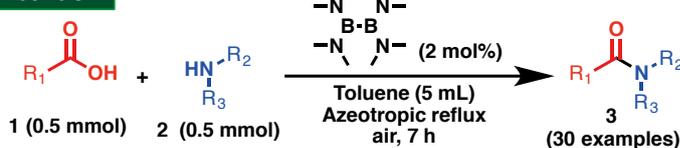
## Future work

> 光分解性リンカーを導入したオリゴヌクレオチド鎖を用いたケミカルライゲーション

> 本方法の長鎖RNA合成への適用



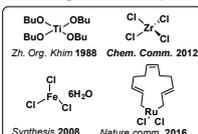
## Abstract



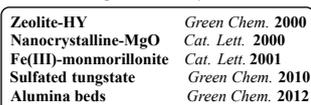
- ✓ Diboron compounds as catalyst.
- ✓ Low catalyst loading and shorter reaction time.
- ✓ Wide substrate scope (> 30 substrates).
- ✓ No need of molecular sieves or inert conditions.
- ✓ Simple work up and purification process.

## 1. Introduction

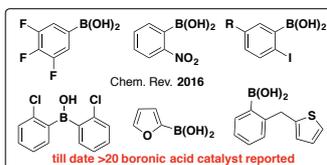
### Homogeneous catalyst



### Heterogeneous catalyst



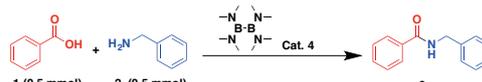
### Organo-catalyst



### Limitations:

- > Benzoic acid's not well explored.
- > Limited substrate scope
- > Need molecular sieves
- > High Catalyst Loading
- > Longer reaction time
- > Low yield

## 3. Optimization of reaction conditions



Entry	Solvent (mL)	Temperature (°C)	Catalyst (mol%)	Time (h)	Yield (%)
<b>Effect of solvent:</b>					
1	Toluene (10)	reflux	5	6	86
2	Xylene (10)	reflux	5	6	65
3	Chlorobenzene (10)	reflux	5	6	84
4	THF (10)	reflux	5	6	2
5	1,4-dioxane (10)	reflux	5	6	1
6	Acetonitrile (10)	reflux	5	6	1
7	DMF (10)	reflux	5	6	<1
8	DMSO (10)	reflux	5	6	<1
9	Methanol (10)	reflux	5	6	0
10	Ethanol (10)	reflux	5	6	0
11	Water (10)	reflux	5	6	0

- > Toluene is best solvent.
- > DMF N-Benzylformamide as product.
- > DMSO imine as product

### Effect of concentration (Solvent volume)

11	Toluene (30)	reflux	5	6	53
12	Toluene (20)	reflux	5	6	75
13	Toluene (15)	reflux	5	6	86
14	Toluene (5)	reflux	5	6	95

- > Strong influence of concentration.
- > 5 mL of toluene is best

### Effect of Temperature

15	Toluene (5)	RT	5	6	0
16	Toluene (5)	60	5	6	0
17	Toluene (5)	80	5	6	0
18	Toluene (5)	100	5	6	2
19	Toluene (5)	110	5	6	39

- > Azeotropic reflux is best

### Effect of Catalyst loading

20	Toluene (5)	reflux	4	6	91
21	Toluene (5)	reflux	3	6	89
22	Toluene (5)	reflux	2	6	88
23	Toluene (5)	reflux	1	6	86

- > 2 mol% cat. is sufficient

### Effect of Time

24	Toluene (5)	reflux	2	4	64
25	Toluene (5)	reflux	2	5	80
26	Toluene (5)	reflux	2	7	98
27	Toluene (5)	reflux	2	8	98

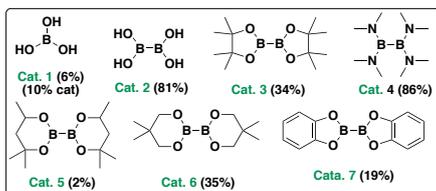
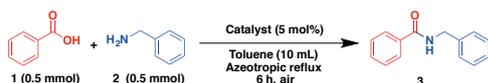
- > Reaction complete in 7 h

<sup>a</sup>Dried solvent <sup>b</sup>GC Yield (Chlorobenzene used as internal standard),

### Final Optimized conditions:

Benzoic acid derivative (0.5 mmol), Benzyl amine (0.5 mmol), Tetrakis(dimethylamido)diborane (2 mol%), Toluene dry (5 mL), Azeotropic reflux, air, 7 h.

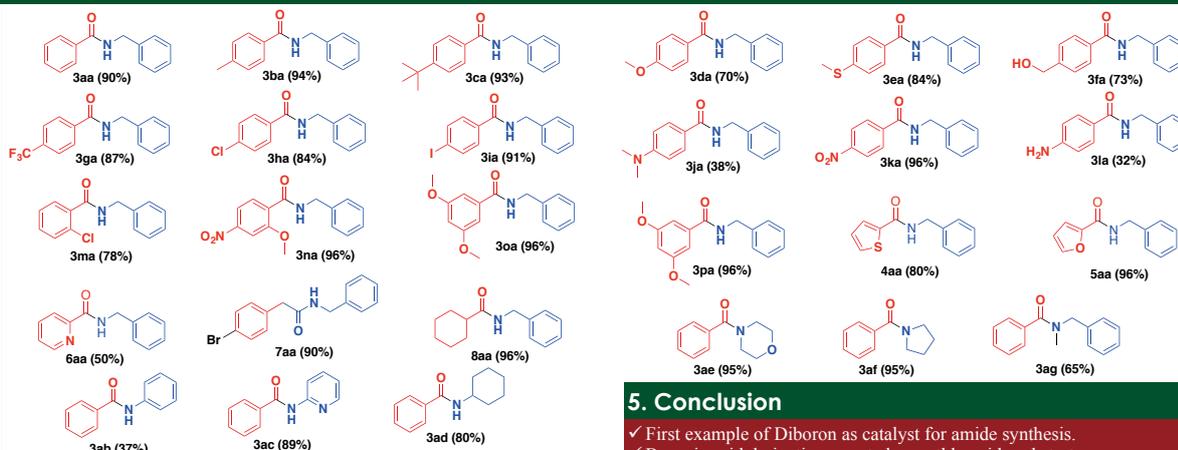
## 2. Screening of catalyst



<sup>a</sup>GC Yield (Chlorobenzene used as internal standard)

- ✓ Thermally reaction is very slow (3%).
- ✓ Confirms the role of diboron catalyst.
- ✓ Easy product purification by acid and base work up (>98 % pure)
- ✓ No need of inert condition
- ✓ Tetrakis(dimethylamido)diborane (Cat. 4) selected as best choice.

## 4. Substrate scope



\*isolated yields

## 5. Conclusion

- ✓ First example of Diboron as catalyst for amide synthesis.
- ✓ Benzoic acid derivatives reacted smoothly, wide substrate scope.
- ✓ Low catalyst loading (2 mol%) and shorter reaction time (7 hours).
- ✓ No need of molecular sieves or inert conditions. Simple purification process.
- ✓ Mechanistic and further application study in progress



# Synthesis of Aryl C-Glycosides via Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Halosugars and Arylzinc Reagents

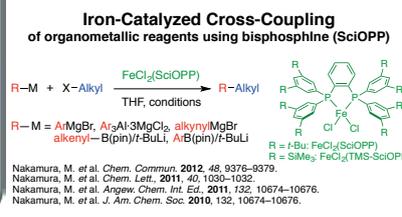
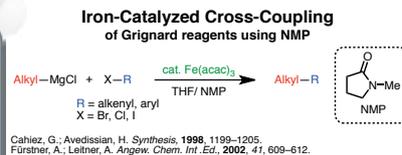
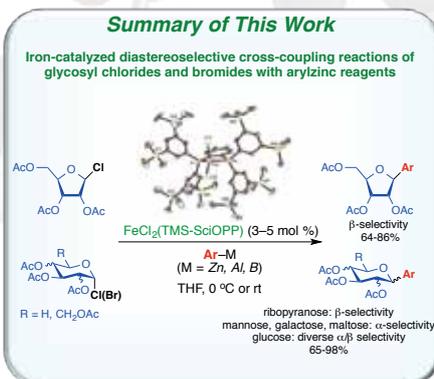
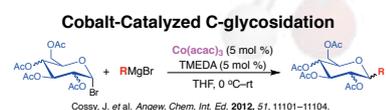
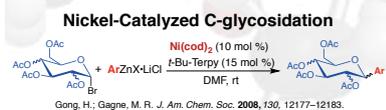
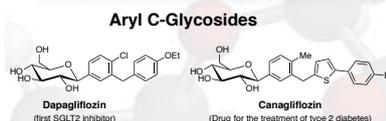
Laksmikanta Adak,<sup>1</sup> Shintaro Kawamura,<sup>1,2</sup> Gabriel Toma,<sup>1</sup> Toshio Takenaka,<sup>1</sup> Katsuhiko Isozaki,<sup>1</sup> Hikaru Takaya,<sup>1</sup> Ho C. Li,<sup>3</sup> Tony K. M. Shing,<sup>3</sup> and Masaharu Nakamura\*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Integrated Research Consortium on Chemical Science (IRCCS), Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

