

CAMT Newsletter

2022年6月30日 No.26

目次

1. アニュアルレポート発行のお知らせ	1
2. 最新研究成果	1
3. 受賞・採択のお知らせ	2
4. シンポジウム・研究会等のお知らせ	2
5. 新論文のご紹介	3

1. アニュアルレポート発行のお知らせ

アトミックデザイン研究センターの2021年度の研究成果報告として、アニュアルレポートを発行しました。
[こちら](#) (11.4MB) をご覧ください。

2. 最新研究成果



藤原 邦夫 助教、芝原 正彦 教授らの研究グループは、分子動力学法に基づき原子スケールの熱流構造を可視化する数値解析技術を開発しました。従来は原子スケールの熱流を可視化する手段がなく、原子スケールの熱輸送状態を直感的に把握することができませんでした。本技術により、原子スケールでモデル化された熱流を3次元空間分布として可視化することが可能になりました。原子スケールの熱流構造に基づく熱輸送メカニズムの解明や熱輸送制御が期待されます。また、原子スケールのものづくりに必要な汎用的なシミュレーション技術になると期待されます。
詳細は、[大阪大学研究ポータルサイト「ResOU」](#)をご覧ください。



今西 正幸 准教授らの研究グループは、Naフラックス法により世界最大の6インチサイズで品質の良いGaN結晶の育成に成功するとともに、Naフラックス法で作製したGaN結晶を用いると縦型GaNトランジスタのデバイス特性を歩留まり良く向上できることを世界で初めて実証しました。本成果は産業・家電機器、モビリティ、再生可能エネルギー機器など、社会のあらゆる場面での活用による電力ロスの低減、これによる大幅なCO₂削減に貢献することが期待されます。
詳細は、[プレスリリース](#)をご覧ください。



工学研究科附属

**アトミックデザイン
研究センター**
Center for Atomic and Molecular Technologies

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1
TEL:06-6879-7917
FAX:06-6879-7916
E-mail: info@camt.eng.osaka-u.ac.jp
<http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp>



大阪大学工学部/大学院工学研究科
School/Graduate School of Engineering, Osaka University

3. 受賞・採択のお知らせ



今西 正幸 准教授が、「第35回独創性を拓く 先端技術大賞 社会人部門 特別賞」を受賞しました。

「Naフラックス法とOVPE法を組み合わせた高品質・大型GaN結晶成長技術
～脱炭素社会化に貢献するGaNデバイスの普及を目指して～」

今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 山田 拓海, 村上 航介,
滝野 淳一, 隅 智亮 (パナソニック株式会社),
藤森 拓 (豊田合成株式会社)

この賞は、「科学技術創造立国」の実現に向け、優れた研究開発成果をあげた、全国の理工系学生と企業の若手研究者および技術者を表彰するものです。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。

[工学研究科ホームページ](#)でも紹介されました。



藤原 邦夫 助教, 芝原 正彦 教授が、「TFEC-2022 Best Research Paper Award」を受賞しました。

「A Spectral Analysis of Relationships Between Overall and Local Thermal Transport Across Nanostructured Solid-Liquid Interfaces」

Kunio Fujiwara, Shogo Nakata, Masahiko Shibahara

この賞は、米国熱流体学会(American Society of Thermal Fluids Engineers)が主催する 7th Thermal and Fluids Engineering Conference において、最も優秀な論文に授与されるものです。
[工学研究科ホームページ](#)でも紹介されました。



藤原 邦夫 助教が、テクノアリーナ次世代リーダー教員に採択されました。

「原子スケールにおける界面熱流体輸送現象の解明と制御」

工学研究科テクノアリーナは、2020年4月に設置された、専攻や専門分野の枠組みを超え、イノベーション創出と新学際領域の開拓を促進する新しい研究教育体制です。その中の若手卓越支援部門では、若手研究者の研究活動支援を実施し、次世代を担う研究リーダーの育成を行っており、特に優れた若手教員を「次世代リーダー教員」として位置づけています。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。

4. シンポジウム・研究会等のお知らせ



2nd Workshop on Artificial Intelligence in Plasma Science (WAIPS-2)

