2024年3月18日(月)

アカデミックプログラム［A 講演］ | 01. 化学教育・化学史：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 A1456(14号館 [5階] 1456)

[A1456-1am] 01. 化学教育・化学史

座長：佐藤 陽子、林 英子

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1456-1am-01]
塩化コバルト(Ⅱ)触媒の有無による反応速度の相違を追跡する実験教材の開発と評価

○山田 将司[1]、今井 泉[2] (1. 東邦大学大学院理学研究科、2. 東邦大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1456-1am-02]
キッチンサイエンスによるマイクロスケール実験 ‐緑茶葉と梨からのミニ乾燥梨紅茶作り-

○佐藤 陽子[1,2]、太田 尚孝 [2] (1. 鎌倉女子大学 、2. 東京理科大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1456-1am-03]
オリゴ乳酸の合成・分解を用いた高分子化学教材の開発

○平川 敦暉[1]、今井 泉[2] (1. 東邦大学大学院、2. 東邦大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1456-1am-04]
生分解性プラスチックであるポリグルタミン酸（PGA）の塩基と酵素による分解過程の追跡と授業実践

○佐山 奈緒[1]、小林 清香[2]、齋藤 太郎[2]、今井 泉[3] (1. 東邦大学大学院、2. 立教新座中学校・高等学校、3. 東邦大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1456-1am-05]
初等中等教育の学校現場の実験器具を用いたハーブの水蒸気蒸留の教材化

○高橋 義人[1]、藤井 由希子[1] (1. 第一薬科大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1456-1am-06]
教育用マイコン micro:bit を用いた高精度データロガー温度計の改良と中高生向け化学実験講座での活用

○林 英子[1]、東崎 健一[1] (1. 千葉大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1456-1am-07]
化学の苦手意識を克服する高大連携研究と実践

© 2024 公益社団法人日本化学会

○渡邉 陽介[1]、岡部 悠希[2]、 多胡　伸博[2]、金築　裕之[3]、市川　隼人[4]、岡田　昌樹[4]、中釜 達朗[4]、藤井　孝宜[4]
(1. 日本大学明誠高等学校、2. 日本大学豊山高等学校、3. 日本大学豊山女子高等学校、4. 日本大学生産工学部)

日本語
11:20 ~ 11:30
[A1456-1am-08]

高校化学教科書の蒸気圧降下と沸点上昇の関係図について

○下井 守

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 04. 物理化学—物性：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-1am] 04. 物理化学—物性

座長：伊藤 亮孝、恩田 健

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1441-1am-01]
量子ドットを用いた固体系での可視光から紫外光への三重項-三重項消滅光フォトンアップコンバージョン

○澤口 建太[1]、稲田 一輝[3]、江口 大地[3]、鎌田 賢司[2]、玉井 尚登[3] (1. 岡山学芸館高等学校、2. 産業技術総合研究所ナノ材料研究部門、3. 関西学院大学　理工学研究科)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1441-1am-02]
時間分解蛍光イメージングによる熱活性化遅延蛍光材料中の励起子拡散評価

○米田 英範[1]、五月女 光[1]、保田 悠花[2]、奥村 亮祐[2]、伊都 将司[1]、梶 弘典[2]、宮坂 博[1] (1. 大阪大学、2. 京都大学)

英語
9:20 ~ 9:30
[A1441-1am-03]
Dual Emission Modulation of Zero-Dimensional Hybrid Copper Halides

○Rahul Ghosh Dastidar[1], Okamoto Takuya[1], Biju Vasudevan Pillai[1] (1. Hokkaido University)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1441-1am-04]
光ー物質強結合下におけるポルフィリン誘導体の励起状態ダイナミクス

○ブンマン ナッタニシャー[1]、佐々木 陽一[2,3]、君塚 信夫[2,3] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大 CMS)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1441-1am-05]
熱活性化遅延蛍光分子の単結晶における励起子拡散

○大庭 拓也[1]、笠 僚宏[1]、中野谷 一[2]、安達 千波矢[2]、小川 知弘[1]、宮田 潔志[1]、恩田 健[1] (1. 九大院理、2. 九大 OPERA)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1441-1am-06]
時間分解発光分光法を用いた希土類アップコンバージョンナノ粒子における発光ダイナミクスの組成依存性の研究

○辰井 謙斗[1]、宮崎 栞[1]、髙田 亜美[1]、杉岡 寛爾[1]、太田 充紀[3]、溝口 隆介[3]、石井 あゆみ[2,3]、宮田 潔志[1]、恩田 健[1] (1. 九大院理、2. 早稲田大学院先進理工、3. 帝京科大生命環境)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1441-1am-07]
カチオン性界面活性剤が存在する水溶液中でのAu（I）錯体会合体の超高速時間分解分光

○井上 大知[1]、岩村 宗高[1]、野﨑 浩一[1]、髙梨 司[2]、田原 太平[2] (1. 富山大院理工、2. 理研・田原分子分光)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1441-1am-08]
キラル化合物をドープした発光性ポリマー薄膜の光物性評価と発光デバイス開発
○朝日 宗将[1]、吉田 和樹[1]、長谷川 真士[2]、真崎 康博[2]、西川 浩之[1] (1. 茨城大、2. 北里大)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1441-1am-09]
凝集誘起増強発光を示すキラルZn錯体のキロプティカル特性
○田内 大喜[1]、長谷川 真士[2]、真崎 康博[2]、西川 浩之[1] (1. 茨城大学、2. 北里大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1441-1am-10]
TICT特性を有するドナー・アクセプター分子からの円偏光発光
○荒木 保幸[1]、大林 蓮[1]、和田 健彦[1]、Yospanya Wijak[1]、小田 玲子[1,2] (1. 国立大学法人東北大学、2. ボルドー大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1441-1am-11]
ビス(ベンゾホスフィンドール)エタンを配位子とする金クラスターの合成と発光特性
○矢作 哲平[1]、武藤 克也[1]、中嶋 琢也[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1441-1am-12]
電子線を用いたペリレン多量体の生成とその光学特性の解明
○森田 賢[1]、岡本 裕巳[1,2]、井村 考平[1] (1. 早稲田大学、2. 分子科学研究所)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1441-1am-13]
CoPtナノ粒子およびその複合体が示す磁気光学効果
○張 晨[1]、石田 拓也[1]、Seung Hyuk Lee[1]、立間 徹[1] (1. 東大生研)

英語
11:20 ~ 11:30
[A1441-1am-14]
テラリルエーテン系フォトクロム分子のプロトン化・オンデマンド反応活性
○中谷 圭太郎[1]、Léa CHOCRON[1]、Rémi METIVIER[1]、Pei YU[2] (1. パリ・サクレー高等師範学校 - CNRS、2. パリ・サクレー大学 - CNRS)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 04. 物理化学—物性：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-1vn] 04. 物理化学—物性

座長：横森 創

日本語
15:55 ~ 16:05
[A1441-1vn-01]

異なるアリールカルボン酸を有するテトラチエニレンからなる水素結合有機構造体の結晶構造変化

○齋藤 元輝[1]、武田 貴志[2]、出倉 駿[1,3]、芥川 智行[1,3] (1. 東北大院工、2. 信州大理、3. 東北大多元研)

日本語
16:05 ~ 16:15
[A1441-1vn-02]

ビス-ペリアズレン連結二量体の電子構造の荷電、スピン状態依存性についての理論研究

○島田 魁智[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (1. 阪大院基礎工、2. 阪大QIQB、3. 阪大ICS-OTRI、4. 阪大RCSEC、5. 阪大CSRN)

日本語
16:15 ~ 16:25
[A1441-1vn-03]

キナクリドン色素を基盤とした電子供与体の合成と物性

○石﨑 千晴[1]、武田 貴志[1] (1. 信大)

日本語
16:25 ~ 16:35
[A1441-1vn-04]

2-(*p*-ベンゾキノニル)ベンゾチアゾール誘導体の合成と構造および物性

○對馬 敏高[1]、武田 貴志[2]、出倉 駿[1,3]、坂井 賢一[4]、芥川 智行[1,3] (1. 東北大院工、2. 信州大理、3. 東北大多元研、4. 公立千歳科学技術大)

日本語
16:35 ~ 16:45
[A1441-1vn-05]

ポリオキソメタレートからなるフレームワーク構造体における溶媒脱離過程

○和多 陸斗[1]、松本 大輝[2]、鈴木 敦子[2]、綱島 亮[2] (1. 山口大理、2. 山口大院創成科学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[A1441-1vn-06]

Li2([18]crown-6)3[Ni(dmit)2]2(H2O)4結晶へのアミノ酸導入と結晶内でのペプチド形成

○長友 里央菜[1]、伊藤 みづき[1]、眞邉 潤[1]、加藤 智佐都[1]、藤林 将[2]、井上 克也[1,3,4,5]、芥川 智行[6]、高橋 仁徳[7]、中村 貴義[7]、西原 禎文[1,8,5,4] (1. 広島大院先進理工、2. 宇部高専、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際研究拠点、5. 広島大先進セ、6. 東北大多元研、7. 北大電子研、8. JSTさきがけ)

日本語
16:55 ~ 17:05
[A1441-1vn-07]

Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ 結晶を用いた分子の吸脱着と物性評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○永田 翔[1]、加藤 智佐都[1]、Cosquer Goulven[2,3]、藤林 将[4]、井上 克也[1,2,3,5]、芥川 智之[6]、高橋 仁徳[7]、中村 貴義[7]、西原 禎文[1,3,5,8] (1. 広大先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 広島大キラル国際研究拠点、4. 宇部高専、5. 広島大先進セ、6. 東北大多元研、7. 北大電子研、8. JST さきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 07. 無機化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:10 A1444(14号館 [4階] 1444)

[A1444-1pm] 07. 無機化学

座長：鈴木 孝宗、邨次 智

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1444-1pm-01]
ラムダ型五酸化三チタンの塩化チタンを出発原料とした合成法の開発と蓄熱特性評価

○清木 陸[1]、久保田 智子[1]、藤澤 聖斗[1]、Akhmad Fadilla[1]、賈 方達[2]、大越 慎一[2]、所 裕子[1] (1. 筑波大学、2. 東京大学)

英語
13:10 ~ 13:20
[A1444-1pm-02]
Terbium single-molecule magnets embedded in an inorganic coordination framework showing self-thermometry using luminescence

○Junhao Wang[1], Jakub J. Zakrzewski[2], Mikolaj Zychowicz[2], Yue Xin[3], Hiroko Tokoro[1], Shin-ichi Ohkoshi[3], Szymon Chorazy[2] (1. University of Tsukuba, 2. Jagiellonian University, 3. The University of Tokyo)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1444-1pm-03]
α-Al_2O_3(0001)基板上での金属有機構造体のエピタキシャル成長

○岩本 俊太[1]、中山 亮[2]、Seoungmin Chon[1]、清水 亮太[2]、一杉 太郎[1,2] (1. 東工大、2. 東大)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1444-1pm-04]
Snドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構

○河野 由帆[1,2]、春田 直毅[1,2]、正井 博和[3]、佐藤 徹[1,2] (1. 京大福井セ、2. 京大院工、3. 産総研)

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1444-1pm-05]
スピン1/2系クロム（V）錯体を用いた分子量子ビットのスピン緩和特性

○山本 直也[1]、浅田 瑞枝[2]、Benjamin Le Ouay[1]、大谷 亮[1]、中村 敏和[2]、大場 正昭[1] (1. 九州大学、2. 分子科学研究所)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1444-1pm-06]
超臨界水熱法による酸化ニッケルナノ結晶の合成と薄膜形成法の検討

○川瀬 智暉[1]、押切 友也[1,2]、笘居 高明[1,3]、新家 寛正[1]、中川 勝[1] (1. 東北大多元研、2. 北大電子研、3. 東北大学際研)

英語
14:10 ~ 14:20
[A1444-1pm-07]
水素イオンビーム法によるエピタキシャル歪みが導入されたSr_2IrO_4への電子ドーピング

○平田 勧[1]、前里 光彦[1]、近松 彰[2]、北川 宏[1] (1. 京大院理、2. お茶女大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1444-1pm-08]
新規ルテニウムリン化物の調製と構造解析
○中西 舞[1]、森山 拓海[1]、邨次 智[1]、唯 美津木[1,2] (1. 名大院理、2. 名大物国セ)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1444-1pm-09]
ナノ多孔性$EuTiO_3$薄膜における強磁性発現
○鈴木 孝宗[1] (1. 東京電機大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1444-1pm-10]
ナノコロイドをコーティング液に用いたキャスト法による酸化鉄多孔質膜の作製
○宮本 紗己子[1]、内山 弘章[1]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1444-1pm-11]
ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンの加水分解・縮合により得られる有機架橋型シロキサンオリゴマーの構造制御
○鈴木 麻由[1]、菊地 弥温[1]、林 泰毅[1]、松野 敬成[1,2]、下嶋 敦[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大材研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：田代 省平、日下 心平

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1231-1am-01]
スタニレン架橋パラジウムクラスターの合成と反応

○西浦 理佐[1]、砂田 祐輔[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大生研、3. JSTさきがけ)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1231-1am-02]
自己拡張する金属錯体ケージの合成とゲスト包接能

○大椙 悠斗[1]、西島 杏実[1]、植村 卓史[1] (1. 東大院工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1231-1am-03]
メタロペプチドの固相合成とSTEMを用いた構造可視化

○成田 侑亮[1]、安徳 七海、齋藤 彰吾[2]、田中 祐圭[2]、今岡 享稔[1]、大河内 美奈[2]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研、2. 東工大物質理工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1231-1am-04]
外面修飾$M_{60}L_{60}$ペプチドケージのフォールディング集合

○佐柄 直[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1231-1am-05]
頂点に配位サイトを有する立方体型ポルフィリンケージ分子の合成と錯形成挙動

○吉武 輝[1]、三原 のぞみ[1]、志賀 拓也[1]、二瓶 雅之[1] (1. 筑波大学)

英語
9:50 ~ 10:00
[F1231-1am-06]
磁気制御によるネットワーク錯体の構築

○姜 喬[1]、和田 雄貴[1]、Pavel Usov[1]、河野 正規[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[F1231-1am-07]
キラル[2.2]パラシクロファン配位子を用いたPdナノクラスターの合成

○高比良 祐太[1]、小野 篤輝[1]、三村 嶺[1]、山本 浩二[2]、重田 翼[1]、村橋 哲郎[1] (1. 東工大、2. 防衛大)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1231-1am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

段階的反応を駆使した非対称型多核錯体の構築

○坂本 雅也[1]、友田 美紗[1]、グー ジラン[1]、嵯峨 裕[1]、神戸 徹也[1]、近藤 美欧[1,2,3]、正岡 重行[1] (1. 阪大院工、2. 東工大院理、3. JST さきがけ)

英語
10:30 ~ 10:40
[F1231-1am-09]

Synthesis and Structure of Silver Sulfide Nanoluster protected by thiolate and thiourea

○Zi Lang Goo[1], Masahiko Maekawa[1], Takayoshi Kuroda-Sowa[1], Kunihisa Sugimoto[1] (1. Kindai University)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1231-1am-10]

Rhパドルホイールを有する金属有機ケージ化合物の合成と性質

○内田 夏鈴[1]、奥田 佳那子[2]、北田 大樹[2]、嵯峨 裕[2]、神戸 徹也[2]、近藤 美欧[2,3,4]、正岡 重行[2] (1. 大阪大学、2. 阪大院工、3. 東工大院理、4. JSTさきがけ)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1231-1am-11]