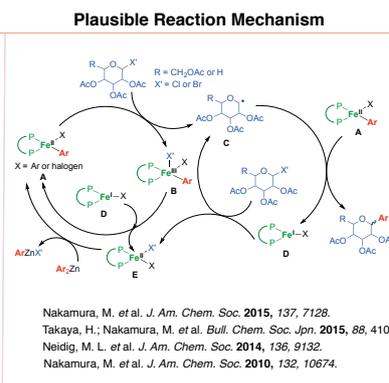
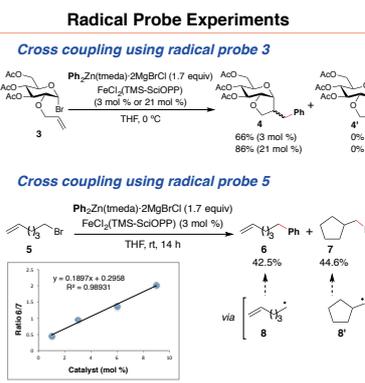
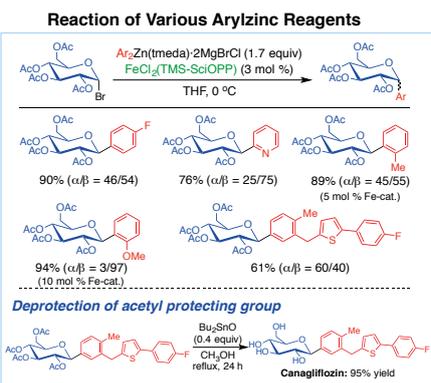
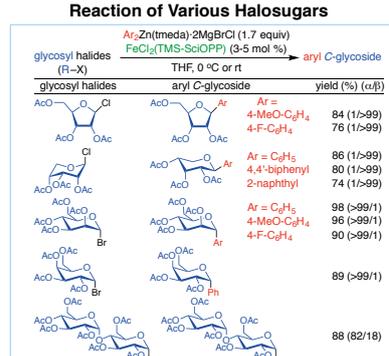
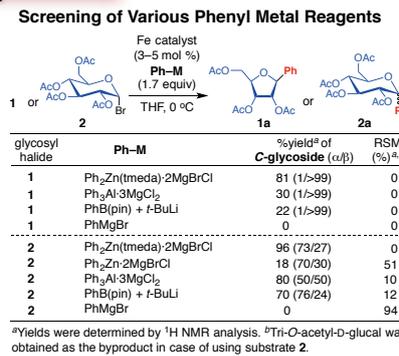
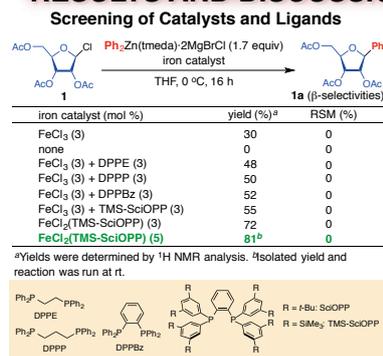
<sup>2</sup>Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Kyoto 615-8510, Japan

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Center of Novel Functional Molecules, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China

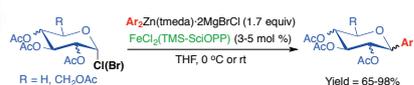
## INTRODUCTION



## RESULTS AND DISCUSSION



## Conclusion



• The first efficient synthesis of aryl C-glycosides using iron-catalyzed cross-coupling reaction of glycosyl chlorides and bromides with aryl and heteroaryl metal reagents

• The iron-bisphosphine complex, FeCl<sub>2</sub>(TMS-SciOPP) has proven as an effective catalyst to give the C-glycosidation products in high to excellent yield

# Iron-Catalyzed Enantioselective Cross Coupling of Haloesters with Aryl Boron Reagents

Chiemi Okuzono,<sup>1,2</sup> Takahiro Iwamoto,<sup>1,2,3</sup> Laksmikanta Adak,<sup>1,4</sup> Masayoshi Jin,<sup>5</sup> Hikaru Takaya,<sup>1,2</sup> and Masaharu Nakamura<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>International Research Center for Elements Science (IRCELS), Institute for Chemical Research, Kyoto University, Kyoto 611-0011

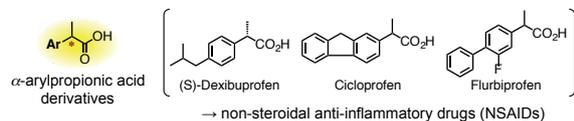
<sup>2</sup>Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8520

<sup>3</sup>CREST, Japan Science and Technology Agency (JST), Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

<sup>4</sup>Integrated Research Consortium on Chemical Science (IRCCS)

<sup>5</sup>Process Technology Research Laboratories, Pharmaceutical Technology Division, Daiichi Sankyo Co., Ltd., 1-12-1 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014

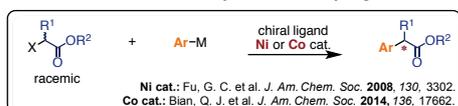
## Introduction



Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

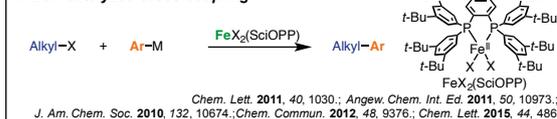
3d Transition metals are effective catalyst for cross coupling of alkyl halides in an enantioselective manner.

### Enantioselective transition-metal-catalyzed cross coupling

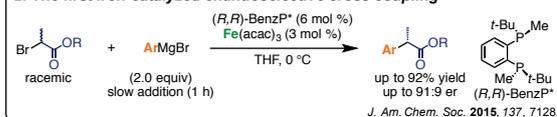


### Our previous work

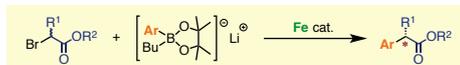
#### 1: Iron-catalyzed cross coupling



#### 2: The first iron-catalyzed enantioselective cross coupling



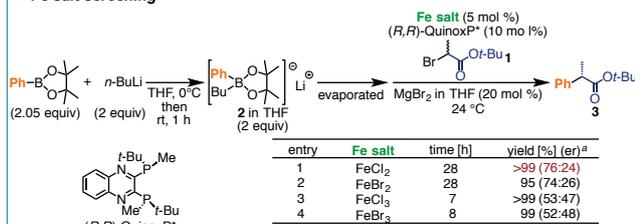
This work: Iron-catalyzed enantioselective cross coupling with aryl boron reagents



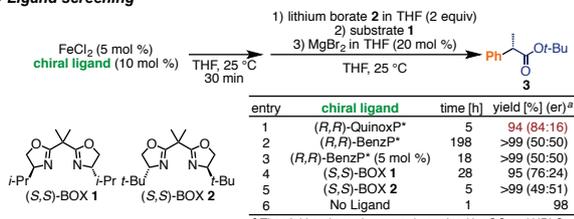
## Results and Discussion

### 1. Optimization of Reaction Conditions

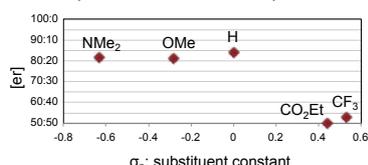
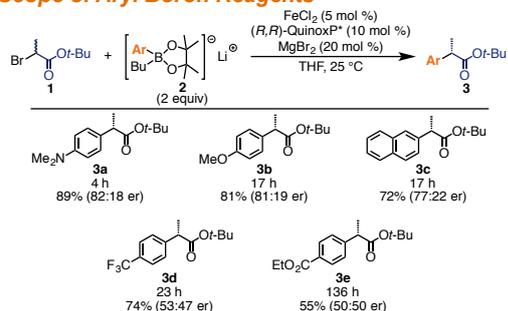
#### • Fe salt screening



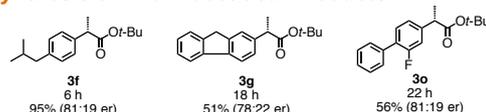
#### • Ligand screening



### 2. Scope of Aryl Boron Reagents

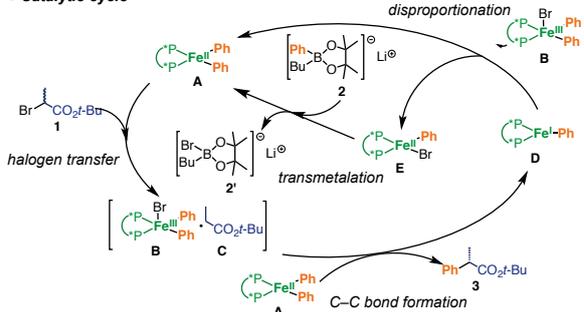


### 3. Synthesis of Pharmaceutical Products

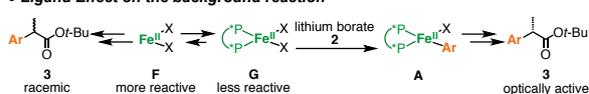


### 4. Proposed Mechanism

#### • Catalytic cycle

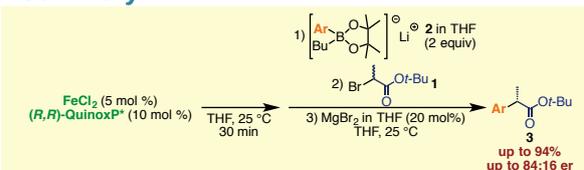


#### • Ligand Effect on the background reaction



- QuinoxP\* is relatively electron deficient comparing to BenzP\*.  
→ The reaction with iron species G proceeded to give optically active product 3.
- In the case of BenzP\* or electron-deficient aryl boron reagent  
→ Dihydroiron species G does not undergo transmetalation with 2, while iron species F catalyzed the reaction to give the racemic product 3.

## Summary



- Iron-catalyzed enantioselective cross coupling with aryl boron reagents has been achieved by using FeCl<sub>2</sub> and chiral bisphosphine ligand, QuinoxP\*.
- Several pharmaceutical products are synthesized in an optically active form.