- Satellite Workshop of EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing -

プラズマ科学技術に関するデータ駆動型科学の最新研究活動についてのワークショップを on-site & online で開催します。

日時：2022年7月5日(火) から 6日(水)

主催：Sadrudin Benkadda (Chair: CNRS, Aix Marseille University),
Satoshi Hamaguchi (Vice Chair: Osaka University)

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。



PiAI Seminar Series - Physics informed AI in Plasma Science

機械学習を含むデータ駆動科学とAIのプラズマ科学への応用に関するWEBセミナーです.
主催：Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University)
詳細は、[こちら](#)をご覧ください.

--- Summer Season Seminar ---

日時：2022年5月9日(月) から 2022年7月11日(月) 全6回 (残り1回)

7月11日(月)

“6H” X-ray imaging frontiers and some recent highlights”

--- Winter Season Seminar ---

日時：2022年9月26日(月) から 2022年11月21日(月) 全6回

9月26日(月)

“Functional relation for turbulent transport in magnetized plasma” (tentative)

10月17日(月)

TBA

10月24日(月)

TBA

10月31日(月)

TBA

11月14日(月)

TBA

11月21日(月)

“Multi-scale deep learning for estimating horizontal velocity fields on the solar surface”

5. 新論文のご紹介



Naフラックス法とOVPE法を組み合わせた高品質・大型GaN結晶成長技術 ～脱炭素社会化に貢献するGaNデバイスの普及を目指して～

今西 正幸, 宇佐美 茂佳, 山田 拓海, 村上 航介, 滝野 淳一, 隅 智亮, 藤森 拓



「第35回独創性を拓く 先端技術大賞 社会人部門 特別賞」を受賞しました.

Naフラックス法とOVPE法を組み合わせ、大口径、高品質を両立したバルクGaN結晶の作製を目指した内容を纏めた論文になります. 当初Naフラックス法で作製したGaN結晶中のインクルージョンが高温で破裂することから組み合わせが困難でしたが、新規に開発したFFC法によりインクルージョンを抑制し、OVPE法によるホモエピタキシャル成長に成功しました.

 A Spectral Analysis of Relationships Between Overall and Local Thermal Transport Across Nanostructured Solid-Liquid Interfaces

Kunio Fujiwara, Shogo Nakata, Masahiko Shibahara

Proceedings of 7th Thermal and Fluids Engineering Conference

 「TFEC-2022 Best Research Paper Award」を受賞しました。

ナノ構造を有する固体壁面と液体界面を通過する熱輸送に着目し、界面全体と界面を構成する局所領域での界面熱抵抗と熱流束スペクトルの関係性を分子動力学により明らかにしました。構造の大きさに依存して特徴的なスペクトルが観測され、界面全体における熱抵抗の変化と相関性があることがわかり、構造によりスペクトル的な観点から熱輸送特性を操作することが可能であることを示しました。

 Pattern analysis of the impact-parameter dependent trajectories for the $\text{H} + \text{H}_2$ exchange reaction at $T = 3$ and 300 K: A characteristic propensity for reactive versus nonreactive trajectories found in the time-dependent interaction potential and a roaming-like libration motion at cold temperature

Toshio Kasai, Balaganesh Muthiah, Xin-Hui Po, Chu-Chun Yan, King-Chuen Lin, Jeffrey Tanudji, **Wilson Agerico Diño**