逐次反応による異種金属を導入した配位ナノシートの創製

○伊藤 実祐[1]、福居 直哉[1]、髙田 健司[1]、前田 啓明[1]、長島 佐代子[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[F1231-1am-12]

βおよびγアミノ酸を導入したトリペプチドの金属誘起フォールディング集合

○陳 泓迅[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

英語
11:10 ~ 11:20
[F1231-1am-13]

欠損型ポリオキソメタレートとイミダゾール配位子からなる分子性複合体

○孫 浩然[1]、神保 篤弘[1]、李 赤峰、米里 健太郎[1]、鈴木 康介[1]、山口 和也[1] (1. 東京大学)

英語
11:20 ~ 11:30
[F1231-1am-14]

白金ジチオレンナノシートに対する金属イオンの逐次反応によるヘテロメタル化

○福居 直哉[1]、小宮 大輝[1]、鈴木 毬絵[1]、水野 克哉[1]、前田 啓明[1]、髙田 健司[1]、増永 啓康[2]、佐々木 園[3]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 京都工芸繊維大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：西本 能弘、中薗 孝志

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1232-1am-01]

塊状金属ナトリウムおよびグルコースを用いた空気下で実施可能なメカノケミカルバーチ還元

○近藤 恵祐[1]、久保田 浩司[1,2]、伊藤 肇[1,2] (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

英語
9:10 ~ 9:20
[F1232-1am-02]

アルミニウム錯体を用いたアリールクロリドの可視光変換反応

西本 能弘[1,2]、○高橋 亮太[1]、宮村 琢磨[3]、小阪田 泰子[2,4,5]、藤塚 守[2,5]、安倍 学[3]、安田 誠[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 広島大院先進理工、4. 阪大高等共創研究院、5. 阪大産研)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1232-1am-03]

ヒドラジニルイソキノリン骨格を利用したテトリレノイド移動反応の開発

○溝田 強[1]、Zhengwei Chen[1]、大西 玲央[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学大学院)

英語
9:30 ~ 9:40
[F1232-1am-04]

トリアジン前駆体を用いる1,3-ジエンへの還元的SiR_2/GeR_2移動反応

○Zhengwei Chen[1]、溝田 強[1]、大西 玲央[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1232-1am-05]

塩基による様々なアルケニルオリゴシランの[1,2]-シリル転位反応

○菅野 研一郎[1]、須永 泰広[1]、江川 咲希[1]、久新 荘一郎[1] (1. 群馬大学大学院理工学府)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1232-1am-06]

フェナレニル骨格を配位子に有する３価ガリウム錯体の光反応性

○向井 虹渡[1]、兒玉 拓也[1,2]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

英語
10:00 ~ 10:10
[F1232-1am-07]

Introducing reactive metal centres into coordination cage cavities via a hexaanionic capping ligand

○Matthew Wootten[1], Hiroki Takezawa[1], Makoto Fujita[1,2] (1. University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1232-1am-08]
可視光が促進するアルキルチタン錯体によるN−メチルアニリンのsp^3炭素ー水素結合アルキル化反応

○黒田 悠[1]、草本 哲朗[1]、劔 隼人[1] (1. 阪大院基礎工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[F1232-1am-09]
シリル–NHCキレート鉄錯体の合成およびアルケンのヒドロホウ素化に対する触媒活性

○石渡 望[1]、小室 貴士[1]、橋本 久子[1] (1. 東北大院理)

英語
10:40 ~ 10:50
[F1232-1am-10]
One-pot Iron-catalyzed Cross-Coupling of Propargyl Electrophiles with Alkenyl Bromides

○Beiling WU[1], Siming LU[1], Satoshi AOKI[1], Katsuhiro ISOZAKI[1], Francesca PINCELLA[1], Masaharu NAKAMURA[1] (1. KYOTO UNIVERSITY)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1232-1am-11]
電気化学測定法を用いた鉄クロリンによる水の酸化反応機構の検討

○光田 凌[1]、橋本 和樹[1]、中薗 孝志[2]、山田 裕介[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪公大人工光合成セ)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1232-1am-12]
N3S3型三脚配位子を有する鉄錯体によるメタノールのホルムアルデヒドへの酸化反応メカニズム

○久保 匡輝[1]、中根 大輔[2]、和佐田 祐子[1]、小澤 智宏[1]、猪股 智彦[1]、増田 秀樹[3] (1. 名工大院工、2. 東理大理、3. 愛工大工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1232-1am-13]
ビタミンB_{12}の自己増感作用を利用したCo(I)種生成と光駆動型アミド化反応への利用

○七條 慶太[1]、藤塚 守[2]、嶌越 恒[1] (1. 九大院工、2. 阪大産研)

日本語
11:20 ~ 11:30
[F1232-1am-14]
ビタミンB_{12}構造改変錯体とWO_3による豊富な電子源を用いた可視光駆動型有機合成

○笹倉 大史[1]、七條 慶太[2]、星野 友[2]、嶌越 恒[2] (1. 九州大学、2. 九大院工)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1232-1am-15]
電子蓄積型新規コバルトNHC錯体の合成と二酸化炭素還元特性

○千綿 晃史郎[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:40 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：高坂 亘、燒山 佑美

英語
9:30 ~ 9:40
[F1233-1am-01]
シアノ架橋[Fe_2Co_2]四角型錯体を基盤とした四段階相転移を示す分子結晶の開発

○池田 泰輔[1]、蘇 勝群[1]、佐藤 治[1] (1. 九州大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1233-1am-02]
有機カチオンを用いた極性一次元シアノ金属錯体の合成と物性

○木村 紗彩[1]、大谷 亮、大場 正昭 (1. 九州大学)

英語
9:50 ~ 10:00
[F1233-1am-03]
面内ひずみを利用した二次元配位高分子の極性変換

○宋 衍慶[1]、 大谷 亮[1]、大場 正昭[1] (1. 九州大学)

英語
10:00 ~ 10:10
[F1233-1am-04]
オキザレート架橋$Mn^{II}Cr^{III}$二次元結晶における超分子の動的挙動

○呉 佳冰[1,2]、黄 瑞康[1,2]、高橋 仁徳[1,2]、眞邉 潤[3]、西原 禎文[3]、野呂 真一郎[2,4]、中村 貴義[1,2] (1. 電子科学研究所　北海道大学、2. 環境科学院　北海道大学、3. 大学院先進理工系科学研究科　広島大学、4. 地球環境科学研究院　北海道大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1233-1am-05]
ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジブロミド錯体の合成、結晶構造および吸着特性

○菊谷 博斗[1]、戸田 智之[2]、岡崎 雅明[3]、太田 俊[3] (1. 弘前大理工、2. 長岡技科大院工、3. 弘前大院理工)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1233-1am-06]
テトラチアゾール骨格を有するフォトクロミック四座配位子の遷移金属錯体形成挙動と光反応

○高畑 海渡[1]、野澤 真佑子[1]、山田 美穂子[1]、河合 壯[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1233-1am-07]
高い溶解性を持つルテニウム錯体の合成とプロトン共役電子移動を利用した熱化学電池の構築

○土屋 大河[1]、氏田 瑞葉[1]、周 泓遥[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東京大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1233-1am-08]
核医学応用に向けた高周期pブロック元素のDOTAM錯体合成とその理論的研究
○青戸 宏樹[1]、永田 光知郎[1]、金子 政志[1]、前田 遥香[1]、川岸 英峻[2]、笠松 良崇[1] (1. 阪大院理、2. 阪大理)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1233-1am-09]
芳香環カプセルの空間修飾を目指した新配位子設計
○村松 快飛[1]、遠藤 匡哉[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1233-1am-10]
外面糖修飾した芳香環カプセルのらせんホスト機能
○笹渕 颯[1]、上田 真祐子[1]、岸田 夏月[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

英語
11:20 ~ 11:30
[F1233-1am-11]
【講演取り下げ】Formation of Supramolecules with a Saddle-Distorted Porphyrin and Ruthenium(II)-Polypyridyl Complexes and Its Photocatalysis
○ZIXIAO LIU[1]、TOMOYA ISHIZUKA[1]、HIROAKI KOTANI[1]、TAKAHIKO KOJIMA[1] (1. University of Tsukuba)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1233-1am-12]
多座配位子設計に基づく金属・ペプチド集合構造の低対称化
○小熊 蒼汰[1]、澤田 知久[2,3]、藤田 誠[1,4,5] (1. 東京大学大学院、2. 東工大・化生研、3. JST さきがけ、4. 東大国際高等研、5. 分子研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:40 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：岩崎 孝紀、石田 真太郎

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1234-1am-01]
新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランの選択的合成

○石川 朋樹[1]、石田 真太郎[1]、岩本 武明[1] (1. 東北大院理)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1234-1am-02]
新規ペルシラ[*n*]スタファンの合成

○森野 透広[1]、石田 真太郎[1]、岩本 武明[1] (1. 東北大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1234-1am-03]
ペルメチルオリゴシランの薄膜形成に及ぼすケイ素原子数の効果

○木暮 将宏[1]、田中 智大、久新 荘一郎[1] (1. 群馬大学)

英語
10:00 ~ 10:10
[F1234-1am-04]
Comparing and Contrasting Alumanyl Complexes of Early Transition Metals

○Pavel Zatsepin[1], Takumi Moriyama[1], Chaoqi Chen[1], Satoshi Muratsugu[1], Mizuki Tada[1], Makoto Yamashita[1] (1. Nagoya University)

英語
10:10 ~ 10:20
[F1234-1am-05]
フェナレニル骨格を基盤とする三座配位子を有するニッケル1価錯体の物性と反応性

○野口 輝[1]、兒玉 拓也[1,2]、吉川 聡一[3]、山添 誠司[3]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 東京都立大学大学院理学研究科)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1234-1am-06]
フェナレニル骨格を基盤とする二座配位子を有するニッケル1価錯体の合成、物性、および反応性

○有馬 大貴[1]、兒玉 拓也[1,2]、吉川 聡一[3]、山添 誠司[3]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 東京都立大学大学院理学研究科)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1234-1am-07]
シクロヘキサン環を骨格構造とした三脚型シッフ塩基配位子を用いた 3d 金属錯体の合成および性質

© 2024 公益社団法人日本化学会

○大川 真輝[1]、髙原 一真[2]、磯部 寛[3]、三橋 了爾[4]、鈴木 孝義[3] (1. 岡山大院環境生命自然、2. 岡山大院自然、3. 岡山大基礎研、4. 金沢大国際基幹教育院)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1234-1am-08]

トリス(ビフェニルジイル)金属錯体の合成，構造および光物性

○原 正宜[1]、廣岡 佑子、岩崎 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東大院工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1234-1am-09]

窒素上に強力な電子求引基を持つ新規π受容性NHCおよび遷移金属錯体の合成と性質

○荒巻 侑夏[1]、古久保 穂孝[2]、道上 健一[1,2]、植田 光洋[1,2]、大橋 理人[1,2] (1. 阪公大院理、2. 阪府大院理)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1234-1am-10]

テトラピラゾリルエテンを架橋配位子とする異種二核錯体の合成

○川俣 壮慶[1]、武政 雄大[2]、岩﨑 孝紀[2]、野崎 京子[2] (1. 東京大学工学部、2. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
11:20 ~ 11:30
[F1234-1am-11]

ビス（ピナコラトボリル）メチル基を有する種々の11族金属錯体の求電子試薬に対する反応性

○松崎 光真[1]、真島 和志[2]、草本 哲郎[1]、劔 隼人[1] (1. 阪大院基礎工、2. 阪大院薬)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1234-1am-12]

亜鉛（II）イオンによるシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の分解および異性化反応

○東條 敏史[1]、Surajit Haldar[1]、中村 光希[1]、山田 泰之[3]、佐藤 玄[4]、青木 伸[1,2] (1. 東理大院薬、2. 東理大総研院、3. 名古屋大院理、4. 山梨大院総合研究部)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：近藤 美欧、米里 健太郎

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1231-1vn-01]
空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体の合成

○白木 風渡[1]、Pirillo Jenny[2]、Qu Liyuan[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1231-1vn-02]
天然物由来の有機酸を原料としたナノポーラス金属錯体の合成

○山口 智大[1]、Jenny Pirillo[2]、Liyuan Qu[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1231-1vn-03]
高分極性細孔表面を有するナノポーラス金属錯体の構造と吸着特性

○高原 哲平[1]、Jenny Pirillo[1]、 Liyuan Qu[1]、日下 心平[1]、土方 優[1]、井口 弘章[1]、松田 亮太郎[1] (1. 名大院工)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1231-1vn-04]
シクロデキストリンを鋳型分子として用いる大環状多核金錯体の合成研究

○大井 昴幸[1]、岩崎 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[F1231-1vn-05]
MOF結晶の直接合成によるMOF分散高分子薄膜の作成

○福岡 美海[1]、髙嶋 洋平[2]、赤松 謙祐[2]、鶴岡 孝章[2] (1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[F1231-1vn-06]
分岐アルコキシ基を有するイソフタル酸および銅(II)イオンからなるカゴメ型MOFの合成と吸着特性

○竹内 優紀乃[1]、Pirillo Jenny[1]、Qu Liyuan[1]、日下 心平[1]、土方 優[1]、井口 弘章[1]、松田 亮太郎[1] (1. 名大院工)

日本語
16:55 ~ 17:05
[F1231-1vn-07]
規則配列したMOF粒子集合体の作成とそのMOF薄膜への変換

○福地 咲樹[1]、根喜田 康平[2]、Jenny Pirillo[2]、Liyuan Qu[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：山内 幸正、森本 祐麻

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1232-1vn-01]
塩基性条件下での分子性酸素発生触媒反応に関する研究

○澁谷 篤紀[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1232-1vn-02]
光学活性NCNピンサーニッケル錯体を用いた触媒的不斉合成の開発

○横田 智也[1]、荒井 孝義[1] (1. 千葉大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1232-1vn-03]
二核化配位子に支持された二核ニッケル(III)錯体を触媒とするベンゼン酸化反応

○廣瀬 拓也[1]、森本 祐麻[1]、山下 誠[1]、伊東 忍[2] (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1232-1vn-04]
アルカンの自動酸化反応におけるニッケル錯体の触媒機能

○野口 亮太朗[1]、杉本 秀樹[1]、伊東 忍[1] (1. 阪大)

日本語
16:35 ~ 16:45
[F1232-1vn-05]
プロトン捕捉部位を有するNi(II)錯体による電気化学的水素生成反応

○三宅 秀典[1]、和佐田 祐子[1]、猪股 智彦[1]、小澤 智宏[1]、増田 秀樹[2] (1. 名工大院工、2. 愛工大工)

日本語
16:45 ~ 16:55
[F1232-1vn-06]
銅触媒を用いた不斉共役付加反応によるCH_3とCF_3が置換した不斉四級炭素の構築

○山本 太陽[1]、山野本 健[1]、遠藤 恆平[1] (1. 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻)

日本語
16:55 ~ 17:05
[F1232-1vn-07]
トリフルオロメチル基を導入した新規NHC配位子の合成とその金属錯体の活性評価

○北田 拓巳[1]、河合 達彦[1]、原口 亮介[2]、福澤 信一[1] (1. 中央大学、2. 千葉工業大学)