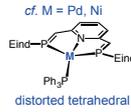
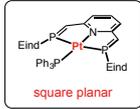


# 平面四角形構造を有する白金(0)錯体

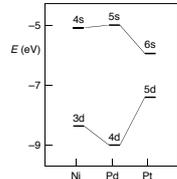
(<sup>1</sup>京大化研・<sup>2</sup>近大理工・<sup>3</sup>九大先導研)

○竹内 勝彦<sup>1</sup>, 田口 廣臣<sup>1</sup>, 谷川 一平<sup>1</sup>, 辻本 祥太<sup>2</sup>, 松尾 司<sup>2</sup>, 田中 宏昌<sup>3</sup>, 吉澤 一成<sup>3</sup>, 小澤 文幸<sup>1</sup>

## 1. 研究内容



- ✓ 平面四角形配位構造をもつ中性 Pt(0) 錯体を発見  
⇒ 形式 d<sup>10</sup> 錯体として特異な構造
- ✓ 相対論効果に起因する顕著な s-d 混成  
+ 低い LUMO (π\*) をもつホスファールケン配位子  
⇒ d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> の電子占有率が低下  
⇒ d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> への電子供与により平面構造を形成

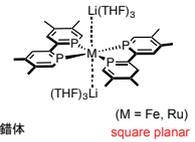


Takeuchi, K.; Taguchi, H.; Tanigawa, I.; Tsujimoto, S.; Matsuo, T.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Orawa, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016, 55, 15347.

## 2. 研究背景

- ✓ d<sup>10</sup> 金属錯体は、通常、四面体形 (Td) 構造が安定
- ✓ 平面四角形構造を有する d<sup>10</sup> 金属錯体は極めて珍しい
- ✓ 低配位リン配位子をもつ若干の例が存在

代表例: 8族金属のジアニオン性錯体 (M<sup>2-</sup>: 形式 d<sup>10</sup>)

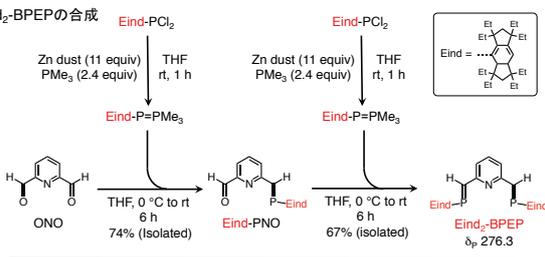


実際には、アピカル位の Li<sup>+</sup> を含めた 6 配位錯体

Le Floch, P. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 1251.; *Chem. Commun.* 2003, 1914.; *New J. Chem.* 2001, 28, 838.

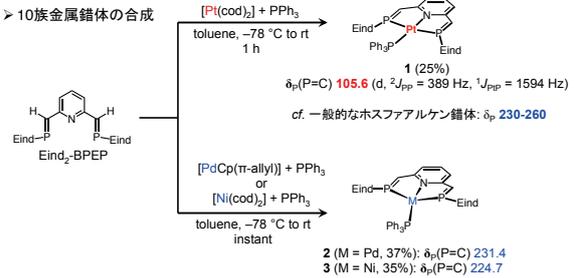
## 3. 錯体合成

### ➢ Eind<sub>2</sub>-BPEP の合成

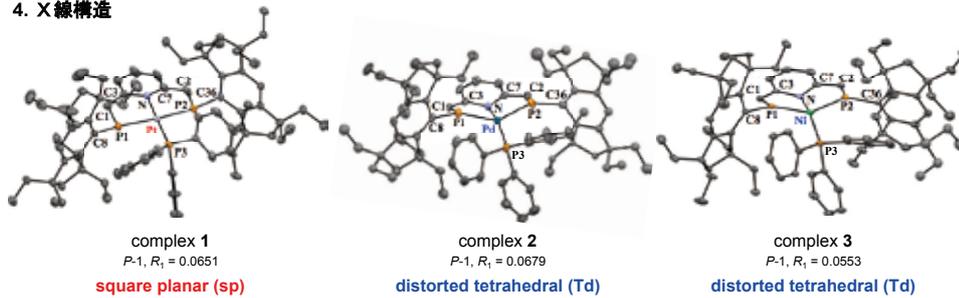


For phospho-Wittig reaction, see: Shah, S.; Protasiewicz, J. D. *Chem. Commun.* 1998, 3, 1585.

### ➢ 10族金属錯体の合成



## 4. X線構造

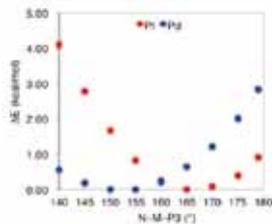
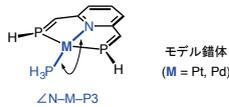


Selected Bond Lengths (Å) and Angles (°)

	Pt	Pd	Ni
M-P1	2.301(2)	2.349(1)	2.2552(9)
M-P2	2.325(2)	2.341(2)	2.2594(9)
M-N	2.082(5)	2.229(5)	2.056(2)
M-P3	2.270(2)	2.306(2)	2.232(1)
P1-C1	1.717(8)	1.704(7)	1.706(3)
P2-C2	1.721(8)	1.705(7)	1.713(3)
C1-C3	1.40(1)	1.401(9)	1.427(3)
C2-C7	1.38(1)	1.420(7)	1.414(4)
N-M-P3	173.0(2)	156.2(1)	154.97(6)
P1-M-P2	158.71(7)	141.09(6)	148.26(3)
C8-P1-C1-C3	166.8(6)	175.3(5)	175.4(2)
C36-P2-C2-C7	148.6(7)	175.1(5)	166.1(2)
ΣM	359	370	370

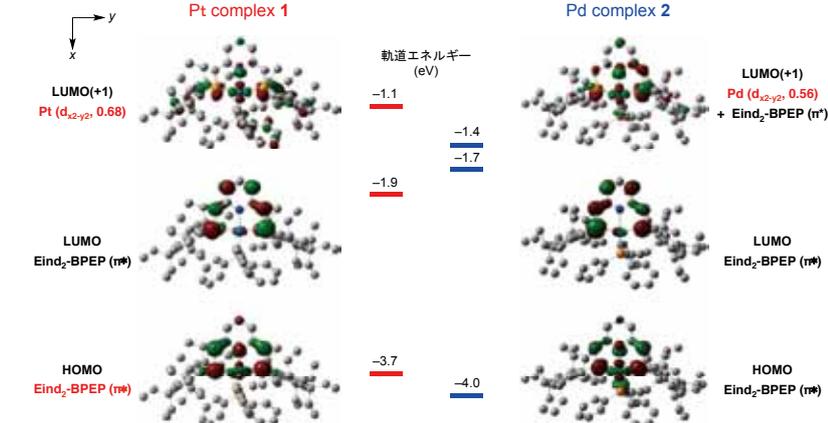
## 5. DFT計算

### ➢ 錯体構造の角度依存性



- ✓ リン上に置換基が存在しない場合でも、Pt錯体は sp 構造で、Pd錯体は Td 構造で安定化する傾向が認められる。

### ➢ 錯体の分子軌道解析



Pt錯体とPd錯体との共通点

- ✓ 金属の酸化状態は低い: NBO charge Pt (0.18), Pd (0.20)
- ✓ HOMOに Eind<sub>2</sub>-BPEPの π\* 軌道の寄与が大きい
- ✓ π 逆供与 (M → Eind<sub>2</sub>-BPEP) に対応する軌道は見えない

Pt錯体とPd錯体との相違点

- ✓ Ptの orbital occupancy: d 9.15, s 0.62  
⇐ s-d 混成の寄与が大 (相対論効果)
- ✓ Pdの orbital occupancy: d 9.37, s 0.39  
⇐ 相対的に s-d 混成の寄与小



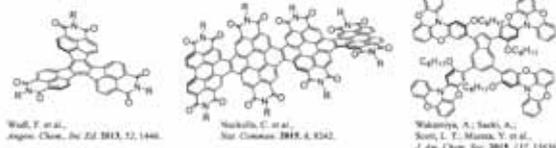


# アザペリレン骨格を配位子に含む三次元 $\pi$ 共役錯体

Michihisa Murata,<sup>1,2</sup> Masahiro Tsukao,<sup>1</sup> Atsushi Wakamiya,<sup>1</sup> Yasujiro Murata<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan  
<sup>2</sup>PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

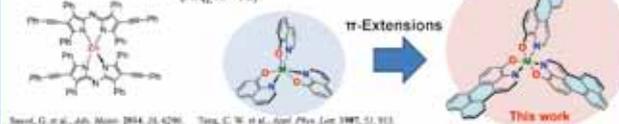
## 1. Introduction

### Examples of 3D $\pi$ -Systems for Thin Film Devices

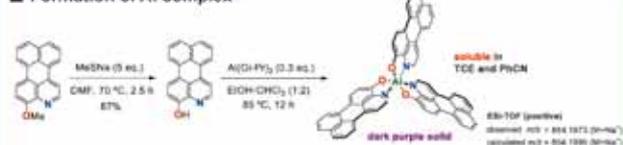


### 3D $\pi$ -Systems by Metal-Coordination

- Electron-transport materials
- Light-emitting materials (Alq<sub>3</sub>, M = Al)