Journal of the Chinese Chemical Society, Volume 69 (2022) 630-645

 雑誌表紙でハイライト紹介されました。

The $\text{H} + \text{H}_2$ exchange reaction may be considered as one of the simplest and most difficult chemical reaction to study, both experimentally and theoretically. Several experimental advances, e.g., molecular beam generation and detection, can be attributed to its study. The same can be said of fundamental concepts such as reaction coordinate, early/late barrier, and entrance/exit channel, that help us understand reactions in more practical settings (e.g., catalysis and materials processing). In the well-studied collinear $\text{H} + \text{H}_2$ configuration, the translational and vibrational degrees-of-freedom couple. Here, we report libration concerted dynamics during the formation of intermediate $\text{H} + \text{H}_2$ complexes, for non-collinear collisions. Libration results from the additional coupling between the rotational and vibrational degrees-of-freedom, brought about by the orientation dependent $\text{H} + \text{H}_2$ exchange reaction. Libration in these intermediate $\text{H} + \text{H}_2$ complexes allows for efficient translational to rotational energy transfer, enhanced reactivity, and lead to *roaming* behaviors. We expect that such libration-concerted mechanism would dominate reactions (e.g., $\text{H} + \text{H}_2$ exchange reactions) in the cold temperature environments ($T = 3$ K) found in the interstellar clouds.





Visible Light-Driven CO₂ Reduction with a Ru Polypyridyl Complex Bearing an N-Heterocyclic Carbene Moiety

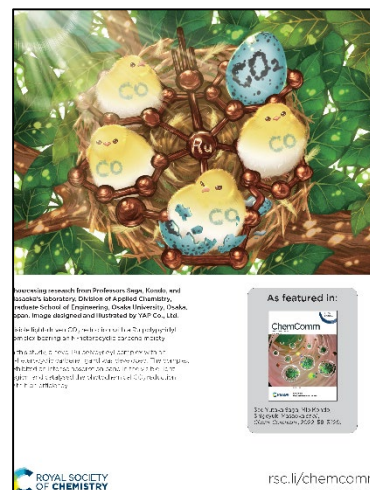
Taito Watanabe, Yutaka Saga, Kento Kosugi, Hikaru Iwami, Mio Kondo and **Shigeyuki Masaoka**

Chem. Commun., 2022, 58, 5229-5232.



雑誌裏表紙でハイライト紹介されました。

近年のエネルギー・環境問題の解決に向けて、CO₂を新たな炭素資源とする高活性な触媒技術の開発が希求されています。今回我々は、ルテニウム錯体を用いた高活性光化学的CO₂還元反応の開発に成功しました。興味深いことに開発した反応系は従来の反応系とは異なり、他の光増感剤を必要とせず反応が進行しました。さらにその1時間当たりの活性 (TOF) は36.7 h⁻¹と非常に高く、これは既報の類似の系においても最高峰の値でした。



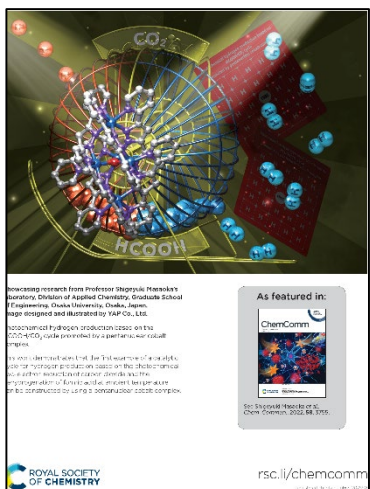
CAMT Newsletter No.25でご紹介した論文が、雑誌裏表紙でハイライト紹介されました。

Photochemical hydrogen production based on HCOOH/CO₂ cycle promoted by pentanuclear cobalt complex

Takuya Akai, Mio Kondo, Yutaka Saga, and **Shigeyuki Masaoka**

Chem. Commun., 2022, 58, 3755-3758.

近年のエネルギー問題に対して、ギ酸は水素キャリアとして注目されています。そのため、ギ酸の生成及び水素への変換を促進する触媒の開発は重要です。本研究において、我々は五つのコバルトイオンから成るコバルト五核錯体が二酸化炭素の還元によるギ酸生成とギ酸の脱水素化による水素生成を共に光照射下で触媒する初めての例を見出しました。また、その水素生成効率は同様の条件で行われた反応の中で最も高い値を示しました。本成果はギ酸を水素のキャリアとして利用する新しいカーボンニュートラルなエネルギーサイクルの開発に寄与すると期待できます。