日本語
17:05 ~ 17:15
[F1232-1vn-08]
水の酸化に対する触媒活性を有するシアノ架橋配位高分子の解重合による可溶化

© 2024 公益社団法人日本化学会

○関 優介[1]、中薗 孝志[2]、田部 博康[3]、山田 裕介[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪公大人工光合成セ、3. 京大高等研究院)

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:45 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：吉田 健文、中林 耕二

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1233-1vn-01]

一次元鎖状希土類錯体の構成成分として設計された新規架橋性基底三重項ビラジカル配位子の開発と単鎖磁石への応用

○芳賀 凪斗[1]、呂 良成[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1233-1vn-02]

2-Benzimidazolinoneで架橋された2核ランタニド錯体の結晶構造および物性の調査

○松永 大豪[1]、金友 拓哉[1]、松橋 千尋[2]、榎本 真哉[1] (1. 東京理科大学、2. 電気通信大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1233-1vn-03]

ジスプロシウム(III)メタロセン錯体において置換基効果が磁気緩和障壁に与える影響に関する理論研究

○益田 晃希[1]、井上 廉[2]、高 海斗[2]、岸 亮平[1,3,4,5]、北河 康隆[1,3,4,5,6] (1. 阪大院基礎工、2. 阪大基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 阪大SRN)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1233-1vn-04]

ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の磁気異方性に対する密度汎関数理論法の汎関数依存性に関する理論研究

○井上 廉[1]、高 海斗[1]、益田 晃希[2]、北河 康隆[2,3,4,5,6]、岸 亮平[2,3,4,5] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 阪大SRN)

英語
16:35 ~ 16:45
[F1233-1vn-05]

ジスプロシウムイオンとペンタシアノニトロシル鉄酸イオンを用いた単分子磁石の光応答性

○大野 達也[1]、中林 耕二[1]、中村 一輝[1]、Kunal Kumar[1]、Junhao Wang[2]、大越 慎一[1] (1. 東京大学、2. 筑波大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:35 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：周 泓遥、澤田 知久

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1234-1vn-01]
スマネン誘導体から成るかご型錯体の合成と性質

○窪田 信司[1]、燒山 佑美[1,2]、櫻井 英博[1,2] (1. 大阪大学、2. 大阪大学ICS-OTRI)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1234-1vn-02]
ビス(ベンゾイミダゾール)配位亜鉛ジクロリド錯体の結晶内に包摂された*N*,*N*-ジメチルホルムアミドの他の有機分子への交換反応

○石井 萌々[1]、岡崎 雅明[2]、太田 俊[2] (1. 弘前大理工、2. 弘前大院理工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1234-1vn-03]
芳香環カプセルによるパーフルオロ化合物の選択的内包

○加井 うらら[1]、角田 瑠輝[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1234-1vn-04]
扁球状芳香環カプセル：単糖類の選択的内包とらせん制御

○岸田 夏月[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-1am] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：久保田 浩司、武藤 慶

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1111-1am-01]
パラジウム触媒によるトリフルオロアセチルシランを用いたアルケンへのシロキシシクロプロパン化反応およびアレンへのシリルアシル化反応

○秋田 侑紀[1]、稲垣 徹哉[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1111-1am-02]
メカノケミストリーによる第一級アミンを用いた固体C–Nクロスカップリング反応

○髙橋 真大[1]、久保田 浩司[1,2]、伊藤 肇[1,2] (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1111-1am-03]
ジシリル共役トリエンの合成及び位置選択的檜山クロスカップリング/プロト脱シリル化への展開

○坂元 風舞[1]、清田 小織[1]、平野 雅文[1] (1. 東農工大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1111-1am-04]
炭化水素系陽イオン交換膜を用いたパラジウム触媒によるアルコール誘導体の電解アセトキシ化反応

○小川 大輔[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1111-1am-05]
パラジウム触媒を用いたアリールイソキノリン*N*-オキシド誘導体の電解ヨウ素化反応の開発

○周 航[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1111-1am-06]
Pd触媒によるo-キノジメタン生成法の開発と多環式化合物の合成

○稲垣 和也[1]、武藤 慶[1]、山口 潤一郎[1] (1. 早稲田大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1111-1am-07]
リンと炭素を配位部位とする7員環シクロメタレート錯体の合成とその応用

○石井 美帆[1]、小林 雄飛[1]、眞田 暁彦[1]、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学)

日本語
10:30 ~ 10:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1111-1am-08]

ヘテロ芳香族化合物の位置選択的直接官能基化反応の開発

○中村 竜之介[1]、渡辺 順子[2]、近藤 健[1]、渡邊 康平[2]、稲井 誠[1]、村田 茂穂[2]、小林 慶行[3]、滝田 良[1] (1. 静岡県立大学、2. 東京大学、3. キュライオ)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1111-1am-09]

パラジウム触媒による1,3-ジエンとジシランを用いた*anti*-Markovnikovヒドロアミド化およびアミドシリル化反応

○形山 暢紀[1]、山口 大輝[1]、Tsz Chun Chan[1]、田原 一輝[1]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1111-1am-10]

（アミノジシラニル）ボランをジシレン合成等価体として用いる1,3-ジエンとジシレンのパラジウム触媒 [4+2] 環化付加反応

○李 嘉瑩[1]、大村 智通[2]、杉野目 道紀[1] (1. 京都大学、2. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1111-1am-11]

パラジウム触媒を用いたアリルベンゼン類の遠隔ジボリル化反応

○菅野 翔太[1]、垣内 史敏[1]、河内 卓彌[1] (1. 慶大理工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1111-1am-12]

パラジウム触媒を用いたチェーンウォーキングを経るジエンの還元的環化反応

○田村 誠[1]、垣内 史敏[1]、河内 卓彌[1] (1. 慶大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-1am] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：浅子 壮美、鳥越 尊

英語
9:00 ~ 9:10
[E1112-1am-01]
配位子設計によるイリジウム触媒を用いたピリジンおよびキノリン類の位置選択的C–Hホウ素化反応

○デ ピナキ[1]、岡本 和紘[1]、浅子 壮美[1]、イリエシュ ラウレアン[1] (1. 理化学研究所)

英語
9:10 ~ 9:20
[E1112-1am-02]
イリジウム–スピロビピリジン触媒による芳香族炭素–水素結合ケイ素化反応における位置選択性の遠隔制御

○金 玉樹[1]、Sekar Jayakumar[1,2]、浅子 壮美[1]、Ilies Laurean[1,2] (1. 理化学研究所 環境資源科学研究センター、2. 埼玉大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1112-1am-03]
イリジウム触媒を用いた*N*-スルホニルアルジミンと1,3-ジエンの不斉[3+2]付加環化反応

○矢部 亮太[1]、西村 貴洋[1] (1. 阪公大院理)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1112-1am-04]
イリジウム触媒を用いた不斉C–Hアルキル化による第四級不斉炭素中心の構築

○山川 健太郎[1]、西村 貴洋[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1112-1am-05]
イリジウム触媒によるイミダゾピリジンを用いた２級アリルアルコールの不斉アリル位置換反応

○高橋 奏[1]、織田 恵実[1]、桑原 恭平[1]、澤野 卓大[2]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学大学院、2. 島根大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1112-1am-06]
イリジウム/銅協働触媒作用による有機ジルコノセンを用いた不斉アリル位置換反応

○山本 真紀[1]、高野 さら[1]、齋藤 美紅[1]、澤野 卓大[2]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学、2. 島根大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1112-1am-07]
イリジウム触媒を用いた2-ナフトールの不斉アリル化反応

○鈴木 嘉乃[1]、澤野 卓大[2]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学、2. 島根大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:30 ~ 10:40

[E1112-1am-08]

カチオン性ヒドリドイリジウム(III)トリヒドロペンタレニル錯体の合成

○堀尾 優斗[1]、Nigel Tang King Hung[1]、柴田 高範[1] (1. 早稲田大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1112-1am-09]

水素結合を用いたナフタレン誘導体の遠隔位での位置選択的C–Hボリル化反応の開発

○吉野 元規[1]、猪股 志帆[1]、國信 洋一郎[1] (1. 九大)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1112-1am-10]

フェノキシイミンイリジウム触媒による配向基をもつアルカン類の第二級C(sp^3)–Hボリル化反応

○植田 遼佑[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1112-1am-11]

Ir/NNSi/*t*-BuOK触媒を用いる高効率C(sp^3)–Hボリル化

○川崎 智葵[1]、大村 智通[1]、鳥越 尊[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1112-1am-12]

ケイ素–炭素結合切断を経る錯形成に基づくIr/NNSi触媒C(sp^3)–Hボリル化

○奥田 智子[1]、大村 智通[1]、鳥越 尊[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1112-1am-13]

o-アルキルアニリンのイリジウム触媒分子内C(sp^3)–H/N–Hカップリング

○三木田 恭平[1]、丸谷 知寛[1]、八木 魁人[1]、鳥越 尊[1]、大村 智通[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1112-1am-14]

イリジウム触媒多重脱水素化/環化反応：2-アルキルシクロヘキサノンからベンゾフラン誘導体の合成

○丸谷 知寛[1]、鳥越 尊[1]、大村 智通[1] (1. 京都工芸繊維大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:45 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-1vn] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：斉藤 竜男、東田 皓介

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1111-1vn-01]
Ni触媒を用いる還元的3成分不斉クロスカップリング反応

○吉田 智博[1]、倉橋 拓也[1] (1. 関西学院大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1111-1vn-02]
トリオクチルスズ化合物の細胞毒性評価および合成利用

○平岡 勇太[1]、畑宮 駿一[2]、宮良 政嗣[2]、古武 弥一郎[2]、中本 真晃[1]、対馬 拓海[1]、吉田 拡人[1] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大院医系科学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1111-1vn-03]
N-保護アミノ酸とアルキノエートの金–亜鉛協働触媒ヒドロカルボキシ化反応：貯蔵可能な活性エステルの生成とペプチド合成への利用

○櫻田 彩佳[1]、佐藤 美優[1]、東田 皓介[2]、澤村 正也[1,2] (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1111-1vn-04]
塩化金錯体とキラルリン酸を組み合わせた不斉触媒の解析研究

○西永 宗司[1]、石原 啓介[1]、伊藤 繁和[1] (1. 東京工業大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1111-1vn-05]
金触媒カスケード型反応による新規トリアザペンタレンの合成

○大原 駿也[1]、スー トゥアン[1]、矢島 新[2]、斉藤 竜男[2] (1. 東農大院生命、2. 東農大生命)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-1vn] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：永島 佑貴、津留崎 陽大

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1112-1vn-01]
カチオン性ロジウム触媒によるアルキンとアルケンの不斉交差[2+2+1]付加環化反応

○柴原 開人[1]、樫木 啓人[1]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1112-1vn-02]
ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるジアリールエーテルの不斉合成

○佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1112-1vn-03]
ロジウム触媒不斉開環反応による光学活性フェロセン誘導体の合成及び不斉アルキル化反応への応用

○神馬 孔明[1]、磯田 隆夢、津留崎 陽大[1]、神川 憲[1] (1. 大阪公立大学大学院)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1112-1vn-04]
ロジウム触媒を用いる脱水素カップリングを利用した縮合クマリン誘導体の合成

○林 幹史朗[1]、古森 健悟、臼杵 克之助[1]、佐藤 哲也[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1112-1vn-05]
ロジウム触媒による、ホルムアルデヒドを用いたアレンーイン類の環化ヒドロホルミル化反応

○工藤 真莉[1]、林 映杉[1]、河合 壮[1]、森本 積[1] (1. 奈良先端大)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1112-1vn-06]
ロジウム触媒を用いた縫合反応と続く遠隔位での脱水反応による新規縮環オリゴシロールの合成

○守田 壮輝[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：古山 渓行、荒谷 直樹

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1113-1pm-01]
非対称型メゾ置換テトラベンゾポルフィリンの結晶構造と電荷輸送特性

○宮﨑 和哉[1]、松尾 恭平[2]、水畑 吉行[2]、荒谷 直樹[1]、山田 容子[2] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 京大化研)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1113-1pm-02]
典型元素架橋ジアズレニルメチルカチオンの積層構造とキャリア輸送能の相関

○髙橋 聡史[1]、村井 征史[1]、関 修平[2]、山口 茂弘[1,3] (1. 名大院理、2. 京大院工、3. 名大ITbM)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1113-1pm-03]
チオフェン環を含有するニッケル—ジチオレン型錯体の合成と熱電変換特性

○矢尾板 朋也[1]、宮武 郁[1]、ジョブス デフォンアディティア[1]、村岡 雅弘[1]、村田 理尚[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1113-1pm-04]
電子不足コアユニットとしてキノキサリン誘導体を導入した非縮環非フラーレンアクセプターの開発

○山田 健太[1]、鈴木 航[1]、梅山 有和[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1113-1pm-05]
光学活性な[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合

○城 明日香[1]、正木 深雪[1]、堀 一繁[1]、五島 健太[2]、谷 文都[2]、黄瀬 雄司[3]、辻井 敬亘[3]、前野 綾香[3]、田中 啓之[3]、梶 弘典[3]、今井 喜胤[4]、谷 敬太[1] (1. 阪教育大、2. 九大先導研、3. 京大化研、4. 近大理工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1113-1pm-06]
π拡張型ポルフィリンAu^{III}錯体を基盤としたπ電子系イオンペアの合成

○三山 慎太朗[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1113-1pm-07]
ジベンゾセキシチオフェンをコア骨格とした近赤外吸収特性をもつキノイド型オリゴチオフェンの合成と物性

○張 越[1,2]、安藤 直紀[1,2]、家 裕隆[1,2] (1. 大阪大学、2. 産業科学研究所)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:20 ~ 14:30

[E1113-1pm-08]

多次元の電荷移動経路を有するボール型金属錯体の開発

○木本 優里[1]、中野 正浩[1]、古山 渓行[1] (1. 金沢大)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1113-1pm-09]

固体PET発現を目指したピリジンジチオレート錯体の物性

○高妻 卓利[1]、久保 孝史[1] (1. 阪大院理)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1113-1pm-10]

高い電子受容性を示すピレン誘導体の合成と応用

○森迫 祥吾[1]、磯田 恭佑[1] (1. 公益財団法人相模中央化学研究所)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1113-1pm-11]

パーフルオロアルキル化を鍵とするフッ素系溶媒に可溶なアニオン性ホウ素クラスターの開発

○岩下 颯太[1]、木村 睦[1,2]、北沢 裕[1,2] (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

英語

15:00 ~ 15:10

[E1113-1pm-12]

アニオン性カルボラン骨格によるπ共役系分子の発光種制御

○柳原 拓海[1]、田中 一生[1] (1. 京大院工)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1113-1pm-13]

脂溶化カルボランアニオンを基盤とした低極性溶媒可溶型マグネシウム塩の開発と新機能

○小池 裕太[1]、木村 睦[1,2]、内山 真伸[2,3]、北沢 裕[2] (1. 信州大学、2. 信大RISM、3. 東大院薬)

英語

15:20 ~ 15:30

[E1113-1pm-14]

電子移動を利用した *o*-カルボラン誘導体による固体蛍光プローブの合成と光学特性評価

○西山 俊介[1]、田中 一生[1] (1. 京都大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

[E1113-1pm-15]

新奇アゾメチン骨格を用いた二核超原子価スズ化合物の合成と光学特性

○田中 健登[1]、谷村 和哉[2]、権 正行[2]、田中 一生[2] (1. 京大、2. 京大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A講演］ | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 E1121(11号館 [2階] 1121)