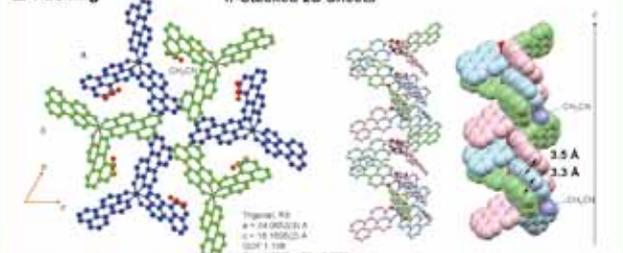


### Formation of Al complex



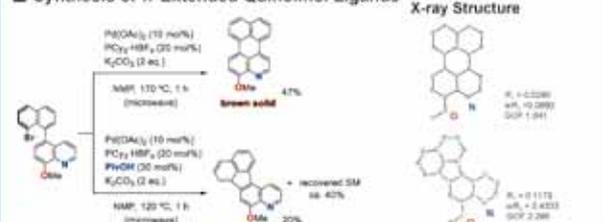
### Packing

### $\pi$ -Stacked 2D Sheets

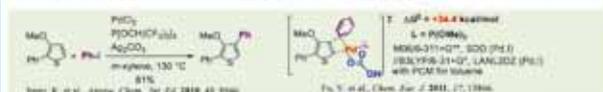


## 2. Results and Discussion

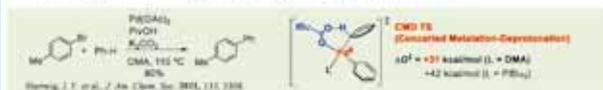
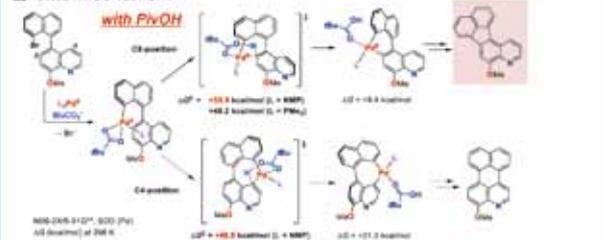
### Synthesis of $\pi$ -Extended Quinolinol Ligands



### Heck-type Arylation Mechanism



### CMD Mechanism

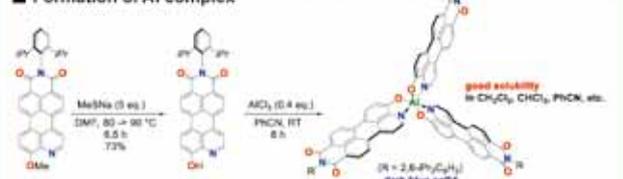


### Synthesis of $\pi$ -Extended Quinolinol Ligand with an Imido Group

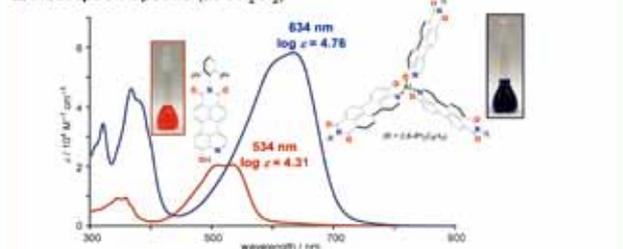


### Formation of Al Complex with an Imide Group

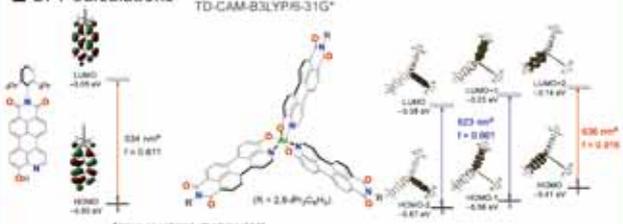
### Formation of Al complex



### Absorption Spectra (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)



### DFT Calculations



## 3. Summary

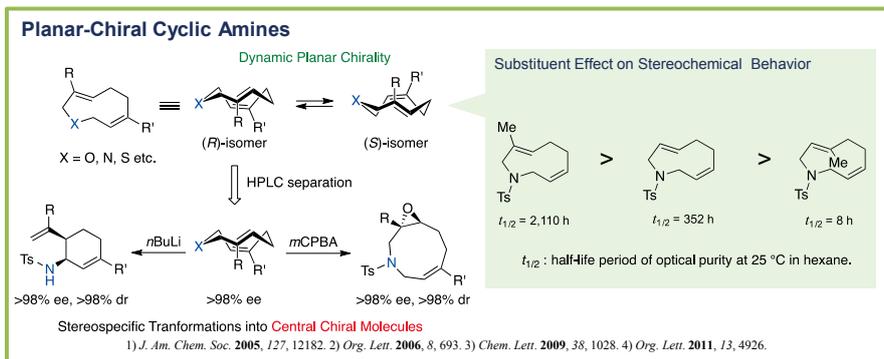
Synthesis of  $\pi$ -Extended Quinolinol Ligands by Intramolecular Direct Arylation  
 without PivOH (Pd salt)  
 170 °C  
 Heck-type  
 with PivOH  
 120 °C  
 CMD  
 Synthesis of  $\pi$ -Extended Aluminum Complex  
 honeycomb structure  
 $\lambda_{max}$  = 634 nm  
 $\log \epsilon$  = 4.78  
 $R$  =  $n$ -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

Acknowledgements  
 SPring-8, JASRI  
 BL40XU  
 Prof. H. Takaya, Prof. T. Sasaki (Kyoto Univ.)

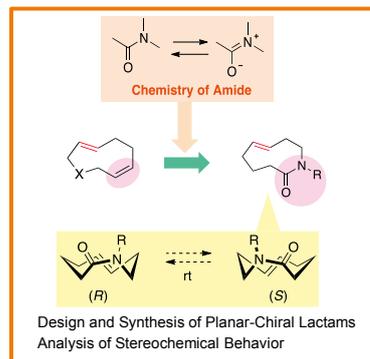
# 面不斉中員環ラクタムの合成, 立体化学挙動およびその変換

○阿野勇介<sup>1</sup>, 岡本真梨子<sup>2</sup>, 吉田祐樹<sup>2</sup>, 井川和宣<sup>1,2</sup>, 友岡克彦<sup>1,2</sup>  
(九大先導研<sup>1</sup>, 九大院総理工<sup>2</sup>)

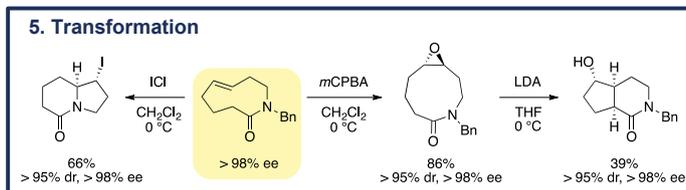
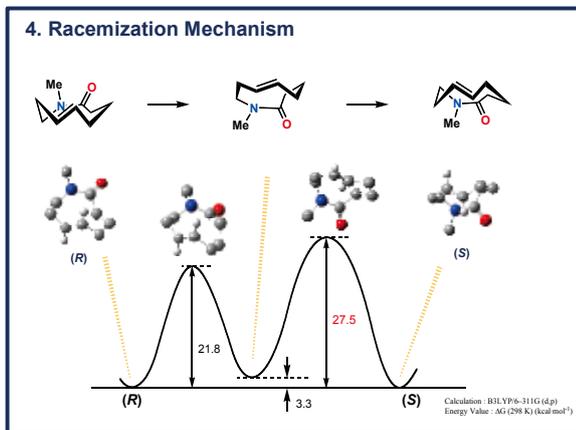
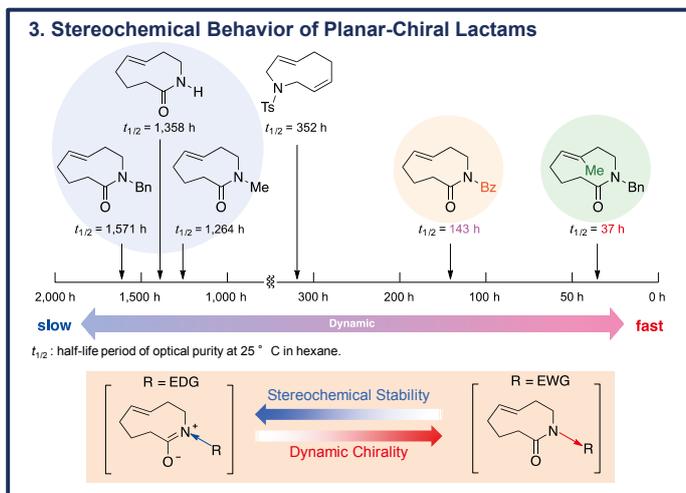
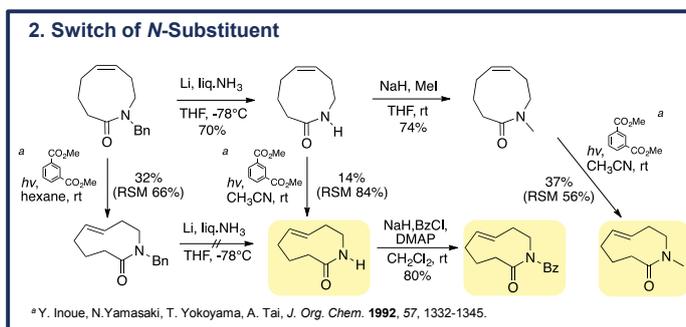
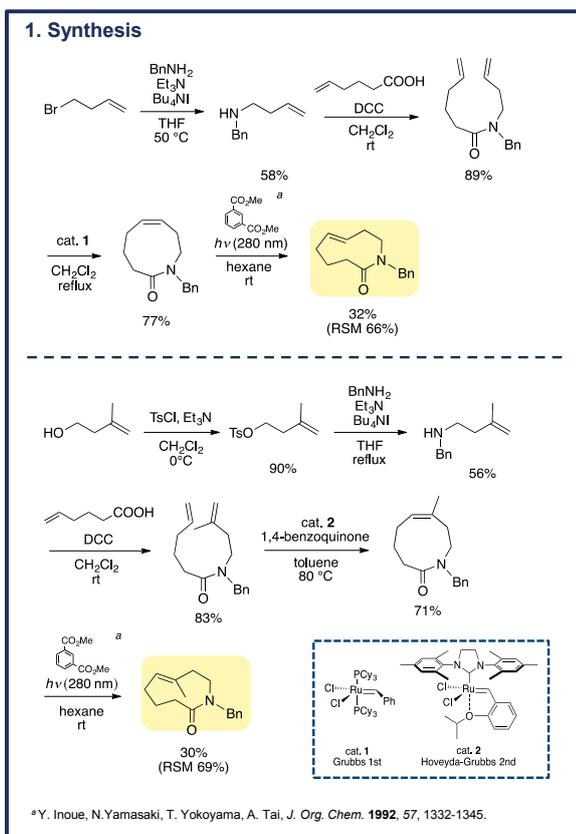
## Background