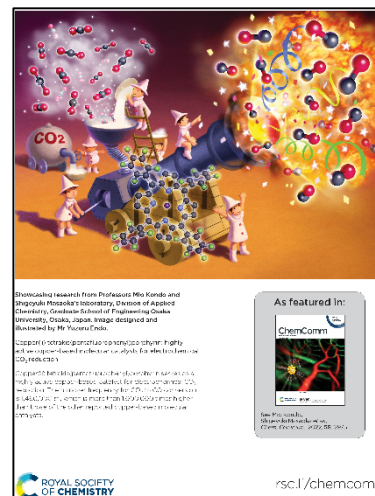
CAMT Newsletter No.25でご紹介した論文が、雑誌裏表紙でハイライト紹介されました。

Copper(II) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: Highly Active Copper-based Molecular Catalyst for Electrochemical CO₂ Reduction

Kento Kosugi, Hina Kashima, Mio Kondo, and **Shigeyuki Masaoka**

Chem. Commun, 2022, 58, 2975-2978.

昨今のエネルギー・環境問題の解決に向けて、CO₂還元反応による化学エネルギー源の生産は有用な技術として期待されています。今回我々は、銅錯体を用いた高活性CO₂還元反応の開発に成功しました。銅は安価で毒性が無いため活性中心として魅力的です。しかし、既報の銅錯体によるCO₂還元反応の触媒回転頻度(TOF)は最大で1.15 s⁻¹であり、他の第一遷移金属錯体[マンガン(5.01×10³ s⁻¹), 鉄(7.30×10⁶ s⁻¹), コバルト(3.30×10³ s⁻¹), ニッケル(1.90×10² s⁻¹)]と比較して極めて低いものでした。本研究では、強い電子吸引基を有する銅ポルフィリン錯体を触媒として用いることで、電気化学CO₂還元反応において1.46×10⁶ s⁻¹という極めて高いTOF値を示すことを見出しました。



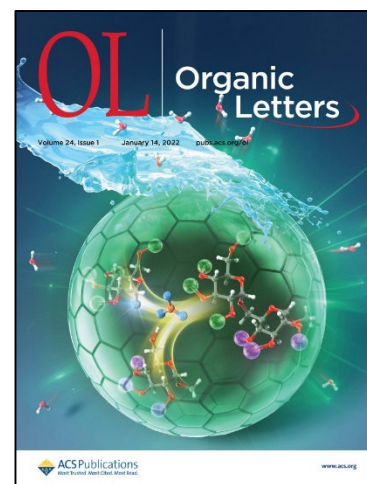
CAMT Newsletter No.25でご紹介した論文が、雑誌表紙でハイライト紹介されました。

Revisiting Glycosylations Using Glycosyl Fluoride by BF₃·Et₂O: Activation of Disarmed Glycosyl Fluorides with High Catalytic Turnover

Yoshiyuki Manabe, Takuya Matsumoto, Yuka Ikinaga, Yuya Tsutsui, Shota Sasaya, Yuichiro Kadonaga, **Akihito Konishi**, Makoto Yasuda, Tomoya Uto, Changhao Dai, Kumpei Yano, Atsushi Shimoyama, Ayana Matsuda, Koichi Fukase

Organic Letters 2022, 24, 1, 6-10

フッ化糖は糖鎖合成に汎用的に用いられる安定な糖供与体です。ところが、安定な炭素-フッ素結合の活性化には、化学量論以上の試剤を用いることが避けては通れないことが知られていました。本論文では従来の通説を覆し、厳密な禁水条件では市販のトリフッ化ボランが極めて高いフッ化糖への触媒活性を示すことを明らかにしました。本成果は、生物活性物質などにみられるより複雑な糖鎖の化学合成へ展開できると期待されます。





Modeling the Particle Capture Performance by Vertically Aligned Carbon Nanotubes for a Comet Rendezvous Sample Return

Ryota Serizawa, Hajime Yano, Yuki Takeda, Shuto Oizumi, Yukihiro Ishibashi, Kazuyoshi Arai, Yuexuan Li, **Kaori Hirahara**, Takayuki Hirai, Yuchen Sun, Steven E. Kooi, Keith A. Nelson