[E1121-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：加藤 研一、吉沢 道人

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1121-1pm-01]
トリスレゾルシンアレーンの立体配座における溶媒効果

○井上 翔一朗[1] (1. 広島大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1121-1pm-02]
カテコールを回転子とするかご型分子ローターの合成と溶液中の回転運動観察

○岸井 飛[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1121-1pm-03]
π縮環プロペランにおける中心炭素-炭素単結合を軸としたねじれ運動

○田中 健策[1]、金田 知也[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大 WPI-NanoLSI)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1121-1pm-04]
分子極性ローターとしてのオキシジフルオロフェニレン架橋かご型化合物の合成と誘電特性

○大沼 廉[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1121-1pm-05]
[1.1]および[2.2]パラシクロファンのジカチオンにおける三次元芳香族性に関する理論化学的研究

○鳥越 優河[1]、茅原 栄一[1]、岸 亮平[2]、山子 茂[1] (1. 京大化研、2. 阪大院基礎工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1121-1pm-06]
パラジウム触媒によるC(sp^2)-C(sp^3)カップリング反応を利用した[1$_n$]パラシクロファンの新規合成法の開発

○高橋 大地[1]、楽満 憲太[1]、横山 明弘[1] (1. 成蹊大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1121-1pm-07]
チアゾール環と窒素架橋を有するカリックス[3]ピロール類縁体の合成

○柴田 昂太郎[1]、渡辺 敬太[2]、米田 友貴[2]、井手 雄紀[3]、猪熊 泰英[2,3] (1. 北大工、2. 北大院工、3. 北大 WPI-ICReDD)

日本語
14:20 ~ 14:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1121-1pm-08]

チアントレンを基盤としたチアカリックス[*n*]アレーン類の合成と構造、性質

○磯崎 萌[1]、上田 将史[1]、真崎 康博[1] (1. 北里大院理)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1121-1pm-09]

チアゾール環形成によるcalix[3]pyrrole類縁体の直接環化合成とその金属錯化

○渡辺 敬太[1]、稲葉 佑哉[1]、米田 友貴[1]、井手 雄紀[2]、猪熊 泰英[1,2] (1. 北大院工、2. 北大 WPI-ICReDD)

英語

14:40 ~ 14:50

[E1121-1pm-10]

大環状オリゴケトン前駆体を用いたシクロ[n]ピロール誘導体の合成

○孫 宇華[1]、米田 友貴[1]、井手 雄紀[2]、猪熊 泰英[1,2] (1. 北大院工、2. 北大 WPI-ICReDD)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1121-1pm-11]

in,out-ジブチルジシラ[10.10.10]ビシクロアルカンの合成と溶液中の同相変換

○本吉 玄[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1121-1pm-12]

酢酸エステルの匂いと炭素数および分子構造との関係について

○井上 翔也[1] (1. 早稲田中学高等学校)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1121-1pm-13]

準安定配座固定による柔軟なマクロサイクル分子の効率的合成

○関口 若那[1]、芝間 夏樹[1]、前田 晃佑[1]、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1121-1pm-14]

Dアミノ酸を周期的に配置した環状ペプチドの合成

○照岡 大岳[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 E1122(11号館 [2階] 1122)

[E1122-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：小西 彬仁、西内 智彦

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1122-1pm-01]
π拡張型Yangのビラジカルの合成と物性

○今來 駿介[1]、西内 智彦[1]、久保 孝史[1] (1. 阪大院理)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1122-1pm-02]
Kekulé構造を有するトリアジルラジカル二量体における縮環位置と開殻性の関係

○山田 孟[1]、篠塚 智仁[1]、清水 大貴[1]、松田 建児[1,2] (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

英語
13:20 ~ 13:30
[E1122-1pm-03]
ジアレノ[*a,f*]ペンタレン類にピレン縮環がもたらす効果

○小田 智大[1]、小西 彬仁[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1122-1pm-04]
コラヌレン周縁部に非局在化するσジラジカルの創製

○田中 泰地[1]、斎藤 雅一[1] (1. 埼玉大院理工)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1122-1pm-05]
ガルフ部位に窒素原子を配置したコア拡張アザコロネン類の合成と物性

○和多 海斗[1]、松永 昂之[2]、森 重樹[3]、奥島 鉄雄[2]、宇野 英満[2]、髙瀬 雅祥[2] (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大ADRES)

英語
13:50 ~ 14:00
[E1122-1pm-06]
二重Friedel-Crafts反応による環状ジラジカルジカチオンの合成とその性質

○許 潤杰[1]、國信 洋一郎[1] (1. 九大)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1122-1pm-07]
ベンゾ縮環型トリオキソトリアンギュレン誘導体の電子スピン物性

○村田 剛志[1]、土井 彩月[1]、古川 貢[2]、森田 靖[1] (1. 愛知工業大学、2. 新潟大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1122-1pm-08]
交差共役架橋されたピロール-キノンユニットからなるπ電子系アニオンの合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○小林 大斗[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1122-1pm-09]
常磁性/反磁性スイッチングを目指した２つのニトロキシドからなる新奇な四員環反磁性官能基

○上杉 莉加[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1122-1pm-10]
液体状トリアリールアミンラジカルカチオン塩の合成と性質

○今村 斗維[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1122-1pm-11]
近赤外発光性非対称有機πラジカル種の合成と物性

○京谷 萌衣[1]、福水 友哉[1]、伊藤 正人[1]、久保 由治[1] (1. 東京都立大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1122-1pm-12]
スピン間相互作用を指標とした中赤外エレクトロクロミズム特性を示すラジカル二量体の合理的設計と合成

○藤本 雄大[1]、清水 大貴[1]、松田 建児[1,2] (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1122-1pm-13]
複数のカルバゾール部位を有するトリアリールメチルラジカルの合成と光学的性質

○楊 沛源[1]、永田 正和[2]、安田 琢磨[2]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[3] (1. 茨城大学大学院理工学研究科、2. 九州大学高等研究院、3. 兵庫県立大学大学院理学研究科)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1122-1pm-14]
カルバゾール-9-オキシル誘導体の合成と強磁性的相互作用の発現

○久能 夕華[1]、清水 章弘[1]、塩見 大輔[2]、佐藤 和信[2]、工位 武治[2]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学、2. 大阪公立大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-1am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：花山 博紀、飯田 拡基

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1123-1am-01]
新規な多置換Push-pull型フェナジン類縁体の合成と構造および蛍光特性

○工藤 正人[1]、辻村 光平[2]、佐藤 大幹[2]、片桐 洋史[1,2] (1. 山形大工、2. 山形大院有機)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1123-1am-02]
刺激応答型チオフェン骨格導入インダンジオン二量体の合成と性質

○山本 幸奈[1]、燒山 佑美[1,2]、櫻井 英博[1,2] (1. 大阪大学、2. ICS-OTRI)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1123-1am-03]
自己組織化ポリカテナン調製における実験条件依存性の検討

○村田 英謙[1]、山田 悠平[1]、花山 博紀[2]、矢貝 史樹[3] (1. 千葉大学、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 千葉大学国際高等研究基幹)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1123-1am-04]
トリ(1-ピレニル)アミンの合成およびその特性評価

○上代 兼也[1]、東 省吾[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大WPI-NanoLSI)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1123-1am-05]
置換基の電子的性質で制御する二置換アントラセンを含む分子ピンセットの自己相補性集合

○渡邉 佑[1]、山科 雅裕[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1123-1am-06]
親水性側鎖および金属配位部位を有するアントラセン二量体の水性溶媒中での自己集合

○宮脇 舜[1]、花山 博紀[1]、矢貝 史樹[1] (1. 千葉大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1123-1am-07]
水素結合性メロシアニン色素の自己集合におけるナフタレンの位置異性が及ぼす影響

○天野 春翔[1,2]、花山 博紀[3]、矢貝 史樹[4] (1. 麻布高等学校、2. GSC千葉大学ASCENTプログラム、3. 千葉大学大学院工学研究院、4. 千葉大学国際高等研究基幹)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1123-1am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

反芳香族π電子系ノルコロールを基盤とした次元制御型集合体の創製

○藤原 麻衣[1]、石川 壮[1]、山角 和久[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

英語
10:30 ~ 10:40
[E1123-1am-09]

Protein Encapsulation in Crystals of $M_{12}L_{24}$ Coordination Cages for Heterogeneous Enzymatic Catalysis

○Hongkun Liu[1], Takahiro Nakama[1], Makoto Fujita[1,2,3] (1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science, 3. Institutes for Advanced Study, The Univ. of Tokyo)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1123-1am-10]

アリールカルバモイル化リボフラビンを用いた超分子オルガノゲルのゲル崩壊による視覚的キラルセンシング

○和泉 璃空[1]、寺西 宥太[2]、飯田 拡基[1,2] (1. 島根大学、2. 島根大院自然科学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1123-1am-11]

キラルなビスポルフィリンのhead-to-tail型らせん超分子重合

○古屋 壮一朗[1]、久野 尚之[1]、灰野 岳晴[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大　持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1123-1am-12]

外部刺激に応答する3-アセチルクロロフィル類の集積体

○近藤 智也[1]、宮武 智弘[1] (1. 龍谷大先端理工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1123-1am-13]

ヘテロポルフィリンカチオンの電子状態の変調と集合化

○藤田 雅輝[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1123-1am-14]

荷電π電子系の分極による同種電荷種の積層化

○北山 諒[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1123-1am-15]

金属連結ペプチド鎖が構築する2 次元層状編み込み構造のAFM 観察

○保母 竜太[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-1am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：関根 あき子、久木 一朗

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1131-1am-01]
固体発光性と刺激応答性を示すベンゾジフラノン分子結晶の開発

○岡田 拓己[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1131-1am-02]
熱相転移及び塑性変形を示すフルフェナム酸誘導体結晶の開発

○小林 栞[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1131-1am-03]
ビフェニレン骨格を持つジラジカル分子の結晶構造と磁気特性

○立川 峻輔[1]、坂 健人[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1131-1am-04]
8位にアミノ基を有するキノフタロン化合物の結晶構造

○長谷川 怜勇[1]、赤染 元浩[1]、伊藤 理人[2]、三上 譲司[2]、矢内 宏幸[2]、松本 祥治[1] (1. 千葉大院工、2. トーヨーカラー株式会社)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1131-1am-05]
ピペリン多成分結晶の結晶構造と分子間相互作用

○内田 雅紀[1]、関根 あき子[1]、植草 秀裕[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1131-1am-06]
ハロゲン置換スピロピラン誘導体の固相フォトクロミズムと結晶構造

○古城 綜佑[1]、関根 あき子[1]、植草 秀裕[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1131-1am-07]
N-エチル塩素化ジケトピロロピロール誘導体の3つの結晶多形

○相原 唯祈[1]、中井 太一郎[2]、松本 真哉[2] (1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学大学院環境情報学府)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1131-1am-08]
固相反応により実現するピラー[5]アレーンのジアステレオ選択的なポリ擬ロタキサン形成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○安澤 樹一[1]、和田 圭介[1]、Shixin Fa[2]、長田 裕也[3]、加藤 研一[1]、大谷 俊介[1]、生越 友樹[1,4] (1. 京大院工、2. 西北工業大学、3. 北大WPI–ICReDD、4. 金沢大WPI–NanoLSI)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1131-1am-09]
固相でのポリ擬ロタキサン形成における面性キラルなピラー[5]アレーンの効果

○須藤 航平[1]、安澤 樹一[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大WPI-NanoLSI)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1131-1am-10]
π縮環プロペランを構成要素とする多孔性高分子の吸着特性評価

○岡田 聖奈[1]、岩野 遼[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1131-1am-11]
ジスルホン酸化合物とフッ素含有トリフェニルメチルアミンを用いた多孔質有機塩の構築と高フッ素ナノ空間によるフロンガスの分離

○大西 彩斗[1]、網 貴裕[1]、藤内 謙光[1] (1. 阪大院工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1131-1am-12]
ポリウレタンとMOFの複合化による力学特性の向上

○阿南 静佳[1]、小門 憲太[1] (1. 豊田工業大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1131-1am-13]
複数の異なる嵩高さのシリル基スペーサーおよびダイポールを有するアキラル分子を用いたキラルな分子結晶の構築

○米澤 毅治[1]、半妙 夏海[2]、陳 旻究[3]、伊藤 肇[3,4] (1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院総合化学院、3. 北海道大学化学反応創成研究拠点、4. 北海道大学大学院工学研究院)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1131-1am-14]
フォトクロミズム挙動を示す双性イオン化合物の構造と機能

○田中 陽大[1]、楠本 壮太朗[2]、速水 真也[1]、小出 芳弘[2] (1. 熊本大学、2. 神奈川大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1131-1am-15]
1,5-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

○西村 愛翔[1]、閑念 郁尋[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-1am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：人見 穣、前多 肇

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1132-1am-01]
不活性アルケンを用いたケトンの触媒的アリル化反応

○有井 優[1]、三ツ沼 治信[1]、金井 求[1] (1. 東京大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1132-1am-02]
ラジカル機構で進行するポリフルオロアレーン類の光レドックス触媒的ホウ素化反応

○安川 直樹[1]、川村 稜於[1]、Daniele Leonori[2]、中村 修一[1] (1. 名古屋工業大学、2. アーヘン工科大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1132-1am-03]
核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性

○田中 陽[1]、石塚 智也[1]、小谷 弘明[1]、小島 隆彦[1] (1. 筑波大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1132-1am-04]
可視光レドックス触媒を用いた芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応

○鈴木 大介[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1132-1am-05]
4位にオキサアルケニル基を有する2-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応

○玉木 心也[1]、前多 肇[1] (1. 金沢大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1132-1am-06]
安息香酸の光反応により生成するカルボキシラジカルを用いた分子内HAT反応の開発

○長崎 慶太郎[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1132-1am-07]
電荷移動錯体を用いた不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応の開発

○景山 那優[1]、渡部 太登[1]、嵯峨 裕[1]、神戸 徹也[1]、近藤 美欧[2,1,3]、正岡 重行[1] (1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:20 ~ 10:30

[E1132-1am-08]

異種反応間で有機光増感剤の触媒活性を予測する転移学習法の開発

○國定 龍雅[1]、納戸 直木[2]、Tabea Rohlfs[3]、小島 諒介[4]、Olga Garcia Mancheño[3]、柳井 毅[5,1]、斎藤 進[2,1] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. Organic Chemistry Institute, University of Münster、4. 京大院医、5. 名大ITbM)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1132-1am-09]

可視光照射によるチオアニソールのα位C-H結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成

○雲林院 一樹[1]、西田 知弘[1]、Roy Pijush[1]、小寺 政人[1]、人見 穣[1] (1. 同志社大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1132-1am-10]

新規2分子系光レドックス触媒を用いたカルボン酸の光脱炭酸反応

○平井 清光[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1132-1am-11]

二級アミンと空気のみから*N*-ホルムアミド類を合成する可視光駆動型光触媒反応の開発

○湯淺 茉由[1]、七條 慶太[2]、中島 結衣[2]、星野 友[2]、嶌越 恒[2] (1. 九州大学、2. 九大院工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1132-1am-12]

アスパラギン酸側鎖の化学選択的脱炭酸触媒の開発研究

○井上 丈司[1]、山次 健三[2]、三ツ沼 治信[1]、金井 求[1] (1. 東京大学、2. 千葉大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1132-1am-13]

可視光照射によるチオアニソールのα位C-H結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成に対する添加効果