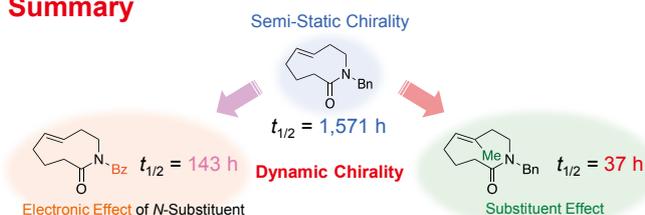
## This Work



## Result



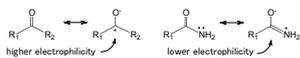
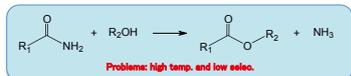
## Summary



# CeO<sub>2</sub>触媒によるアミドのエステル化に関する理論的研究

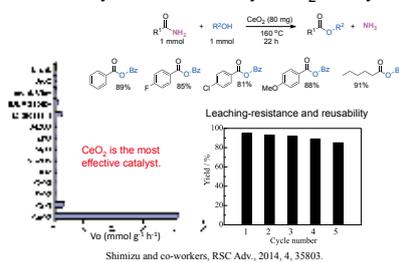
○蒲池高志<sup>1</sup>、森田能次<sup>1</sup>、鳥屋尾隆<sup>2</sup>、清水研一<sup>2</sup>、吉澤一成<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>九州大学 先導物質化学研究所、<sup>2</sup>北海道大学 触媒科学研究所

## Alcoholysis of Amides



- Alcoholysis of amides usually requires heating under strongly acidic or basic conditions because of difficulty in cleaving thermodynamically stable amide bonds.
- Synthetic application of amide solvolysis is limited.
- Various non-catalytic methods of amide alcoholysis have been reported, they suffer from use of excess amount of promoter (such as HCl and NaNO<sub>2</sub>) and generation of inorganic or organic wastes.

## Alcoholysis of Amides by CeO<sub>2</sub> catalyst



## Theoretical Methods



Program: DMol3 in Material Studio

Functional:

- Perdew-Burke-Ernzerhof functional with the generalized gradient approximation (GGA-PBE)

Basis set:

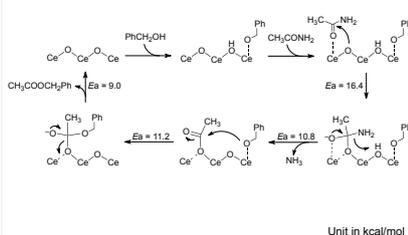
- DND double numerical basis set plus a polarization d-function on all non-hydrogen atoms for geometry optimization
- DNP double numerical basis set plus a polarization d-function on all hydrogen atoms for single-point energy calculations

Transition state search:

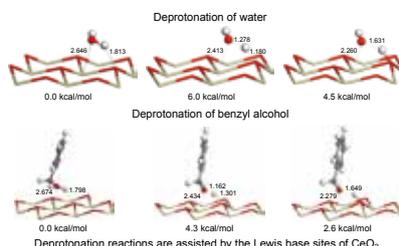
- The linear and quadratic synchronous transit (LST/QST) complete search

CeO<sub>2</sub>(111) surface slab with 9 atomic layers  
 p(3×3) surface unit cell  
 20 Å vacuum height

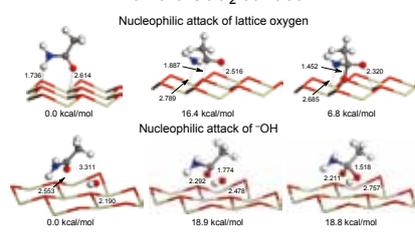
## Proposed Mechanism



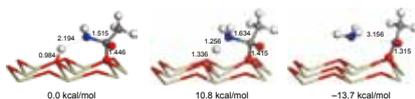
## Deprotonation reactions on the CeO<sub>2</sub> surface



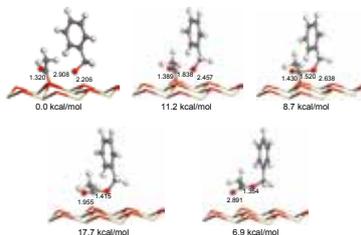
## Nucleophilic attack of lattice oxygen on the CeO<sub>2</sub> surface



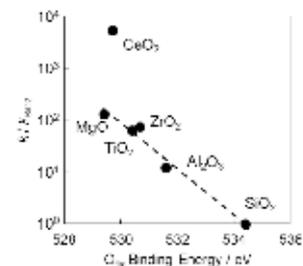
## Deamination of amide on the CeO<sub>2</sub> surface



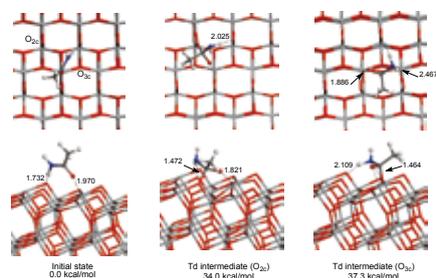
## Ester formation on the CeO<sub>2</sub> surface



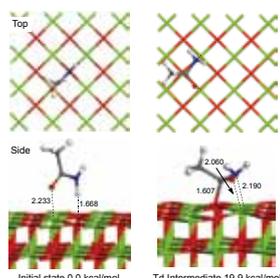
## Correlation between O<sub>1s</sub> binding energies and reaction rates



## Nucleophilic attack of lattice oxygen on the TiO<sub>2</sub> surface



## Nucleophilic attack of lattice oxygen on the MgO surface



## Catalytic Interplay between Lewis Acid and Base sites of metal oxides

- Reaction rate: CeO<sub>2</sub> >> TiO<sub>2</sub> > MgO
- Basicity of metal oxides (Mulliken charge on lattice oxygen): MgO (-0.45) > CeO<sub>2</sub> (-0.35) > TiO<sub>2</sub> (-0.29)  
Stronger base (better) <-----> Weaker base
- Lewis acidity of metal oxides (Mulliken charge on carbonyl carbon and C=O distance of acetamide): MgO (0.17) < CeO<sub>2</sub> (0.18) < TiO<sub>2</sub> (0.19)  
MgO (1.247) < CeO<sub>2</sub> (1.253) < TiO<sub>2</sub> (1.261)  
Weaker Lewis acid <-----> Stronger Lewis base (better)

The balanced Lewis acid and base strength of CeO<sub>2</sub> is essential to activate the strong amide bond.



# 接着の分子論

## 1. Introduction

Cc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(OCCO)cc2  
 Epoxy resin

Metal aluminum

① Epoxy resin  
 ② Water molecular layer  
 ③ Aluminum oxide surface  
 ④ Aluminum metal

The origin of adhesion interaction is  
 Chemical bond  
 Intermolecular force  
 ⋮  
 ⋮

**Mechanisms of adhesion**

Mechanical Coupling

Electrostatic Force

Molecular Diffusion

Chemical Bond

Intermolecular force

A. J. Kinloch, J. Mater. Sci. 15, 1 (1980).

**Purpose of This Research**

To investigate the role of water molecular layer in adhesion by quantum chemical approach

## 2. Calculation Method

### 2.1. Models

Adhesive molecule: epoxy resin  
 Adherend surface: hydroxylated alumina surface  
 with or without adsorbed water  
 Atoms: 1566, 1776, 1986 /unit cell  
 Parameter: a = 27.9 Å, b = 25.2 Å

①

  
 Unit cell of Epoxy resin (6 molecules)

②

  
 Water molecular layer

③

  
 Hydroxylated  $\gamma$ -alumina (0 0 1) surface

Slab Model

### 2.2. Methods

Program: DFTB+ (Materials Studio 6.1)  
 Slater-Koster library: matsci  
 k-point set:  $1 \times 1 \times 1$   
 Charge: 0  
 Spin Multiplicity: 1

### 2.3. Adhesive force calculation

- The adhesive molecules were displaced perpendicular to the surface and the energies were plotted. The energy-displacement ( $E-\Delta r$ ) plots were approximated to potential curves.  

$$E = D_c(1 - e^{-a\Delta r})^2$$
- Potential curves were differentiated to obtain force-displacement ( $F-\Delta r$ ) curves.  $F_{max}$  is defined as the maximum value of  $F$ .  

$$F = dE/d\Delta r = 2D_c a e^{-a\Delta r}(1 - e^{-a\Delta r})$$
- Adhesion stress was obtained by  $F/A$ .  
 (A: cross-sectional area of calculation model)

## 3. Results

### Optimized structures

Model 1  
 (thickness: 0 Å)

Model 2  
 (thickness: 3 Å)

Model 3  
 (thickness: 6 Å)

Model 4  
 (thickness: 9 Å)

Binding energy

- Resin/Metal (No water)
- Resin/Water + Metal
- Resin + Water/Metal

Total Energy - displacement plots

Adhesive Stress - displacement curve

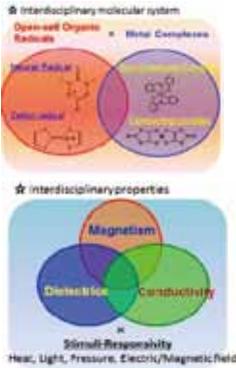
Model	$E_{R/A}$	$E_{R/W}$	$E_{W/M}$
1	319.8	-	-
2	-	288.6	355.3
3	-	257.5	347.1
4	-	255.4	349.7

## 4. Conclusions

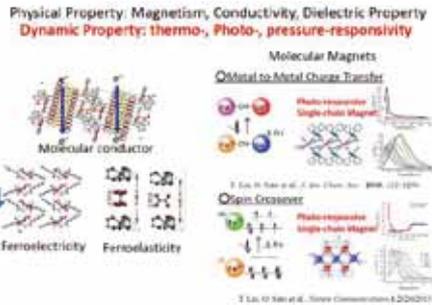
- Hydrogen bonds play an important role for the adhesion between aluminum oxide surface and epoxy resin.
- The interaction energy between epoxy resin and water is smaller than that between epoxy resin and aluminum oxide surface.
- Water molecules have an important influence on the adhesion between aluminum oxide surface and epoxy resin.
- The adhesion stress of the interface between epoxy resin and alumina surface decrease as the thickness of water molecular layer increases.