Advances in Space Research 69(7) 2787-2797

太陽系の起源を解明するために、彗星などの地表近傍を低速（0.1～100m/s）で漂う宇宙塵を採集するサンプルリターンの実現が期待されています。配向カーボンナノチューブ（VACNT）からなる捕集材は、宇宙空間で用いることのできる最も有望なメディアとして、JAXA/ISASにて次世代惑星探査機のための要素技術として開発が進められています。この論文では、VACNTへの粒子状固体の捕集効率向上の糸口を探索することを目的として、微粒子をVACNTに押し込む際のVACNTの応力-ひずみ関係や、衝突粒子の捕集確率の衝突速度依存性について調べ、その結果を基に衝突・捕集機構のモデリングを行いました。



Anisotropic temperature distribution in carbon nanotube bundles determined using two types of phase transitions of nanoparticles

Hiromu Hamasaki, Takumi Kawase, **Kaori Hirahara**

Physical Review Materials 6(2)

カーボンナノチューブ(CNT)はそれ自身が優れた熱伝導特性を示すことはよく知られていますが、実際に膜や繊維状の凝集体として応用する際にはCNT-CNT間の界面の形態がどのように影響しているかをよく理解する必要があります。これまで束状構造（バンドル）を形成するCNTを局所的に約1000℃まで加熱した際に、CNT内およびCNT-CNT間の熱伝導率の差に起因する異方的な熱伝導が生じていることを透過電子顕微鏡観察により明らかにしてきました。本論文では、同一バンドル中の同じ領域に、200～800℃の異なる温度域で温度勾配を形成し、1000℃で報告したのと同程度の熱伝導異方性を有することを示しました。また、このような異方的な熱伝導が示される要因を有限要素法シミュレーションを元に議論しました。



Thermal transport mechanism at a solid-liquid interface based on the heat flux detected at a subatomic spatial resolution

Kunio Fujiwara and **Masahiko Shibahara**

Physical Review E 105(3) 034803

古典分子動力学に基づき、原子スケールにおける固体と液体界面における応力と熱流の三次元構造を明らかにしました。また、得られた三次元構造に基づき熱輸送機構を解明する新しい方法論を構築しました。



Defect Interactions between Screw Dislocations and Coherent Twin Boundaries in Several fcc Materials

Li Li, Lijun Liu, **Yoji Shibutani**

Materials Transactions, Vol. 63, No. 6, pp.829-834 (June, 2022)

10.2320/matertrans.MT-M2022017

種々の面心立方格子(fcc)材料について、せん断応力下での双晶粒界とらせん転位の反応を、最小エネルギー経路探索法と分子動力学シミュレーションを用いて、活性化障壁と双結晶に対する臨界せん断応力を求めました。その結果、不安定積層欠陥エネルギーと安定な積層欠陥の差の逆数のパラメータに対して臨界せん断応力が線形の関係にあることを見出しました。これは、転位の粒界への吸収と粒界から隣接する結晶粒への射出に関わるエネルギーに関係していることが考察されました。



Shape optimization of adhesives of multi-materials under mutiaxial stress failure criteria

Yang Xue, Hiro Tanaka, **Yoji Shibutani**

The Journal of Adhesion

10.1080/00218464.2022.2026220

すでに報告したアクリル系の接着材に対して、エポキシ系の接着材を用いたアルミニウム合金のパイプ接着試験片を用いた多軸応力試験を行い、その破損則を求めました。その結果、両者の特性は大きく異なり、エポキシ系接着材は静水圧に対して大きな強度を持つことがわかりました。この破損則を用いたパイプの接着構造に対する接着界面形状最適化計算を行いました。軸力とねじりの複合負荷に対して、接着層の応力が低減される界面形状が大きく異なり、その最適化の経路を明らかにしました。



Dynamics of Preaggregation and Film Formation of Donor-Acceptor π -Conjugated Polymers

Yuta. Yabuuchi, Yu Minowa, Shuichi. Nagamatsu, Akihiko Fujii, **Masanori Ozaki**

ACS Materials Letters, vol.4, no.2, pp.205 - 211, February, 2022.