○詫間 滉大[1]、福島 大輝[2]、Pijush Roy[2]、小寺 政人[2]、人見 穣[2] (1. 同志社大理工、2. 同志社大院理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-1vn] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：小谷 弘明、石塚 智也

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1131-1vn-01]
安息香酸の光脱炭酸を経由したデヒドロアミノ酸へのラジカル付加反応

○桒野 真里奈[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1131-1vn-02]
光レドックス触媒によって生成するアリールラジカルの不飽和結合への付加反応

○上城 考稀[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1131-1vn-03]
エポキシドの光駆動カルボキシル化による*β*-ヒドロキシ酸の合成

前田 千尋[1]、○田中 梨央[1]、久米本 蓮[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1131-1vn-04]
スチレンの光触媒による二量化およびトリフルオロメチル化反応

○井西 司[1]、西形 孝司[1] (1. 山口大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1131-1vn-05]
分子長軸方向に官能基化した新規フェナセン誘導体の合成および蛍光特性

○野勢 勁斗[1]、山路 稔[2]、谷 文都[3]、五島 健太[3]、岡本 秀毅[4] (1. 岡山大院・環境生命自然科学、2. 群馬大院・理工、3. 九州大・先導研、4. 岡山大・学術研究院)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1131-1vn-06]
分子末端にフッ素原子を導入した[5]および[6]フェナセンの合成と電子スペクトル

○石井 祐貴[1]、山路 稔[2]、谷 文都[3]、五島 健太[3]、岡本 秀毅[4] (1. 岡山大・環境生命自然科学、2. 群馬大・理工、3. 九州大・先導研、4. 岡山大・学術研究院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-1vn] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：松井 康哲、齊藤 尚平

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1132-1vn-01]

ドナー/アクセプターヘテロ界面における光電荷分離挙動の多段階励起法を用いた分光学的観察

○川上 果歩[1]、秋山 みどり[1]、五月女 光[2]、宮坂 博[2]、今堀 博[1,3,4] (1. 京大院工、2. 阪大院基礎工、3. 京大アイセムス、4. 京大アイラス)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1132-1vn-02]

パラレル配向アセンダイマーにおける五重項励起子のスピン選択的生成と室温量子コヒーレンス

○石井 航[1]、婦木 正明[3]、Eman Ali[4]、Samara Medina[4]、俊輔 佐藤[5]、Bhavesh Barmar[1]、山内 朗生[1]、Catherine Helenna[1]、宇治 雅記[1]、小堀 康博[3]、Jenny Clark[4]、渡辺 豪[5]、楊井 伸浩[1,2] (1. 九州大学、2. JST CREST、3. 神戸大学、4. シェフィールド大学、5. 北里大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1132-1vn-03]

両サイドにコラニュレン骨格を有するジアリールエテン誘導体の合成とそのフォトクロミック特性

○今井 隆太[1]、藤谷 智樹[1]、山田 美穂子[1]、河合 壯[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1132-1vn-04]

ノルボルニル縮合した対称キラルピレン誘導体のキロプティカル特性

○野中 敬介[1] (1. 大阪大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1132-1vn-05]

キラルシッフ塩基配位子を有する円偏光発光性亜鉛錯体の合成

○佐竹 未有[1]、水書 百望[1]、雨宮 奈々香[1]、北原 真穂[2]、今井 喜胤[2]、池下 雅広[1]、津野 孝[1]、鈴木 聖香[2] (1. 日本大学、2. 近畿大学大学院総合理工研究科)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1132-1vn-06]

ナフタレンをベースとした新規縮環系π電子共役化合物の種々の溶媒中における分子内電荷移動に基づく発光特性

○真鍋 結衣[1]、高島 弘[1]、山崎 祥子[2] (1. 奈良女子大学、2. 奈良教育大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-1am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：宇梶 裕、増田 涼介

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1133-1am-01]
ヒドラゾノエステルからのワンポット挿入反応と複素環合成への展開

鹿沼 朋生[1]、○磯野 伶[1]、安井 英子[1] (1. 工学院大先進工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1133-1am-02]
トリアゾール誘導体を有する新規短波長蛍光試薬の開発及び免疫組織化学染色への応用

○小嶋 愛音[1]、磯部 信一郎[1]、回 岩[1]、水城 圭司[2] (1. 九産大院工、2. 崇城大工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1133-1am-03]
長波長領域に蛍光を示すオキサジアゾール誘導体の合成及びその応用について

○中山 琹[1]、礒部 信一郎[1]、回 岩[1]、水城 圭司[2] (1. 九産大院工、2. 崇城大工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1133-1am-04]
フェロセン化クロロフィル誘導体の合成と物性

民秋 均[1]、○丸山 莉子[1]、松川 裕太[1] (1. 立命館大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1133-1am-05]
含窒素複素環スルホニルクロリドの簡便合成法の開発とN-ヒドロキシスルホンアミド合成への応用

○水野 賢汰[1]、吉松 三博[1] (1. 岐阜大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1133-1am-06]
1,3,5-三置換ピリジニウムneodesmosineのChichibabinピリジニウム合成

○大石 果歩[1]、臼杵 豊展[1] (1. 上智大理工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1133-1am-07]
2,5-ビスチエニルピロールを基盤としたオリゴ複素環の合成と物性

○鈴木 啓友[1]、藤原 隆司[2]、石丸 雄大[1] (1. 埼玉大学、2. 埼玉大科学分析支援センター)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1133-1am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

位置選択的に^{15}Nラベル化されたテトラピロール発色団の全合成研究

○荒谷 英寿[1]、土田 竜也[1]、添田 貴宏[1]、広瀬 侑[2]、三島 正規[3]、宇梶 裕[1] (1. 金沢大学、2. 豊橋技術科学大学、3. 東京薬科大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1133-1am-09]

光誘起電子移動を利用したビスシリルイミンと2-トリフルオロメチルアルケン類との分子間カップリングによる2-フルオロピロール類の合成

○奥澤 歩夢[1]、茶谷 実里[1]、大瀧 静乃[1]、増田 涼介[1]、草間 博之[1] (1. 学習院大)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1133-1am-10]

2つの架橋鎖を有する光学活性な[10][10]パラピリジノファンの合成とその性質

○菅原 翼[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早大先進理工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1133-1am-11]

カチオン性アザアリール基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

民秋 均[1]、○甲原 丈[1]、小笠原 伸[1] (1. 立命館大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1133-1am-12]

ピリジンスルホニル配向基を用いたアルカンの官能基化に関する研究

○中山 碧[1]、高坂 奈実[1]、吉松 三博[1] (1. 岐阜大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1133-1am-13]

電解合成手法を用いたアリーリデンフルオレン二量体のスピロ環化反応によるインデノインデン中心骨格を有するジスピロ環の構築

○横山 魁星[1]、寺田 眞浩[1]、金 鉄男[1] (1. 東北大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1133-1am-14]

s-テトラジン誘導体の合成と電子的性質

○萩原 亮太[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-1am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：原口 亮介、秦 猛志

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1141-1am-01]
分子内Hosomi−Sakurai反応を利用した多機能化に有用な環状アルキンの合成

○漁 俊輔[1]、半矢 実保[2]、細谷 孝充[2]、坂田 優希[1,2] (1. 工学院大、2. 東医歯大生材研)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1141-1am-02]
アルキン−コバルト錯体を利用した新規環状歪みチオアルキンの合成

○今水 隆成[1]、細谷 孝充[2]、坂田 優希[1,2] (1. 工学院大、2. 東医歯大生材研)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1141-1am-03]
カスケード環化反応を利用した新規環状歪みアルキンの合成

○村上 悠介[1]、坂田 優希[1] (1. 工学院大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1141-1am-04]
アルキン−コバルト錯体を利用した新規環状ジインの合成および形式的なダブルクリック反応への応用

○石塚 響揮[1]、細谷 孝充[2]、坂田 優希[1,2] (1. 工学院大、2. 東医歯大生材研)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1141-1am-05]
無触媒条件下における[8]パラシクロファジインとアジドの歪み促進型クリック反応

○吉川 初[1]、鎌田 祐輝[1]、菅原 翼[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早大先進理工)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1141-1am-06]
光により加速される芳香族トリアゼンのアジド化反応

○江蔵 大和[1]、丹羽 節[1,2,3]、渡邊 賢司[3]、細谷 孝充[1,3] (1. 東京医科歯科大学、2. 九州大学、3. 理化学研究所)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1141-1am-07]
窒素上すべてがsp^2炭素で置換された芳香族トリアゼンの合成と光物性の評価

○磯田 龍志[1]、丹羽 節[1,2]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学、2. 九州大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1141-1am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

酸化的環化付加と脱水素的芳香族化によるアルケンからトリアゾリウム塩の合成

○山川 一仁[1]、小原 優輝[2]、川松 楓[1]、王 天資[2]、原口 亮介[1] (1. 千葉工業大学、2. 千葉工業大学大学院)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1141-1am-09]
ジベンゾヘテロピン構造を鍵としたDonor−Acceptor型およびDonor−Acceptor−Donor型熱活性化遅延蛍光分子の合成と光物性

○河口 姫子[1]、桑原 拓也[1] (1. お茶大)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1141-1am-10]
3環性トリアゾールと電子不足アルキンからの立体選択的ピラゾロ[5,1-*a*]イソインドール合成

○秦 猛志[1]、田中 啓翔[1]、東屋 玲奈[1]、小林 一貴[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1141-1am-11]
3 環性トリアゾールと*o*-ニトロフェニルボロン酸からの蛍光性アミノ置換トリアゾロ[5,1-*a*]イソキノリン合成

○菊川 誠矢[1]、海老原 未樹[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1141-1am-12]
ニトロアレーンとアリールグリニャール反応剤の位置選択的[5,5]-転位を経由するアミノビフェノール合成のDFT計算

○齋藤 俊平[1]、石田 愛翔[1]、金森 功吏[1]、古田 忠臣[1]、湯浅 英哉[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1141-1am-13]
ニトロアレーンとアリールグリニャール反応剤からのアミノビフェノールを利用するポリアリールベンゼン誘導体の簡便合成

○石田 愛翔[1]、齋藤 俊平[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1141-1am-14]
ニトロ基の転位を鍵段階とする四置換フェノールの合成

○谷口 玄汰[1]、濱田 拓実[1]、岩井 健人[1]、西脇 永敏[1] (1. 高知工科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-1vn] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：隅田 有人、吾郷 友宏

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1133-1vn-01]

ボラート形成促進型アジド-アルキン付加環化反応における置換基効果の検討

○秋元 穂佳[1]、田口 純平[1]、大畠 瑶平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 東京医科歯科大学、2. 理化学研究所、3. 九州大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1133-1vn-02]

9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)で保護されたα-アミノ酸側鎖におけるクロスカップリング反応

○山中 大輔[1]、丹羽 節[1,2]、田口 純平[1]、隅田 有人[1]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学、2. 九州大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1133-1vn-03]

テトラ(1-ナフチル)ジボラン(4)の合成と性質

○谷澤 倫[1]、山下 誠[1] (1. 名古屋大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1133-1vn-04]

ホウ素架橋ヘキサゼン分子及びその誘導体の合成

○山本 真洋[1]、山下 誠[1] (1. 名古屋大学・工学研究科・有機高分子化学専攻)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1133-1vn-05]

カルバゾール部位を有するニトロキシドラジカルホウ素錯体の合成検

○百武 梨紗[1]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[2] (1. 茨城大学、2. 兵庫県立大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[E1133-1vn-06]

ジベンゾアザボリンを基本骨格としたB-O結合を有する近紫外発光分子の合成

○髙野 直也[1]、渡邊 愛理茄[1]、楊 沛源[1]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[2] (1. 茨城大学大学院理工学研究科、2. 兵庫県立大学大学院理学研究科)

日本語
17:05 ~ 17:15
[E1133-1vn-07]

分子内に複数の窒素-ホウ素配位結合を有する蛍光性アゾメチン化合物の合成と光物性

○木戸 義人[1]、高橋 慎太郎[1]、狩野 直和[1] (1. 学習院大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:20 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-1am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：大村 修平、長尾 一哲

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1142-1am-01]
銅/ヨウ素協奏触媒を用いるエナンチオ選択的酸素酸化的環化反応

○松山 俊輝[1]、井原 颯紀[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1142-1am-02]
フェノール類とスチレン類のエナンチオ選択的酸化的[3+2]環化付加反応に有効なキラル鉄(III)触媒の開発

○松田 春輝[1]、野村 晃佑[1]、松井 開[1]、大村 修平[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
9:50 ~ 10:00
[E1142-1am-03]
リチウムアセチリドのケトンへのエナンチオ選択的付加反応に有効なキラル大環状触媒

○石原 一彰[1]、山下 賢二[2]、山川 勝也[1]、望月 拓哉[1]、松井 開[1]、波多野 学[3] (1. 名大、2. 静岡県立大、3. 神戸薬科大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1142-1am-04]
銀塩を触媒とするトリオールの選択的酸化によるγ-ヒドロキシケトンの合成

○青木 祐太[2]、長谷川 真士[2]、真崎 康博[2]、普神 敬悟[1]、石川 慎吾[1] (1. 東京医科大学、2. 北里大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1142-1am-05]
ホスフィノ基を有するPheox-Al触媒によるエポキシドと二酸化炭素もしくはイソシアナートとの位置選択的[3+2]付加環化

○万代 賢辰[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1142-1am-06]
柔軟構造を有する不斉分子触媒の開発（１）：不斉共役付加反応における溶媒制御型のエナンチオ選択性の反転

○風間 咲乃[1]、山中 正浩[1] (1. 立教大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1142-1am-07]
柔軟骨格を有する不斉分子触媒の開発（２）：エントロピー駆動型不斉ホウ素化反応

○山中 正浩[1]、宮澤 奈保子[1] (1. 立教大学)

日本語
10:50 ~ 11:00

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1142-1am-08]

光化学的あるいは電気化学的手法を活用したカルボン酸からブレスロー中間体の触媒的形成

○下野 広樹[1]、日下部 真優[2]、長尾 一哲[1]、大宮 寛久[1] (1. 京大化研、2. 金沢大院医薬保)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1142-1am-09]

アルケンのエナンチオ選択的ブロモアジド化反応の開発に向けたキラルLewis塩基触媒の探索

○浦田 真由[1]、永見 圭悟[1]、大村 修平[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語

11:10 ~ 11:20

[E1142-1am-10]

Catalytic 1,1-Cyanoalkylation of Electron-Deficient Olefins

○Duc An Truong[1,2], Kohsuke Ohmatsu[1,2], Takashi Ooi[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:20 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-1am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：山下 恭弘、森 啓二

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1143-1am-01]
様々な保護基を持つヘテロ原子含有C1カルベノイド種の発生と反応制御

○和田 崇斗[1]、牟田 健祐[1,2]、土橋 祐太[1]、岡本 和紘[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学、2. セントラル硝子株式会社)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1143-1am-02]
有機溶媒も界面活性剤も用いない水中カップリング反応の開発

○白水 俊丞[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1143-1am-03]
精巣、精子に特異的に存在する極長鎖多価不飽和脂肪酸含有スフィンゴ脂質の合成

○大塚 汐里[1]、村井 勇太[2,3]、門出 健次[2] (1. 北大院生命、2. 北大院先端生命、3. 北大院農)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1143-1am-04]
ケテンとビニルボロン酸エステルとのメタレート転位を伴うカップリングにおける一般性の調査