**Introductions**



**Molecular-based Materials with Dynamic Physical Properties**



**How to Realize Molecular-based Materials**



**Key Points**

- \* Properties of Single molecule.
- \* Intermolecular Interactions in solid state.
- \* Symmetry of Molecular Crystals.

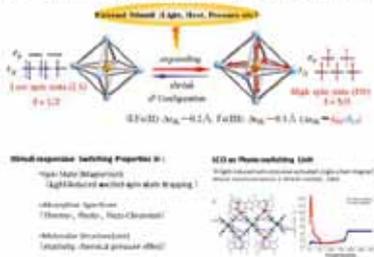
**Molecular Design and Crystal Engineering !**

Topics Here:

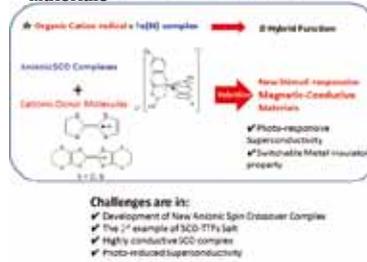
**Stimuli-responsive Conductivity**

**Stimuli-responsive Conductivity**

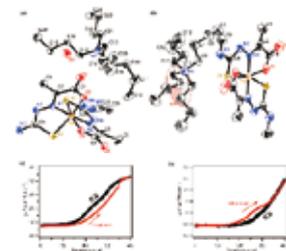
**Spin Crossover Complex as a Stimuli-responsive Building Unit**



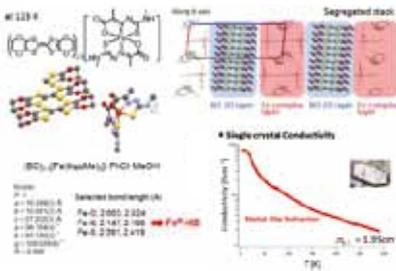
**Strategy Toward Conductive-SCO Hybrid Materials**



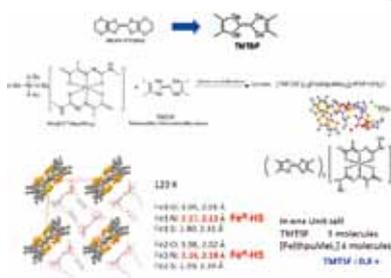
**Anionic Fe(III) Spin Crossover Complexes**



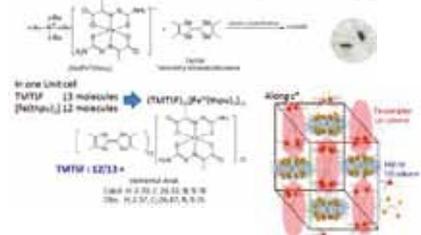
**(BO)<sub>2.5</sub>[Fe(Methpu)<sub>2</sub>]·PhCl·MeOH**



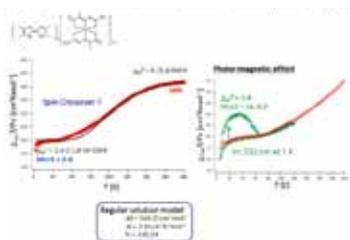
**Crystal Structure of (TMTSF)<sub>3</sub>[Fe<sup>III</sup>(Methpu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>**



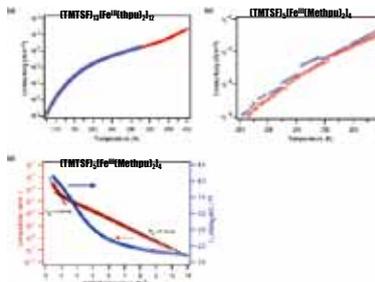
**Crystal Structure of (TMTSF)<sub>13</sub>[Fe<sup>III</sup>(thpu)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>**



**Magnetic Properties of (TMTSF)<sub>13</sub>[Fe<sup>III</sup>(thpu)<sub>2</sub>]<sub>12</sub>**



**Electronic Conductivities TMTSF-SCOs**



**Summary of Results**

TTF analogues	Iron	radical of S.A.	charge	Magnetic Properties	Switching Properties	σ<sub>300K</sub> (S/cm)
TTF	MethpuMe	1.5	+1	SCO (non-magnetic)	None	1.4
BT	PhthpuMe	2.3-2	+0.4	High spin	None	1.4
Thpu	PhthpuMe	2.3-2	+0.8	High spin	Semiconductor	5.3 × 10 <sup>4</sup>
TMTF	Phthpu	3.3-2	+0.52	SCO (HS/LS)	Semiconductor	2.3 × 10 <sup>4</sup>

**Challenges:**

- Development of New Anionic Spin Crossover Complex
- 1st example of SCO-TTF salt
- Highly conductive SCO complex
- Photo-induced superconductivity

# 芳香族ジイミドを基盤とした高次構造体の光メカニカル効果

九大先導研 ○五島 健太・谷 文都

Kyushu Univ. IMCE  
g2k@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

## Introduction

Materials that are capable of change their shape and size, or of actuation by physical stimuli are of particular importance as media for conversion energy to mechanical work. Such mechanically responsive or actuating materials are promising candidates as dynamically active elements providing a wide range of applications such as artificial muscles, actuators, and electromechanical devices. These mechanical responses are based on local chemical changes triggered by molecular motors, which transferred to distortion of macroscopic shape of bulk material. If physical stimulus is photo-irradiation, mechanical response materials are classified into three mechanisms. One is *is-trans* isomerization, the others are ring opening and closure reactions, and cycloaddition reactions.<sup>1</sup>

We recently found the photochemical reaction of naphthalene diimides (NDI) having alkylamino side chains in the solid states<sup>2</sup>. Upon irradiation of light ( $\lambda = 370$  nm), the compound **1** showed color change from yellow to black (Fig. 1b). This came from the formation of radical anion of **1** as evidenced by UV-Vis/IR spectroscopy. Furthermore, the crystal **1** showed photo-mechanical motion (Fig. 1c).

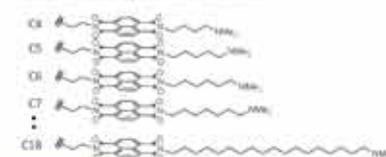


Fig. 1. (a) Chemical structures of **1** and **1<sup>•-</sup>**. (b) Color change of the crystal of **1** upon photo-irradiation ( $\lambda = 370$  nm). (c) Photo-mechanical motion of the crystal of **1**.

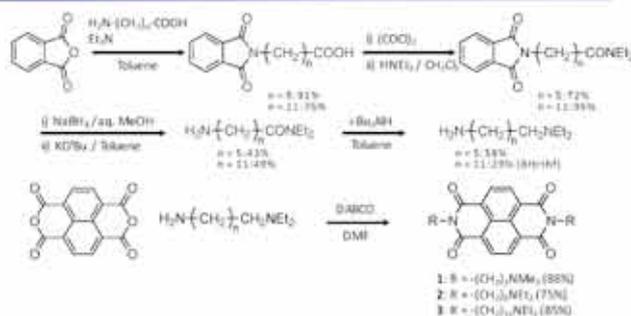
- [1] Wei, H. X.; Panda, M. C.; Salim, S. E.; Nemanic, P. *CrystEngComm* **2014**, *14*, 1850-1858.  
[2] Matsumoto, Y.; Sato, S.; Kubono, K.; Sakai, J.; Shimizu, I. *Chemistry - European Journal* **2014**, *20*, 7205-7216.

## Objective

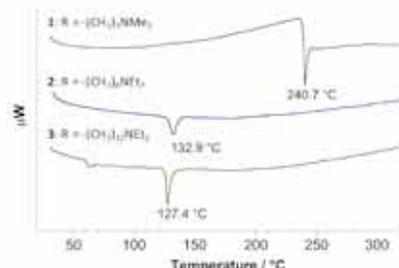
We suggested that the photo-mechanical motion of **1** originated from the electrostatic repulsion among **1<sup>•-</sup>**, **(1<sup>•-</sup>)<sub>2</sub><sup>-</sup>**, and **1<sup>•-</sup>**. If we spatially separate the donor group of NDI from the acceptor imide moiety by long alkyl chain, van der Waals force would be dominant or compete with electrostatic interactions. NDI having long alkylamino chain would give an answer as to the question "how long we can separate the donor group of NDI from core moiety." Overcoming these problems have possibilities of controlling photo-mechanical motion by chemical modification.