doi:10.1021/acsmaterialslett.1c00734

高度に発達した π 電子共役系を有するポリマーは、トランジスタや太陽電池などの電子デバイスへの応用が注目されていますが、デバイスの高性能化のために、その薄膜形成メカニズムを理解することが重要です。本研究では、典型的なドナー-アクセプター (D-A) 型 π 共役ポリマーの薄膜形成中の前駆凝集体の形成ダイナミクスを、斜入射小角X線散乱法 (GISAXS) を用いたフィルム形成時のその場観察等により明らかにしました。

 Thickness control and photovoltaic properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bar-coated thin film

Akihiko Fujii, Tomohisa Oizumi, Nao Kuwahara, Genya Uzurano, Tomoki Saito, Yuta Yabuuchi, **Masanori Ozaki**

Japanese Journal of Applied Physics, vol.61, no.SB, p.1032, February, 2022.

doi:10.35848/1347-4065/ac211c

印刷技術で作製可能で高効率な太陽電池として期待されている有機-無機ハロゲン化物ペロブスカイト材料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) 薄膜を、大量生産技術候補の1つであるバーコーティング法により作製しました。MAPbI₃の膜厚は、コーティングバーの掃引速度に応じて著しく変化し、低速条件下では蒸発機構に従い、高速条件下ではLandau-Levich機構に基づいて制御可能であることを明らかにしました。本手法で作製した太陽電池の特性の掃引速度依存性を、成膜条件による表面形態と結晶化度の違いの観点から検討しました。

 Generation of a focused optical vortex beam using a liquid crystal spiral zone plate

Yuji Tsukamoto, Hiroyuki Yoshida, **Masanori Ozaki**

Optics Express, vol.30, no.6, pp.8667 - 8675, March, 2022.

doi:10.1364/OE.451293

軌道角運動量を持つ光渦 (Optical vortices : OV) は、さまざまな光学応用が期待されており、なかでもスパイラルゾーンプレート (SZP) は、集束OVを生成できるため、位相イメージングや光操作などへの応用が期待されています。しかし、従来のSZPは、振幅変調に基づいており回折効率が低い課題がありました。本研究では、位相変調に基づく高い回折効率と電界による動的制御の可能性を備えた液晶スパイラルゾーンプレート (LCSZP) を提案し、集束OVの生成を実証しました。

 Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D Perovskite

Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Akihiko Fujii, **Masanori Ozaki**

ACS Materials Letters, vol.44, no.4, pp.378-384, January 2022

doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00709

安価で高効率な太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池は、安定性と高効率変換効率PCEの両立が最大の課題です。その有望な解決法の一つとして、二次元(2D)および三次元(3D)構造を積層した2D/3Dヘテロ構造ペロブスカイト太陽電池が期待されています。しかし従来の2D/3D構造では、水平に配列した2D構造層がキャリア輸送を阻害するため、安定性の向上とPCEがトレードオフにありました。本研究では、その課題を克服するために、3Dペロブスカイト上の2Dペロブスカイトの傾斜配列制御を実現しました。



Tunable polarization volume gratings based on blue phase liquid crystals

SeongYong Cho, Hiroyuki Yoshida, **Masanori Ozaki**

Optics Express, vol.30, no.2, pp.1607-1614, February, 2022

doi: 10.1364/OE.448301

拡張現実 (AR) などの実現に不可欠な微小光学素子として、ホログラフィック光学素子が注目されています。本研究では、三次元ナノ周期構造を自己組織的に形成するコレステリックブルー相 (BP) 液晶を用いて偏光ボリュームグレーティング (PVG) を実現しました。素子基板上の分子配列を周期的にパターン化することによりBP格子が傾斜配列した素子を提案し、BPの外場応答性を活用することにより、電界によりビーム回折を制御可能なPVGを実現しました。



Influence of oxygen-related defects on the electronic structure of GaN

Satoshi Ohata, Takahiro Kawamura, Toru Akiyama, Shigeyoshi Usami, **Masayuki Imanishi**, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Tomoaki Sumi, Junichi Takino