○棚倉 淳朗[1]、古角 萌香、美崎 暢子、小橋 友哉[1]、坂東 昌起[1]、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1143-1am-05]
トリブロモメチルケトン型臭素化剤を用いた分岐したα–アルキニルアルデヒドのα位選択的臭素化反応の開発

○横山 直紀[1]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1143-1am-06]
フッ素化ベンジルシランを用いるジアリールジフルオロメタン の合成

○齋藤 風雲虹[1]、杉石 露佳[1]、網井 秀樹[1] (1. 群馬大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1143-1am-07]
有機チオールおよびポリペプチドのジスルフィド結合形成を促進する不均一系樹脂担持環状テルリド

○西沢 優也[1]、荒井 堅太[1] (1. 東海大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1143-1am-08]
2-置換インドールの直截的ジアゾ化反応の開発
橋床 亜伊瑠[1]、○中尾 優希[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[E1143-1am-09]
Ritter reaction promoted by *m*-phenolsulfonic acid catalyst PAFR II
○Eman Soliman Hassan Soliman[1,2], Heeyoel Baek[1], Aya Ohno[1], Yoichi M.A. Yamada[1,2] (1. Riken, Center of Sustainable Resource Science, Green Nanocatalysis Research Team, 2. Saitama University, Faculty of Science and Engineering)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1143-1am-10]
動的キラルな1,3-ケトアミド類の設計，合成とその応用
河崎 悠也[1,2]、○谷門 愛花[2]、牟田口 実咲[2]、上久保 椋太[2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工、3. 熊大院先端)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-1pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：ウヤヌク ムハメット、吉田 泰志

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1141-1pm-01]
キラルヨウ素(III)触媒を用いるエナンチオ選択的酸化的分子間ビアリールカップリング反応

○三鍋 駿介[1]、田中 啓貴[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1141-1pm-02]
o-キノンメチド中間体を経由する2-アルキル-1-ナフトールの化学、位置、配向よびエナンチオ選択的[4+2]環化付加反応

○森野 高晴[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1141-1pm-03]
キラル第四級アンモニウム次亜臭素酸塩触媒による（ヘテロ）アレノールのエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応

○赤川 翔[1]、月森 康夫[1]、森野 高晴[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
13:30 ~ 13:40
[E1141-1pm-04]
キラル第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩触媒によるα-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)ケトキシムのエナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応

○梁 耀涵[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1141-1pm-05]
アニリン類の触媒的エナンチオ選択的酸化的脱芳香族型塩素化反応

○藤井 悠人[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1141-1pm-06]
第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩触媒によるα,β-不飽和カルボニル化合物のγ位選択的エーテル環化反応

○浅田 康太朗[1]、松井 開[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1141-1pm-07]
キラルビスハロニウム塩の開発と応用

○舟久保 宏道[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1]、坂本 昌巳[1] (1. 千葉大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語
14:20 ~ 14:30
[E1141-1pm-08]
Synthesis of Ozonides Mediated by Molecular Sieve Under Solvent-Free Condition
○Mohamed R. El-Kholany[1,2], Nana Kishimoto[1], Kenta Tanaka[1], Hiroyoshi Takamura[1], Isao Kadota[1] (1. The Univ. of Okayama, Japan, 2. Mansoura University, Egypt)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1141-1pm-09]
キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的テトラヒドロフラン環形成
○板床 拓海[1]、露口　結子、中西 泰己、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1141-1pm-10]
担持白金触媒を用いるエステル類のアルコールへの水素化反応
石谷 暖郎[1]、○坂本 梨緒[1]、笹谷 将洋[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1141-1pm-11]
両親媒性高分子担持イリジウム光触媒による脂肪族アルデヒドおよびケトンの還元
○奥村 慎太郎[1,2]、田澤 文[1]、鳥居 薫[1]、魚住 泰広[1,2] (1. 分子研、2. 総研大)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1141-1pm-12]
ヒドリド転位型C(sp^3)-H結合官能基化を利用した第四級不斉中心含有テトラリン/スピロオキシインドールハイブリッド構造の高ジアステレオ選択的合成
○酒井 暖[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1141-1pm-13]
トレースレス活性化基を用いた分子内redox反応/ヘテロDiels-Alder反応の連続系による多環式骨格の構築
○小松 夏旗[1]、髙須賀(川崎) 智子[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1141-1pm-14]
ヒドリド転位型C(sp^3)-H結合官能基化を駆使する炭素環合成とその応用
○大川 広登[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:30 ~ 15:40
[E1141-1pm-15]
ヒドリド転位型C-H結合官能基化による骨格多様化合成
○安東 蒼一[1]、髙須賀(川崎) 智子[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-1vn] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：山下 賢二、梅宮 茂伸

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1142-1vn-01]
スルホンアミド基を導入した一級アミン触媒の開発と不斉アルドール反応への応用

○日川 涼雅[1]、下垣 実央[2]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工、2. 兵庫県立大院理)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1142-1vn-02]
嵩高い置換基を有するキラルハロニウム塩の開発とその触媒的応用

○田中 舜起[1]、青野 真穂[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1142-1vn-03]
Brønsted塩基触媒およびLewis塩基触媒としての両機能を有するキラル有機塩の設計

○古下 荘治朗[1]、南川 慶二[1,2]、荒川 幸弘[1] (1. 徳島大院理工、2. 徳島大教養)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1142-1vn-04]
新規チオウレア光触媒を用いたα-クロロアミドの脱クロロ化反応の開発

○原口 卓巳[1]、小林 史尚[1]、江上 寛通[1]、濱島 義隆[1] (1. 静岡県立大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1142-1vn-05]
シンコナアルカロイド由来有機分子触媒を用いたナフトエ酸誘導体の不斉脱芳香族的臭素化反応

○大前 皓平[1]、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1142-1vn-06]
キラルジカルボン酸触媒を用いたオキシインドール類の3位の不斉フッ素化反応

○杉田 陽渡[1]、堀木 郁里[1]、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[E1142-1vn-07]
キラルリン酸アミド触媒を用いた嵩高いアルデヒドを基質とする不斉アリル化反応の開発

○大坂 聡太郎[1]、品川 尚弥[1]、梅宮 茂伸[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-1vn] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：北之園 拓、渕辺 耕平

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1143-1vn-01]
1,1-ジフルオロシクロプロパンの選択的炭素－フッ素結合活性化を利用するモノフルオロアルケンの合成法

○中山 博文[1]、松尾 太郎[1]、市川 淳士[2]、渕辺 耕平[1] (1. 筑波大学、2. 相模中央化学研究所)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1143-1vn-02]
5,5’位にルイス塩基性置換基を有するキラルビス（オキサゾリン）配位子の設計

○西山 智稀[1]、續木 雄大[1]、安部 岳、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1143-1vn-03]
二官能性アミノ-チオウレア触媒を用いたアズラクトン類のヒドラジンによる不斉開環反応とそれに伴う優先富化現象

○向野 友稀[1]、河合 靖貴[1]、市川 聖人[1]、山本 英治[1]、吉澤 明菜[1]、徳永 信[1] (1. 九大)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1143-1vn-04]
水中で不安定なルイス酸塩を触媒として用いるためのSWNT活用戦略

○田中 理史[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学大学院)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1143-1vn-05]
水に難溶な希土類塩を用いる水中での炭素－炭素結合形成反応の開発

○長田 理那[1]、久田 智也[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学大学院)

英語
16:45 ~ 16:55
[E1143-1vn-06]
ボロンLewis酸複合型キラルBrønsted酸触媒を用いるエナンチオ選択的カスケードカルボニル–エン環化反応

○Jianhao Huang[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
16:55 ~ 17:05
[E1143-1vn-07]
メチル（メタ）アクリレートの位置選択性的エステル交換反応に有効なマグネシウム(II)及びナトリウム(I)ビスフェノキシド触媒の開発

○Chengyi Shan[1]、今 利真[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A講演］ | 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-1am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：加治 拓哉、中村 文彬

英語
9:00 ~ 9:10
[H935-1am-01]
Genetic Variation of Silica Content in Diploid and Tetraploid Rice

○Thet Htar San[1], Fernando Arteaga Arteaga[1], Yohei Koide[1] (1. Hokkaido University)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H935-1am-02]
実験と機械学習の組み合わせによるリグニンの光分解反応の予測

○弦間 麟太郎[1]、杉山 朋寛[1]、日浅 和馬[1]、佐藤 玄[1,2,3] (1. 山梨大院総合、2. JSTさきがけ、3. MEXT卓越研究員)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H935-1am-03]
*Zymomonas mobilis*が生産するバクテリオホパンポリオール生合成におけるサイクリトール部位の構築に関わる酵素の機能解析

○金子 黎音[1]、佐藤 秀亮[1]、Michel Rohmer[2]、江口 正[1]、工藤 史貴[1] (1. 東京工業大学、2. ストラスブール大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H935-1am-04]
センナリヅタ由来のkynurenine産生阻害剤caulerpinの単離および機能解析

○上野 航太郎[1]、小岩井 優[1]、坂田 優希[1]、照屋 俊明[2]、松野 研司[3]、大野 修[1] (1. 工学院大学先進工学部、2. 琉球大学教育学部、3. 安田女子大学薬学部)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H935-1am-05]
栄養飢餓選択的な細胞死誘導活性が期待されるpanaxcerol Bおよびエピマー体の合成研究

○金窪 爽音[1]、長屋 裕貴[1]、松野 研司[2]、坂田 優希[1]、大野 修[1] (1. 工学院大、2. 安田女子大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H935-1am-06]
LC-Ramanを用いた新規分析手法による新規天然化合物の探索

○京谷 拓磨[1]、中島 琢自[2]、安藤 正浩[2]、竹山 春子[1,2,3,4] (1. 早大院・先進理工、2. 早大・ナノライフ創新研、3. 産総研・早大CBBD-OIL、4. 早大・生命動態研)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H935-1am-07]
大島新曽根産ドレッジ混獲物からの有用海洋天然化合物の探索

○青柳 智也[1]、中村 文彬[2]、中尾 洋一[1,2,3] (1. 早大先進理工、2. 早大院先進理工、3. 早大理工総研)

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H935-1am-08]

鹿児島県産海綿からのヒストン修飾調節活性成分の探索

○佐藤 圭[1]、喜納 惟斗[2]、中尾 洋一[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

日本語

10:30 ~ 10:40

[H935-1am-09]

血液内での人工金属酵素を用いた重合メタセシス反応

○中田 悦人[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H935-1am-10]

がん細胞内でのポリアミン選択的アミド化による生体内抗がん活性分子の合成研究

○松浦 淳紘[1]、江河 泰子[2]、張 宗哲[1]、プラディプタ アンバラ[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H935-1am-11]

PDOとPDXがんモデルにおける生体内合成化学治療

○中村 亜希子[1]、張 宗哲[2]、田中 克典[1,2] (1. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室、2. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H935-1am-12]

糖鎖アルブミン分子の化学反応スイッチによるがん細胞間での移動検討

○小林 達也[1]、山田 健士郎[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H935-1am-13]

植物ホルモンの構造進化の鍵を握る異性化反応

○野澤 慧[1]、加治 拓哉[2]、吉松 幸徳[2]、西里 祐宇保[2]、Andrea Chini[3]、Roberto Solano[3]、上田 実[2,4] (1. 東北大・理、2. 東北大院・理、3. CNBC・植物分子遺伝、4. 東北大院・生命)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H935-1am-14]

cis-OPDA-アミノ酸縮合体の合成と機能解析

○加治 拓哉[1]、西里 祐宇保[1]、齊藤 里菜[2]、Federica Brunoni[3]、Jitka Široká[3]、Miroslav Strnad[3]、Ondřej Novák[3]、上田 実[1,2] (1. 東北大学大学院理学研究科、2. 東北大学大学院生命科学研究科、3. Czech Academy of Sciences & Palacký University)

日本語

11:30 ~ 11:40

[H935-1am-15]

植物オキシリピン生合成を標的とした*in silico*/*in vitro*ケミカルスクリーニング

○西山 康太郎[1]、鈴木 泰輝[2]、瀬戸 義哉[1] (1. 明大農、2. 明大院農)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-1vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：佐々木 要、真木 勇太

日本語
15:55 ~ 16:05
[H933-1vn-01]
γ-メルカプトイソロイシンの新規合成法の開発と糖ペプチド合成への適用

○光定 和紀[1]、阿部 純平[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、梶原 康宏[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大院理フォアフロント研究センター)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H933-1vn-02]
新規なβ―メルカプトヒスチジン誘導体合成法の開発

○藤岡 侑美[1]、阿部 純平[1]、松井 由美[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、梶原 康宏[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大院理フォアフロント研究センター)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H933-1vn-03]
糖タンパク質合成に向けたβメルカプトグルタミン酸の合成研究

○三輪 哲平[1]、阿部 純平[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、梶原 康宏[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大院理フォアフロント研究センター)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H933-1vn-04]
ジセレニド結合を有するレクチンPhoSLアナログの化学合成

○長島 匡輝[1]、和泉 雅之[1] (1. 高知大 理工)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H933-1vn-05]
ホウ素媒介アグリコン転移反応を用いたアレルギー抑制活性糖質の創製研究

○内藤 優奈[1]、稲葉 和樹[1]、立花 実奈[1]、戸嶋 一敦[1]、高橋 大介[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H933-1vn-06]
可食性ポリフェノールクルクミンを活性化剤に用いた光*N*-グリコシル化反応の開発

○五井 里美[1]、高橋 大介[1]、戸嶋 一敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H933-1vn-07]
2,6-ラクトン骨格を活用した1,7-ビスリン酸化D-グリセロ-D-マンノヘプトースの合成

○篠塚 佑太[1]、小川 皓平[1]、中島 理子[1]、滝瀬 楓[1]、佐々木 要 (1. 東邦大学)

日本語
17:05 ~ 17:15

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H933-1vn-08]

exo-β-D-arabinofuranosidase の構造解析に向けたβ-D-アラビノフラノシド含有オリゴ糖の合成

○石渡 明弘[1]、田中 克典[1,2]、伊藤 幸成[1,3] (1. 理研、2. 東工大、3. 阪大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-1vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：堂浦 智裕、平山 祐

日本語
15:55 ~ 16:05
[H935-1vn-01]

フェロトーシス阻害効果を示す新規化学構造の開発

○河合 寛太[1]、平山 祐[1]、辻 美恵子[1]、永澤 秀子[1] (1. 岐阜薬科大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H935-1vn-02]

核内受容体RORγt活性とkynurenine産生機構の相関の解析

○長谷部 友花[1]、里中 彗伊太[1]、武田 翔太[1]、大野 修[1]、松野 研司[2] (1. 工学院大学先進工学部、2. 安田女子大学薬学部)

英語
16:15 ~ 16:25
[H935-1vn-03]

ジャスモン酸主要転写因子MYC に対する低分子阻害剤の探索と植物ホルモン間クロストークの人工制御

○劉 瑞琦[1]、李 奇[1]、三野 光識[2]、出井 晶子[2]、吉田 稔[2]、上田 実[1,3]、高岡 洋輔[1] (1. 東北大院理、2. 理研　環境資源科学研究センター、3. 東北大院生命科学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H935-1vn-04]

植物ホルモン ジャスモン酸イソロイシンの代謝を担うトマトCYP94酵素の同定

○森川 真以[1]、齊藤 里菜[2]、武藤 俊哉[2]、齋藤 爽香[2]、加治 拓哉[3]、上田 実[2,3] (1. 東北大学理学部、2. 東北大学大学院生命科学研究科、3. 東北大学大学院理学研究科)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H935-1vn-05]