## Synthesis

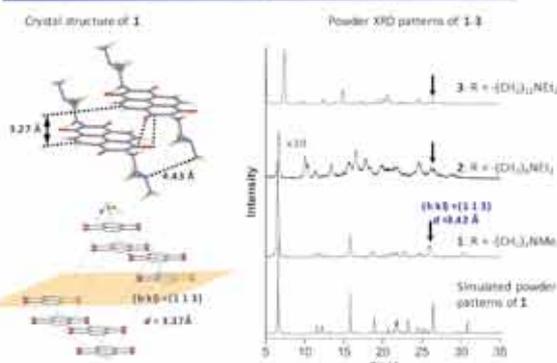


## Thermal Analysis



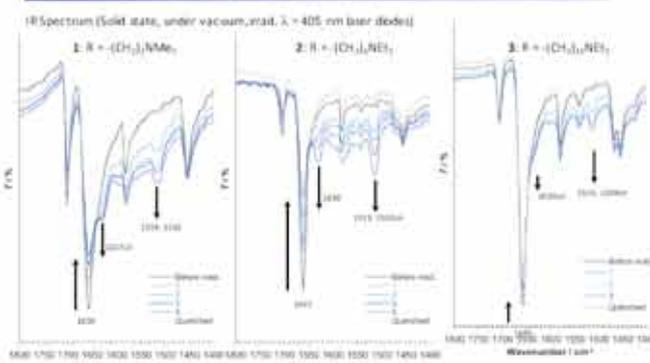
- No weight loss was found as monitored by TG.
- M.p. shifted to lower temperature with increasing of chain length

## Structure and packing



- Characteristic peak was observed at  $d = 3.4$  Å suggesting presence of  $\pi$ - $\pi$  stacking
- Less crystallinity of **2**

## Photo-response



- The peaks at 1656, 1661, and 1655 are due to neutral carbonyl.
- The new peak appeared at 1627, 1630, and 1630 by photo-irradiation. These are characteristic band corresponding radical anion.
- Significant decreasing intensity of  $\nu$ C=O in **2** was observed.

## Summary

We developed synthesis of *N,N'*-bis(*N,N*-dialkylamino-yl)naphthalene tetracarboxylic diimide molecules. The condensation reaction of naphthalene tetracarboxylic anhydride with diamine was found to be high yield in the presence of DABCO.

In the packing of the microcrystals of **1-3**, characteristic peak was observed at  $d = 3.4$  Å, suggesting presence of  $\pi$ - $\pi$  stacking. However the crystallinity of **2** was somewhat different from **1** and **3**. The powder pattern diffraction of **2** showed complicated peaks as compared with **1** and **3** with weak intensity.

The prepared compounds **1-3** showed photo-response by irradiation at  $\lambda = 405$  nm, though donor groups of NEt<sub>2</sub> in **2** and **3** are separated from acceptor imide moiety. Particularly, the radical anion of **2<sup>•-</sup>** was significantly converted from neutral **2** by photo-irradiation. The reason why these observations need more information; direct surface observation and/or magnetic measurement. The current research is in progress under this guide and will reveal in due course.

## Acknowledgements

Hisuke Matsumoto (IMCE, XRD)  
Shinji Kanegawa & Osamu Sato (IMCE, IR)

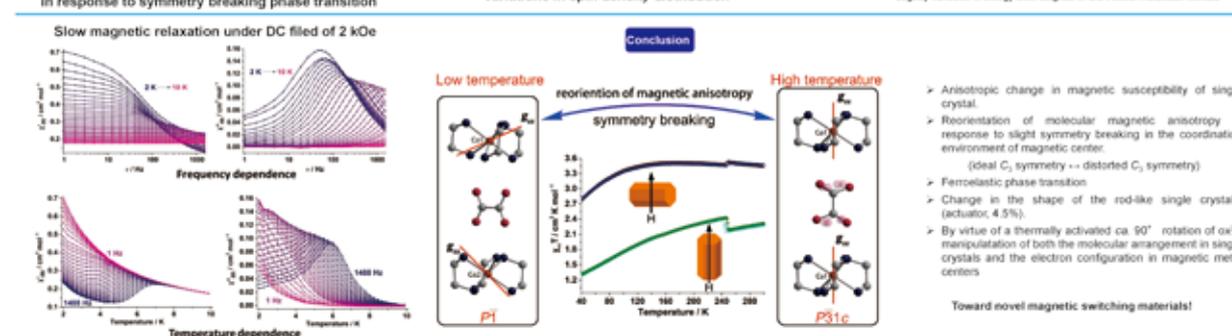
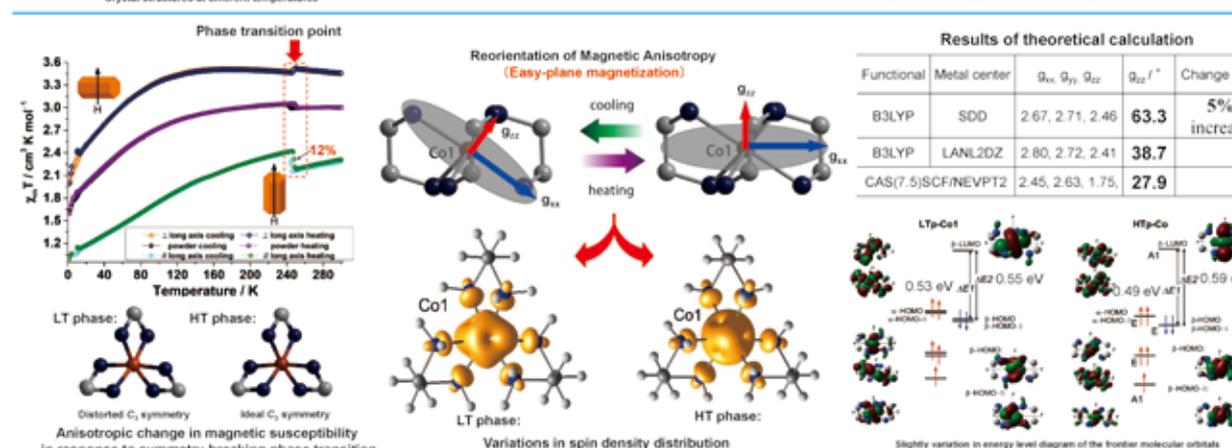
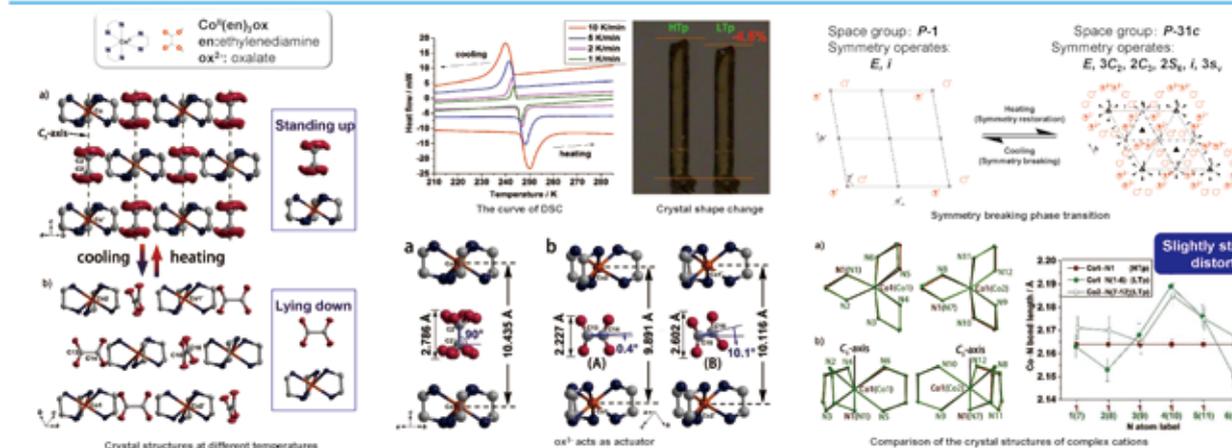
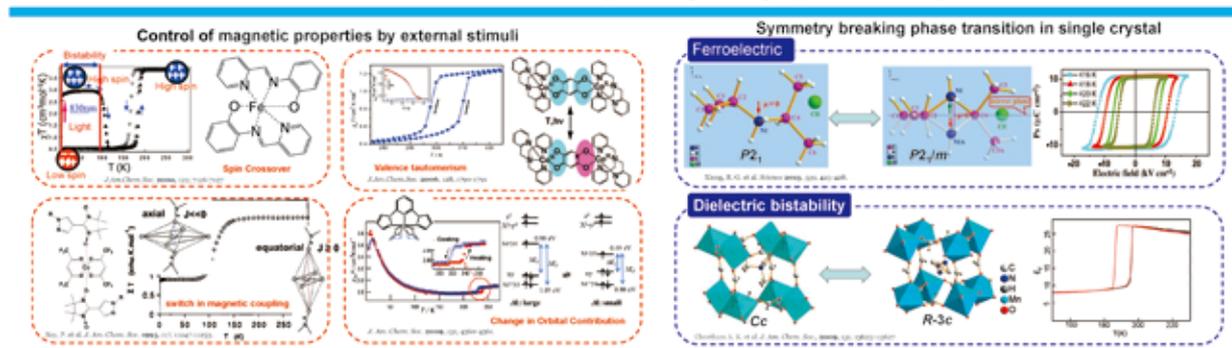
This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(C) (no. 1845699) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

# コバルト錯体の磁気異方性スイッチング

## Anisotropic Change in the Magnetic Susceptibility of a Dynamic Single Crystal of a Cobalt (II) Complex

Zi-Shuo Yao, Osamu Sato\*

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University



- > Anisotropic change in magnetic susceptibility of single crystal.
  - > Reorientation of molecular magnetic anisotropy in response to slight symmetry breaking in the coordination environment of magnetic center: (ideal C<sub>3</sub> symmetry → distorted C<sub>3</sub> symmetry)
  - > Ferroelastic phase transition
  - > Change in the shape of the rod-like single crystals, (actuator, 4.5%).
  - > By virtue of a thermally activated ca 90° rotation of ox<sup>2-</sup>, manipulation of both the molecular arrangement in single crystals and the electron configuration in magnetic metal centers
- Toward novel magnetic switching materials!