Japanese Journal of Applied Physics, Vol.61, pp.061004/1-5

欠陥の無いGaN結晶は無色透明ですが、酸素不純物の多い結晶については黒色化が見られます。本論文では第一計算により点欠陥や酸素との複合欠陥等の電子状態を調査した結果について述べています。



Suppression of newly generated threading dislocations at the regrowth interface of a GaN crystal by growth rate control in the Na-flux method

Hyoga Yamauchi, Rickson Tandryo, Takumi Yamada, Kosuke Murakami, Shigeyoshi Usami, **Masayuki Imanishi**, Mihoko Maruyama, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori

Japanese Journal of Applied Physics, Vol.61, No.5, pp.055505/1-6

Naフラックス法ではポイントシード技術により高品質な結晶を得ることが可能ですが、効率的に厚膜化するためには、一度作製した結晶を種結晶として再成長させる手法が有効です。従来条件では、再成長の際に欠陥が新規に発生することが問題でしたが、本論文では結晶の成長速度を抑えることにより、欠陥の生成抑制に成功した内容について述べています。



Bis-periazulene (Cyclohepta[def]fluorene) as a Nonalternant Isomer of Pyrene: Synthesis and Characterization of Its Triaryl Derivatives

Koki Horii, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, **Akihito Konishi**, Makoto Yasuda

Journal of the American Chemical Society 144(8) 3370-3375

ビスペリアズレンは70年近く追求されていた中性炭化水素です。今回、我々が世界に先駆けて合成と単離に成功しました。石油残渣に含まれるピレンとよばれる炭化水素の異性体であるにもかかわらず、大きくその性質が異なりました。ビスペリアズレンは、わずか16個のπ電子で構成されるにもかかわらず、周辺共役・電荷分離・ジラジカルという3つの性質を示すことを見出しました。これらの性質は機能性材料としての展開が期待でき引き続き研究を進めています。



Synthesis and Characterization of Dinaphtho[2,1-a:2,3-f]pentalene: A Stable Antiaromatic/Quinoidal Hydrocarbon Showing Appropriate Carrier Mobility in the Amorphous Layer

Koki Horii, Akira Nogata, Yusuke Mizuno, Haruna Iwasa, Mitsuharu Suzuki, Ken-ichi Nakayama, **Akihito Konishi**, Makoto Yasuda

Chemistry Letters 51(3) 325-329

我々は最近従来にない構造を持つペンタレン類の合成と評価に取り組んでいます。従来の検討では高い反応性が材料としての機能展開の大きな妨げとなってきました。今回の報告では、分子設計を工夫することで劇的に安定を向上させ、ホール輸送能の評価を達成できました。アモルファス薄膜で既知材料に匹敵する優れた性能を示し、我々の分子が材料としての基本的性質を内包していることを明らかに出来ました。



One-Step Preparation of Fe/N/C Single-Atom Catalysts Containing Fe-N₄ Sites from an Iron Complex Precursor with 5,6,7,8-Tetraphenyl-1,12-Diazatriphenylene Ligands

Koki Matsumoto, Masaru Kato, Ichizo Yagi, Siqi Xie, Kiyotaka Asakura, Shin-ichiro Noro, Norimitsu Tohnai, Stephane Campidelli, **Takashi Hayashi**, Akira Onoda

Chem. Eur. J., 28, e202103545 (2022).

DOI: 10.1002/chem.202103545

高温焼成により調製した Fe-N_x サイトを含む Fe/N/C 単原子触媒は、その高い酸素還元反応 (ORR) 活性から、燃料電池や金属空気電池の正極材料として期待されています。我々は、Fe/N/C 触媒の Fe-N₄ サイトを精密に構築する前駆体として、ブロモ置換基を有する 1,12-diazatriphenylene 骨格に芳香環をあらかじめ組織化した N2- または N3-chelating 配位構造を持つ鉄錯体を開発しました。この鉄錯体とカーボンブラックの一段階熱分解により、鉄の凝集体なしに原子的に分散した Fe-N₄ サイトが形成されます。X線吸収分光法(XAS)と電気化学的測定により、N3配位を有する鉄錯体はより効果的にFe-N₄サイトに変換され、0.8 V vs. RHEにおいてTOF値 0.21 e site⁻¹ s⁻¹でORR触媒となることが判明しました。このことは、鉄錯体前駆体の化学構造の精密な調整により、Fe-N₄サイトの形成が制御されていることを示しています。本論文では、上記の幾つかの単原子触媒の調製方法、同定、及びORR触媒活性について報告し、適切な前駆体の分子デザインについて考察しました。