イネのジャスモン酸受容体サブタイプ選択的な合成リガンドの開発

○三井 麻里有[1]、奥村 太知[2]、北島 紬[3]、加治 拓哉[2]、林 謙吾[2]、稲垣 秀生[4]、宮本 皓司[4]、岡田 憲典[5]、上田 実[2,3] (1. 東北大・理、2. 東北大院・理、3. 東北大院・生命、4. 帝京大院・理工、5. 東大院・農生科)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H935-1vn-06]

細胞外ループの構造情報に基づくドーパミン受容体のケモジェネティック制御

○原 隆史[1]、柏 俊太朗[1]、堂浦 智裕[1]、清中 茂樹[1] (1. 名古屋大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H935-1vn-07]

Loop-Swappingによるセロトニン5-HT_{2A}受容体に対する臨床薬の親和性制御

○井上 始[1]、堂浦 智裕[1]、清中 茂樹[1] (1. 名古屋大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
17:05 ~ 17:15
[H935-1vn-08]

代謝型グルタミン酸受容体1のケモジェネティック制御および人工リガンドのin vivo動態解析

○近藤 匠[1]、堂浦 智裕[1]、山崎 友照[2]、藤永 雅之[2]、張 明栄[2]、清中 茂樹[1] (1. 名古屋大学、2. 量子科学技術研究開発機構)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 H931(9号館 [3階] 931)

[H931-1am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：松尾 和哉、天池 一真

日本語
9:00 ~ 9:10
[H931-1am-01]
光照射により構造にねじれを生じる分子を活用する帯電分子の細胞内送達

○森 優一郎[1]、Wenting Huo[1]、三木 康嗣[1]、Huiying Mu[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H931-1am-02]
ペリレン誘導体による哺乳類細胞へのタンパク質輸送

○清水 大輔[1]、天池 一真[2]、伊丹 健一郎[2,3] (1. 名古屋大学　理学部、2. 名古屋大学　理学研究科、3. トランスフォーマティブ生命分子研究所)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H931-1am-03]
5-FU 担持型ナノ炭素 DDS 製剤の開発および抗がん活性

○古川 杏珠[1]、掘 優香[1]、豊田 昌宏[2]、北岡 賢[3]、信岡 かおる[2] (1. 大分大学大学院工学研究科、2. 大分大学理工学部、3. 近畿大学工学部)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H931-1am-04]
シクロデキストリン修飾PAMAMデンドリマーの合成とその脳内移行に関する検討

○田中 美帆子[1]、中上 敦貴[1]、立川 桃菜[1]、有馬 英俊[2]、北岸 宏亮[1] (1. 同志社大学、2. 第一薬科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H931-1am-05]
細胞膜透過を志向した臭素化ドデカボレートの新規修飾化法開発

○山本 哲士[1]、木村 睦[1,2]、北沢 裕[2] (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H931-1am-06]
ホウ素クラスターアニオンによる蛍光性核酸色素の膜透過性変化

○牧田 佳真[1]、平井 悠哉[1]、藤原 眞一[1] (1. 大阪歯科大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H931-1am-07]
低酸素細胞で駆動する新規BNCT用薬剤：ニトロイミダゾール修飾BPAの合成と評価

○小笹 達也[1]、水谷 美優[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H931-1am-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

細胞内チオール種を超硫黄化する試薬の開発

○岡井 翔輝[1]、松尾 和哉[1]、和久 友則[1]、小堀 哲生[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H931-1am-09]

アクロレインを用いた標的タンパク質分解による選択的がん治療法の開発

○長谷川 佳奈[1]、プラディプタ アンバラ[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H931-1am-10]

がん代謝物アクロレインを原料とした生体内金属触媒反応の検討

○奥村 昂也[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H931-1am-11]

患者腫瘍移植モデルにおけるがん代謝産物との[3+2]付加環化反応とがん治療研究

○髙橋 ゆりあ[1]、寺島 一輝[1]、プラディプタ アンバラ[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H931-1am-12]

細胞膜インナーリーフレットに特異的に局在する合成モチーフの開発

○王 笑桐[1]、澤田 隼佑[1]、吉川 優[1]、飯島 共女[1]、筒井 啓太[1]、築地 真也[1] (1. 名工大院工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H931-1am-13]

タンパク質局在移行誘導ツールを利用した上皮成長因子受容体（EGFR）活性化システムの開発

○大平 修也[1]、田原 海[2]、吉川 優[2]、築地 真也[2] (1. 名工大工、2. 名工大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-1am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：戸谷 希一郎、森 俊明

日本語
9:00 ~ 9:10
[H934-1am-01]
UGGTの糖ペプチド特異性解析

○船津 裕子[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H934-1am-02]
多機能活性基質を用いた PNGase/ENGase 活性バランスの評価

○鎌田 結子[1]、齋藤 直暉[1]、栗原 大輝[2]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学、2. 大阪国際がんセンター)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H934-1am-03]
カルレティキュリン標的抗がん剤の開発研究

○千野 瑛莉香[1]、小林 優佳[1]、児島 大河[1]、栗原 大輝[2]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学、2. 大阪国際がんセンター)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H934-1am-04]
糖タンパク質品質管理機構の稼働異常を改善する分解促進剤を目指した非天然型三糖の合成

○淺山 萌木[1]、海瀬 秀[1]、新田 恭平[1]、古山 りさ[1]、栗原 大輝[2]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学、2. 大阪国際がんセンター)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H934-1am-05]
糖タンパク質品質管理機構の稼働異常を改善するシグナル糖鎖調節剤の開発

○海瀬 秀[1]、新田 恭平[1]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H934-1am-06]
疎水性度を指標とした糖タンパク質の選別に関わる酵素の活性変動の解析

○河野 佑真[1]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H934-1am-07]
構造化したループ領域をもつグアニン四重らせん構造におけるカチオン結合親和性と構造安定性の相関

○小坂 直暉[1]、中田 実紀[1]、三好 大輔[1] (1. 甲南大学)

日本語
10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H934-1am-08]

植物-アーバスキュラー菌根菌共生体のマルチモーダル非線形光学イメージング

○祖父江 編[1]、宇佐美 慶典[1]、竹下 典男[2]、市橋 泰範[3]、重藤 真介[1] (1. 関西学院大院理工、2. 筑波大、3. 理研BRC)

日本語

10:30 ~ 10:40

[H934-1am-09]

【講演取り下げ】グリコサミノグリカンからなる配向化高分子多糖薄膜の調製

○清水 拓遼[1]、梶原 大輝[1]、森 俊明[1] (1. 東京工業大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H934-1am-10]

相分離性脂質膜の表面解析における観察プローブの開発

○堀家 惇司[1]、菅野 雄斗[1]、秋山 健人[1]、森 俊明[1] (1. 東京工業大学)

英語

10:50 ~ 11:00

[H934-1am-11]

Dynamics analysis of the interaction between OS-9 lectin and glycans through molecular simulation studies

○Vidushi Aggarwal[1,4], Ashutosh Srivastava[4], Takumi Yamaguchi[1,2,3] (1. Sch. Materials Sci., JAIST, 2. Grad. Sch. Pharm. Sci., Nagoya City Univ., 3. ExCELLS, NINS, 4. IIT Gandhinagar)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H934-1am-12]

細胞デザイナー分子による破骨細胞への可視光応答性ヒドロキシアパタイト認識能の付与

○名倉 亜耶[1]、仲本 正彦[1]、松﨑 典弥[1] (1. 阪大院工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H934-1am-13]

L-フェニルアラニン含有足場材料の作製とがん細胞選択的な誘導と捕捉への応用

○井谷 瞭斗[1]、光安 涼[1]、本間 健太[1]、松﨑 典弥[1] (1. 阪大院工)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H934-1am-14]

糖供与体4,6-*O*-フェニルボロン酸エステル保護基がグリコシル化反応の立体選択性に与える影響の検証

○梅村 悠太[1]、河村 奈緒子[2]、今村 彰宏[1,2,3]、石田 秀治[1,2,3]、安藤 弘宗[1,2]、田中 秀則[1,2] (1. 岐阜大院連合農学、2. 岐阜大iGCORE、3. 岐阜大応用生命)

日本語

11:30 ~ 11:40

[H934-1am-15]

1,5-ラクタム化シアル酸橋頭位ラジカルを利用した*C*-シアロシド合成法の開発

○小林 萌々香[1]、河村 奈緒子[2]、今村 彰宏[1,2]、石田 秀治[1,2]、安藤 弘宗[2]、田中 秀則[2] (1. 岐阜大応用生物、2. 岐阜大学iGCORE)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 H932(9号館 [3階] 932)

[H932-1pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：若林 里衣、林 剛介

日本語
13:00 ~ 13:10
[H932-1pm-01]
1,3-ジエンの二官能基化反応による疎水基の一段階導入と生物活性物質への応用

○西 美沙紀[1]、山口 歩[1]、青山 洋史[2]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工、2. 東京薬大薬)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H932-1pm-02]
ネオペンチル標識基を有する放射性標識活性化エステルを用いた^{211}At標識抗体の合成研究

○多田 匡利[1]、貝塚 祐太[2]、上原 知也[2]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学、2. 千葉大学)

英語
13:20 ~ 13:30
[H932-1pm-03]
hemoCDの一酸化炭素中毒解毒剤としてのスケールアップ合成に向けたシクロデキストリンのメチル化反応に対する最適化

○エヴァン アレックス[1]、中上 敦貴[1]、北岸 宏亮[1] (1. 同志社大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H932-1pm-04]
双性イオンを含む脂質二重膜接着分子の合成(II)

○米林 広一[1]、松下 隆彦[1,2,3]、小山 哲夫[1]、幡野 健[1,2,3]、松岡 浩司[1,2,3] (1. 埼大院理工、2. 埼大先端ラボ、3. 埼大戦略研究)

日本語
13:40 ~ 13:50
[H932-1pm-05]
人工ヘムタンパク質モデル錯体と一酸化窒素の水中における相互作用に関する検討

中上 敦貴[1]、堀谷 正樹[2]、當舎 武彦[3]、○北岸 宏亮[1] (1. 同志社大理工、2. 佐賀大、3. 兵庫県立大)

日本語
13:50 ~ 14:00
[H932-1pm-06]
一酸化窒素還元酵素を模倣した水溶性ヘム/非ヘム鉄二核超分子錯体の構築

○大塚 広幹[1]、中上 敦貴[1]、北岸 宏亮[1] (1. 同志社大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[H932-1pm-07]
人工シデロフォア–鉄錯体修飾基板を用いた微生物固定化における表面電荷の影響

○岩井 佑介[1]、宮本 政和[1]、猪股 智彦[1]、小澤 智宏[1]、増田 秀樹[2] (1. 名工大院工、2. 愛工大工)

日本語
14:20 ~ 14:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[H932-1pm-08]
ハロゲン化ドデカボレートへのリンカー導入がカオトロピック性に与える影響

○中村 響[1]、木村 睦[1,2]、北沢 裕[1,2] (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

日本語
14:30 ~ 14:40
[H932-1pm-09]
制御ラジカル重合で作製したオリゴマーのライブラリ構築とそのペプチド認識能評価

○多田 隼人[1]、森口 ほの華[1]、井芹 将太[1]、辻 爽太郎[1]、永井 薫子[1]、星野 友[1] (1. 九州大学)

英語
14:40 ~ 14:50
[H932-1pm-10]
Enhancing Cellular Uptake of Nucleic Acid Drug by Co-assembly of Peptide Amphiphile

○Ingram Tan[1], Rie Wakabayashi[1], Noriho Kamiya[1], Masahiro Goto[1] (1. Kyushu University)

日本語
14:50 ~ 15:00
[H932-1pm-11]
両親媒性ペプチド集合体のダイナミクスが細胞内取り込みに与える影響

○藤原 裕大[1]、若林 里衣 [1]、神谷 典穂[1]、 後藤 雅宏[1] (1. 九州大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[H932-1pm-12]
末端配列の改変による両親媒性ペプチド共集合体の階層構造制御と液-液相分離環境での局在観察

○水口 敬貴[1]、若林 里衣[1]、神谷 典穂[1]、後藤 雅宏[1] (1. 九州大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[H932-1pm-13]
除去可能なペプチドステープリングによるペプチド構造・機能の制御

○土岐 優介[1]、小澤 英知[1]、林 剛介[1]、村上 裕[1,2] (1. 名大院工、2. 名古屋大学未来社会創造機構ナノライフシステム研究所)

日本語
15:20 ~ 15:30
[H932-1pm-14]
アルギニン・グリシン・グリシン配列をベースとした環状ペプチドと G4 DNA との結合

○山口 朋也[1]、藤本 和久[1]、長門石 曉[2]、津本 浩平[2]、永田 崇[3]、片平 正人[3]、深澤 海斗[4]、大吉 崇文[4] (1. 九産大、2. 東大、3. 京大、4. 静大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 H936(9号館 [3階] 936)

[H936-1pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：佐藤 慎一、塚越 かおり

日本語
13:00 ~ 13:10
[H936-1pm-01]
3'UTRを標的としたRNA hacking：RNA高次構造変化に基づく遺伝子発現増加技術

○五木 結愛[1]、勝田 陽介[1,2]、北村 裕介[1]、井原 敏博[1] (1. 熊本大学先端科学研究部、2. 株式会社StapleBio)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H936-1pm-02]
DNAナノテクノロジーCatalytic hairpin assembly (CHA) を応用したプロドラッグDNAデコイの開発

○安田 壮秀[1]、森廣 邦彦[1]、岡本 晃充[1] (1. 東京大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[H936-1pm-03]
非環状型人工核酸導入によるGapmer型アンチセンス核酸の毒性変化

○有吉 純平[1]、樋口 昌也[2]、浅沼 浩之[2]、神谷 由紀子[1,2] (1. 神戸薬大、2. 名古屋大院工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H936-1pm-04]
低酸素細胞への送達を目的としたHoechst誘導体とDNA会合体の複合化と機能

○望月 大輔[1]、水谷 美優[1]、前原 大悟[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[H936-1pm-05]
ニトロベンジル基修飾DNAオリゴマーの低酸素細胞蓄積特性

○金山 愛里[1]、前原 大悟[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[H936-1pm-06]
フェニルアゾチアゾール基を導入した刺激応答性DNAの合成と機能

○田村 洸樹[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[H936-1pm-07]
Ru錯体を導入したDNAオリゴマーの合成と高次構造変化を活用した光増感反応制御

○原田 紗衣[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[H936-1pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

19F標識オリゴデオキシヌクレオチドによる生体内分子の検出

○飛田 祐希[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[H936-1pm-09]

新規ソラレン導入三重鎖形成核酸によるヒト乳がん細胞への選択的な細胞死誘導効果

○外山 春樹[1]、中尾 樹希[1]、堂野 主税[2]、和田 健彦[3]、山吉 麻子[1]、三瓶 悠[1] (1. 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 東北大学多元物質科学研究所)

日本語
14:40 ~ 14:50
[H936-1pm-10]