# X線吸収微細構造(XAFS)測定に基づくチオフェン誘導体の酸化カップリング重合反応機構の解明

○平井智康<sup>1,2,3</sup>, 永江勇介<sup>2</sup>, 神谷和孝<sup>1</sup>, 西堀麻衣子<sup>4</sup>, 高原 淳<sup>1,2,3</sup>  
<sup>1</sup>九大先導研、<sup>2</sup>九大院工、<sup>3</sup>I2CNER、<sup>4</sup>九大総理工

## 緒言

ポリ3-ヘキシルチオフェン (P3HT)

酸化カップリング重合は反応溶媒に依存する  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2018, 56, 2075-2078

分子量、レジオレギュラリティーの制御は不可  
 簡便な手法での合成が可能であるため、  
 学術的のみならず  
 工業的な応用が期待される重合法

■ 無溶媒重合  
 10:1 → 2:1  
 40:1 → 2:1  
 30:1 → 2:1

■ 微細空孔を利用した反応  
 微細空孔およびそのサイズが3HTの無溶媒酸化カップリング重合に与える影響を明らかにする  
*Uemura et al., Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 4387-4390

## 3HTの無溶媒酸化カップリング重合

■ 化学量論比 ■ 無溶媒 (Bulk)

■ クロロホルムを溶媒として選択

■ <sup>1</sup>H NMR Spectra

■ IR Spectra

■ 3HTの4位での副反応 副反応からなるP3HT

■ 3HTの4位での副反応の抑制

■ 3HTの4位での副反応の抑制

## ゼオライトへの3HT内包挙動評価

■ BET 測定

■ TGA 測定

■ 1H NMR Spectra

■ 3HTの4位における副反応は生じるがバルクと比較して抑制される

## 微細空孔の効果

■ 1H NMR Spectra

■ 微細空孔の効果

Samples	M <sub>n</sub>	PDI
P3HT in bulk	3,000	4.5
P3HT in CHCl <sub>3</sub>	35,600	2.1
P3HT in zeolite	22,700	2.9

■ 3HTの4位における副反応の抑制を達成

## 微細空孔のサイズ効果

■ 1H NMR Spectra

■ WAXD

■ 3HTの4位における副反応は生じるがバルクと比較して抑制される

## 無溶媒酸化カップリング重合に基づくP3HTの調製

■ MOFを用いたP3HTの調製

■ 1H NMR Spectra

■ XAFS

Samples	M <sub>n</sub>	PDI
P3HT in bulk	3,000	4.5
P3HT in CHCl <sub>3</sub>	35,600	2.1
P3HT in zeolite	22,700	2.9
P3HT in halloysite	7,000	4.0
P3HT in MOF	29,500	3.2

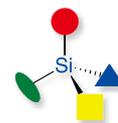
■ MOFを用いることで3HTの無溶媒酸化カップリング重合を達成

## 結論

- 3HTの無溶媒酸化カップリング重合には4位での副反応の抑制が必要不可欠
- 微細空孔のサイズは3HTの4位の副反応に大きな影響を及ぼす

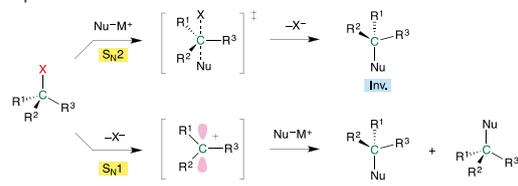
# キラルジアルコキシシランの グループ選択的求核置換反応とその立体化学

井川和宣<sup>1,2</sup>・重松和樹<sup>2</sup>・O友岡克彦<sup>1,2</sup>  
(九大先導研<sup>1</sup>・九大院物質理工<sup>2</sup>)

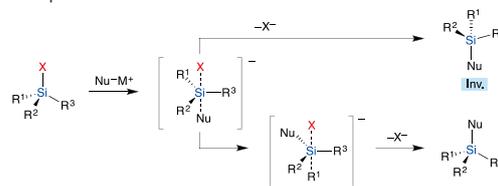


## Background

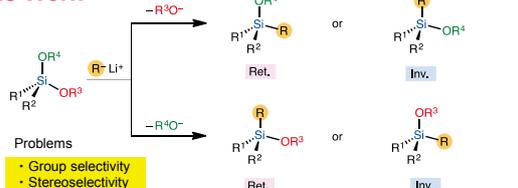
### Nucleophilic Substitution of Chiral Carbon



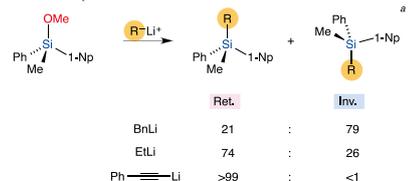
### Nucleophilic Substitution of Chiral Silicon



## This Work



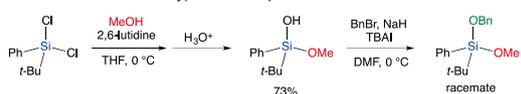
## Representative Example



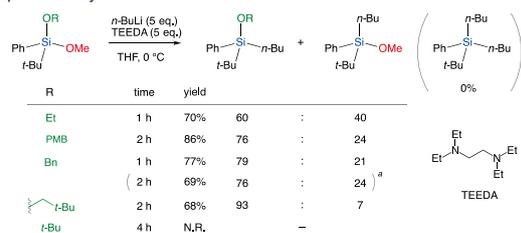
<sup>a</sup>L. H. Sommer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 5802.

## Results

### Preparation of Substrate : Typical Example

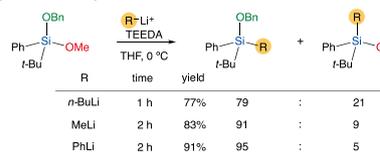


### Group Selectivity

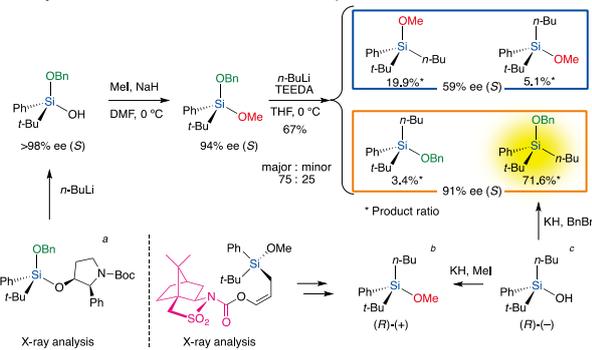


<sup>a</sup>Without TEEDA.

### Scope of Nucleophile



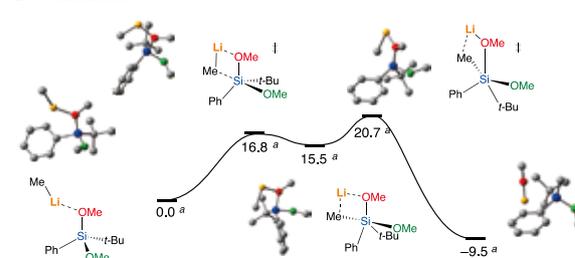
### Study on Stereochemical Course of Nucleophilic Substitution Reaction



<sup>4</sup>K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 408.  
<sup>5</sup>A. Nakazaki, T. Nakai, K. Tomooka, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 2235.  
<sup>6</sup>K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16132.

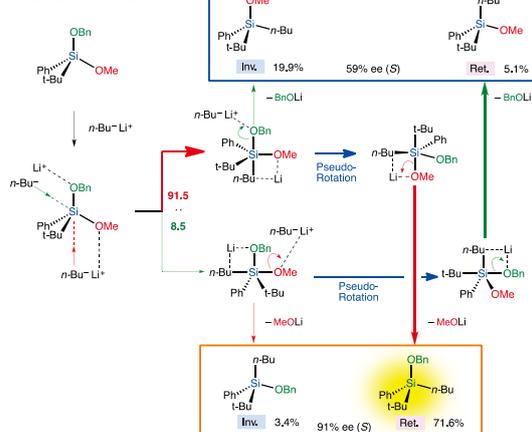
## Discussion

### DFT Calculation

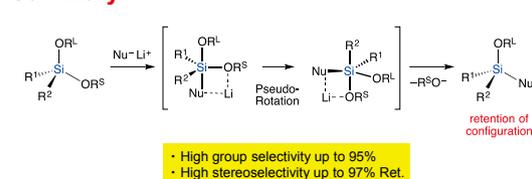


<sup>a</sup>Relative ZPE at B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory

### Plausible Mechanism



## Summary





## IRCCS 統合物質創製化学研究推進機構

---

**阿波賀邦夫 エネルギー・資源研究プラットフォーム**

〒464-8602 名古屋市千種区不老町 名古屋大学大学院理学研究科  
TEL 052-789-2291 FAX 052-789-5947

**中野 環 新反応・新触媒研究プラットフォーム**

〒001-0021 北海道札幌市北区北 21 条西 10 丁目 北海道大学触媒科学研究所  
TEL 011-706-9155 FAX 011-706-9156

**島川祐一 マテリアル研究プラットフォーム**

〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター  
TEL 0774-38-3110 FAX 0774-38-3118

**吉澤一成 ケムバイオ研究プラットフォーム**

〒819-0395 福岡市西区元岡 744 九州大学先端物質化学研究所  
TEL 092-802-2529 FAX 092-802-2528

---

**機構事務室**

〒464-8602 名古屋市千種区不老町 名古屋大学物質科学国際研究センター  
TEL 052-789-5907 FAX 052-789-5900

**IRCCS**, Integrated Research Consortium on Chemical Sciences