Focusing on a nickel hydrocorphinoid in a protein matrix: methane generation by methyl-coenzyme M reductase with F430 cofactor and its models

Yuta Miyazaki, Koji Oohora, **Takashi Hayashi**

Chem. Soc. Rev., 51, 1629-1639 (2022).

DOI:10.1039/D1CS00840D

ニッケルヒドロコルフィノイド補酵素 F430 を含むメチル-コエンザイム M 還元酵素 (MCR) は、嫌気性メタン生成と酸化を触媒する必須酵素です。MCRの活性種であるニッケル一価種は、メチル-コエンザイムM ($\text{CH}_3\text{S-CoM}$)とコエンザイムB (HS-CoB)をメタンとヘテロジスルフィド (CoM-S-S-CoB)に変換しています。MCRのF430補酵素を含む基質結合キャビティに注目した広範な実験的および理論的研究により、有機ニッケル $\text{CH}_3\text{-Ni(III)}$ 種または過渡的メチルラジカル種が関与する2種類の主要な反応メカニズムが示唆されています。MCRの機能性は、天然のMCRの研究と並行して、F430のモデル錯体や、ニッケル錯体を含む最近のタンパク質ベースの機能モデルとの関連で研究されてきました。後者の場合、テトラデヒドロおよびジデヒドロコリノイドニッケル錯体で再構成されたヘムタンパク質が、メタン生成に関与する有用なモデル系であることが判明しています。これらの取り組みは、提案されている酵素反応機構を支持し、MCR様メタン生成プロセスを再現するための重要な知見を提供するものです。さらに、ここで述べたMCRのモデルは、タンパク質担持ニッケルポルフィリノイド化学の理解や、MCRにヒントを得た触媒の創製につながると期待されます。以上、この総説ではF430の天然およびそのモデル化合物の物性と反応性について紹介しました。



Palladium-catalyzed synthesis of nitriles from N-phthaloyl hydrazones

Y. Ano, M. Higashino, Y. Yamada and N. Chatani

Chem. Commun., 58(23), 3799-3802 (2022).

ニトリル化合物は重要な合成中間体であるだけでなく、高分子材料や有機電子材料においても注目されている化合物です。本研究ではN-アシルヒドラゾンに対してパラジウム/N-ヘテロ環状カルベン錯体を触媒として作用させると、アミドの脱離を伴ってニトリル化合物が得られることを見出しました。本反応ではN-アミノフタルイミドから調製したヒドラゾンが特に高い反応性を示し、アルデヒドを効率良くニトリルに変換することができます。また、シクロブタノン由来のヒドラゾンも適用可能であり、炭素-炭素結合の切断を経てアクリロニトリルを合成することができます。



Origin of the Enhanced Reactivity in the ortho C-H Borylation of Benzaldehydes with BBr_3

Ken Yamazaki, Supriya Rej, **Yusuke Ano**, Naoto Chatani

Organic Letters 24(1) 213-217

われわれの研究室で開発した、ベンズアルデヒドのオルト位ホウ素化反応の反応機構に関する量子化学計算を実施しました。芳香族求電子置換反応を経て進行する本反応は、電子不足性のベンズアルデヒドに対して適用できる点が特長ですが、そのためには嵩高い第一級アミンおよび2,6-ルチジン塩基の添加が必要でした。量子化学計算により、これらの添加剤は、反応系中で生成するイミン中間体や2,6-ルチジンと、ホウ素化剤である三臭化ホウ素との錯形成の抑制、ならびに高反応性のボレニウム種の発生に重要な役割を果たしていることを明らかにしました。