PCR停止プライマーによるDNA連結法を応用したmRNAライブラリーの構築

○野村 浩平[1]、恩田 馨[1]、鈴木 大輔[1]、村瀬 裕貴[1]、稲垣 雅仁[1]、平岡 陽花[1]、阿部 奈保子[1]、橋谷 文貴[2,3]、木村 康明[1]、阿部 洋[1,2,3,4] (1. 名大院理、2. 名古屋大学物質科学国際センター、3. CREST,国立研究開発法人科学技術振興機構、4. iGCORE,糖鎖生命コア研究拠点)

英語
14:50 ~ 15:00
[H936-1pm-11]

生細胞内の多種マイクロRNAの同時検出

○徐 云嵩[1]、森廣 邦彦[1]、岡本 晃充[1] (1. 東京大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[H936-1pm-12]

アプタマー酵素複合体とDNAzymeを用いた迅速かつ簡便な蛍光によるウイルス検出手法の開発

○芝﨑 義起[1]、三浦 大明[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[H936-1pm-13]

アプタマーと抗体を用いたproximity ligation assayによるモデルマウス脳内のアミロイドβオリゴマー検出

○茨木 利哉[1]、鎌田 晟[1]、細井 千尋[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[H936-1pm-14]

抗がん剤を担持したDNA Origami DDSキャリアの抗がん活性評価

○谷本 晃一[1]、南出 悠貴[1]、橋本 毬亜[1]、田中 喜貴[1]、真野 祐樹[1]、葛谷 明紀[1] (1. 関西大)

日本語
15:30 ~ 15:40
[H936-1pm-15]

向きの揃った膜貫通DNAユニットのその場合成

○武原 春奈[1]、西田 琢臣[1]、葛谷 明紀[1] (1. 関西大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 H931(9号館 [3階] 931)

[H931-1vn] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：西原 達哉、蓑島 維文

日本語
15:55 ~ 16:05
[H931-1vn-01]
水溶性pHシアニン色素の応答型自己集合を利用する迅速かつ選択的な腫瘍検出

○邵 帥[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1]、原田 浩[2] (1. 京都大学工学研究科、2. 京都大学放射線生物研究センター)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H931-1vn-02]
シクロデキストリンの包接現象を利用した疎水性蛍光分子の抗体への修飾とその蛍光特性

○岩井 悠馬[1]、小林 裕一郎[1,2]、山口 浩靖[1,2] (1. 阪大院理、2. ICS-OTRI)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H931-1vn-03]
細胞内液-液相分離を可視化するための分子プローブの合成

○北井 大空[1]、松本 晃希[1]、雨森 翔悟[1]、西山 嘉男[1]、羽澤 勝治[1]、添田 貴宏[1] (1. 金沢大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H931-1vn-04]
薄層クロマトグラフィーとラマン分光法を活用したフェロトーシス関連分子群分布解析

○塚目 莉加[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H931-1vn-05]
アルブミン結合性鉄(III)錯体MRI造影剤の開発

○大木 岳人[1]、北原 舜也[1]、中村 浩之[1]、岡田 智[1] (1. 東工大)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H931-1vn-06]
生体イオン応答性MRIプローブの開発

○中西 明李[1]、中村 浩之[1,2]、岡田 智[1,2] (1. 東工大生命理工、2. 東工大化成研)

日本語
17:05 ~ 17:15
[H931-1vn-07]
急性腎障害診断を指向したメチオニンを含むジペプチド型動的核偏極MRI分子プローブの評価

○石渕 志恩[1]、明田 悠希[2]、有村 恵維[2]、谷田部 浩行[2]、Elhelaly Elsayed[3]、兵藤 文紀[3]、松尾 政之[3]、齋藤 雄太朗[2]、山東 信介[2] (1. 東大工、2. 東大院工、3. 岐阜大医)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 18. 高分子：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 D341(3号館 [4階] 341)

[D341-1am] 18. 高分子

座長：須賀 健雄、福元 博基

日本語
9:00 ~ 9:10
[D341-1am-01]
スチレンスルホン酸含有ブロックコポリマーの精密合成とカチオン性有機色素との相互作用

○高藤 茜[1]、鈴木 七菜[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D341-1am-02]
アントラセン-ナフトキノン付加体の分子設計と可逆架橋ポリマーとしての展開

○清原 碧[1]、店網 隆之介[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D341-1am-03]
ビニルボロン酸エステルとビニルケトンのラジカル共重合：得られる共重合体のイミン結合形成挙動

○川田 琢真[1]、西川 剛[1]、大内 誠[1] (1. 京大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D341-1am-04]
アントラニルアミド保護型ビニルボロン酸のラジカル重合：ルイス酸が重合性と立体規則性に及ぼす影響

○鈴木 宏史[1]、西川 剛[1]、大内 誠[1] (1. 京大院工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D341-1am-05]
ラジカル縫合重合の開発による新規架橋型ポリマーの合成

○浜田 祐介[1]、外川 蒼野[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D341-1am-06]
多核ヒドロキシド/オキシド架橋型アクリル酸亜鉛錯体をモノマーとして用いたスチレンとの配列制御型共重合

○末久 凱斗[1]、岩﨑 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[D341-1am-07]
疎水性官能基を導入した脱水アスピリンの合成と重合

○鳥澤 華恵[1]、風間 茜[1]、高坂 泰弘[1,2,3] (1. 信州大繊維、2. 信州大先鋭材料研、3. JSTさきがけ)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[D341-1am-08]

TERPを用いて合成した樹枝状多分岐ポリアクリレートのレオロジー特性

○仝 天翔[1]、登阪 雅聡[1]、松宮 由実[1]、渡辺 宏[1]、山子 茂[1] (1. 京大化研)

日本語

10:30 ~ 10:40

[D341-1am-09]

疎水性Te連鎖移動剤を用いたマイクロエマルジョンTERPによる線状および多分岐高分子の実用的合成

○見吉 七海[1]、登阪 雅聡[1]、山子 茂[1] (1. 京都大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[D341-1am-10]

温度応答性を示す含フッ素ポリビニルエーテルの合成

○浦橋 直希[1]、山口 朋輝[2]、吾郷 友宏[3]、福元 博基[2] (1. 茨城大学工学部、2. 茨城大学大学院理工学研究科、3. 兵庫県立大学大学院理学研究科)

日本語

10:50 ~ 11:00

[D341-1am-11]

2-メチルベンゾイミダゾール配位ニッケルジクロリド錯体によるイソプレンの*cis*-1,4-選択的重合およびイソプレン-スチレン共重合

○蓮見 正仁[1]、塚原 翔[1]、植田 泰之[2]、加藤 岳仁[1]、戸田 智之[3]、太田 俊[4]、西井 圭[1] (1. 小山高専、2. 量研機構、3. 長岡技科大院工、4. 弘前大院理工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[D341-1am-12]

ボリルアセチレンの配位重合による主鎖にホウ素が直結したポリアセチレンの合成

○植山 壮太[1]、西川 剛[2]、大内 誠[2] (1. 京大工、2. 京大院工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[D341-1am-13]

2,2′-ジイソシアノ-1,1′-ビナフタレン誘導体の分子内環化を伴う重合反応の開発

○西丸 遼[1]、良永 裕佳子[1]、杉野目 道紀[1] (1. 京都大学)

英語

11:20 ~ 11:30

[D341-1am-14]

Coordination Polymerization Behavior of Norbornene Derivatives with Highly Active Nickel Catalysts

○Yao Taidong[1], Hifumi Ryoyu[1], Tomita Ikuyoshi[1] (1. Tokyo institute of technology)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 18. 高分子：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 D342(3号館 [4階] 342)

[D342-1pm] 18. 高分子

座長：太田 英俊、木原 伸浩

日本語
13:00 ~ 13:10
[D342-1pm-01]
重縮合による硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる力学特性の評価

○神岡 龍之介[1]、橋本 駿[2]、西村 龍人[2]、堀口 顕義[2]、小林 裕一郎[2]、山口 浩靖[2] (1. 阪大理、2. 阪大院理)

日本語
13:10 ~ 13:20
[D342-1pm-02]
$BiCl_3$を触媒とする種々のビスヒドロキシウレタンの重縮合によるイソシアネートフリーなポリウレタン合成

○小林 有理子[1]、落合 文吾[1] (1. 山形大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[D342-1pm-03]
メタセシス反応によるビニルポリマーへの酸化分解性の導入

○齋藤 穂高[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[D342-1pm-04]
スルフィドの酸化反応を利用した酸化分解性ポリエステルの合成

○望月 美緒[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[D342-1pm-05]
酸化分解性エラストマーの開発

○露木 俊介[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[D342-1pm-06]
酸化分解性の新規フェノール系エポキシ樹脂硬化剤の開発

○橋爪 孝太[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[D342-1pm-07]
p-フェニレンジアミンに対する光ペルフルオロアルキル化反応とポリイミドの合成

○角本 夏[1]、神原 將[1]、矢島 知子[1] (1. お茶女大院理)

日本語
14:20 ~ 14:30
[D342-1pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

主鎖にペルフルオロエーテル基を有する新規含フッ素ポリイミドの合成

○白野 里歩[1]、中村 珠子[1]、神原 將[1]、矢島 知子[1] (1. お茶女大理)

日本語
14:30 ~ 14:40
[D342-1pm-09]
配列制御炭素鎖ポリマーの合成を志向したマロン酸エステル合成型重合法

○目野 泰地[1]、土屋 竣資[2]、松岡 慶太郎[2,3]、佐田 和己[2,3] (1. 北大理、2. 北大院総化、3. 北大院理)

日本語
14:40 ~ 14:50
[D342-1pm-10]
新規ホスフィンスルフィド高分子の合成とその応用

○小澤 孝太[1]、太田 英俊[1]、林 実[1] (1. 愛媛大学)

英語
14:50 ~ 15:00
[D342-1pm-11]
Polyethylenes bearing in-chain amide groups *via* Beckmann rearrangement: Synthesis and their physical properties

○Yipu Lu[1], Kohei Takahashi[1], Jian Zhou[2], Shintaro Nakagawa[2], Naoko Yoshie[2], Kyoko Nozaki[1] (1. Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo, 2. Inst. of Industrial Sci., The Univ. of Tokyo)

日本語
15:00 ~ 15:10
[D342-1pm-12]
ホスフィンスルフィド基を高密度に有する芳香族ポリエーテルの合成と物性評価

○関 直祥[1]、冨田 育義[1]、一二三 遼祐[1] (1. 東京工業大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[D342-1pm-13]
ジチオアセタール骨格を有する高屈折率ポリマー

○矢野 智也[1]、安 澤鑫[1]、渡辺 清瑚[1]、小柳津 研一[1] (1. 早大理工)

日本語
15:20 ~ 15:30
[D342-1pm-14]
超強酸を用いた酸化重合によるフッ素含有ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

○吉田 有希[1]、三浦 嵩真[1]、渡辺 清瑚[1]、小柳津 研一[1] (1. 早大理工)

日本語
15:30 ~ 15:40
[D342-1pm-15]
硫黄比率の制御によるジメチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)-ポリ(フェニレンオキシド)共重合体の低誘電損失化

○中村 勇渡[1]、三浦 嵩真[1]、渡辺 清瑚[1]、小柳津 研一[1] (1. 早大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-1am] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：西村 涼、船曳 一正

日本語
9:00 ~ 9:10
[C442-1am-01]
スピロピラン-ペプチド複合体を用いた超分子ゲルの構築と物性

○脇田 光星[1]、樋口 真弘[1,2]、松原 翔吾[1,2] (1. 名古屋工業大学、2. 名古屋工業大学院工学研究科)

日本語
9:10 ~ 9:20
[C442-1am-02]
塗布重合による2次元共有結合性有機構造体の薄膜形成

○山崎 空[1]、相澤 直矢[1]、中山 健一[1]、鈴木 充朗[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[C442-1am-03]
ハロゲン化白金錯体のアリール化による機能性分子結晶の開発

○是永 大樹[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
9:30 ~ 9:40
[C442-1am-04]
機械的刺激に応答する発光性薄膜による応力検知

○森山 裕歩[1]、窪田 陸人[1]、岸田 裕子[2]、植草 秀裕[2]、伊藤 傑[1,3] (1. 横浜国立大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

日本語
9:40 ~ 9:50
[C442-1am-05]
凝集構造制御によるAu(I)錯体の多色発光挙動

○Andriani Furoida[1]、浩輔 松本[1]、治 堤[1] (1. 立命館大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[C442-1am-06]
ベンゼン縮環インドレニンからなるC_{2v}対称スクアレン色素の結晶性薄膜の作製と近赤外光検出器への展開

濱 玲史[1]、○前田 壮志[1]、鈴木 直弥[1]、八木 繁幸[1]、藤原 秀紀[2] (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪公立大学大学院理学研究科)

日本語
10:00 ~ 10:10
[C442-1am-07]
シスおよびトランスアリール白金錯体の合成とそれらの結晶の刺激応答性の比較

○斉藤 詢[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[C442-1am-08]

デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物の合成とポリイミドフィルムの評価

○山田 浩綱[1] (1. JNC石油化学株式会社)

日本語

10:30 ~ 10:40

[C442-1am-09]

ひずみ印加によるキラル液晶微粒子の内部配向変化

○緒方 真希[1]、森本 涼太[1]、松本 浩輔[1]、堤 治[1] (1. 立命館大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[C442-1am-10]

チオフラビリウム骨格からなる中間開殻性クロコナイン色素の相転移が磁気特性に及ぼす効果

○小野 皓平[1]、岡 大志[2]、前田 壮志[2]、酒巻 大輔[3]、藤原 秀紀[3]、鈴木 直弥[2]、小玉 晋太朗[2]、八木 繁幸[2] (1. 大阪府立大学工学域、2. 大阪公立大学大学院工学研究科、3. 大阪公立大学大学院理学研究科)

日本語

10:50 ~ 11:00

[C442-1am-11]

ビスピロールクロコニウム色素のホウ素錯体化

○犬伏 龍之介[1]、犬塚 俊康[1]、船曳 一正[1]、窪田 裕大[1] (1. 岐阜大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[C442-1am-12]

ジフェニルアミノ基を有する近赤外光吸収D-A色素の合成と各種特性

○桝岡 広暉[1]、萬関 一広[1]、窪田 裕大[1]、犬塚 俊康[1]、杉浦 隆[1]、船曳 一正[1] (1. 岐阜大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[C442-1am-13]

スクアリリウム色素のメチン鎖水素の変換反応

○岡本 亜結実[1]、窪田 裕大[1]、犬塚 俊康[1]、船曳 一正[1] (1. 岐阜大学)

英語

11:20 ~ 11:30

[C442-1am-14]

Effect of oxygen on the fluorescence properties of pyrene doped silica nanoparticles

○Noor E Ashrafi[1], Nao Kojima[1], Kouta Uchiyama[1], Hideyuki Nakano[1], Toshifumi Iimori[1] (1. Muroran Institute of Technology)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:20 C443(4号館 [4階] 443)

[C443-1pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：芹澤 武、大背戸 豊

日本語
13:00 ~ 13:10
[C443-1pm-01]
ポリエーテルとボロキシンからなる超分子電解質の合成と評価（VI）—ピリジン基を有するポリエーテル誘導体の諸特性評価—

○郭 蒙恩[1] (1. 上智大理工)

日本語
13:10 ~ 13:20
[C443-1pm-02]
ポリチオインドレニン骨格を有するシアニン色素の合成とその光学特性

○萩山 悠人[1]、窪田 裕大[1]、犬塚 俊康[1]、船曳 一正[1] (1. 岐阜大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[C443-1pm-03]
自己修復性超分子架橋コーティング膜の防曇特性と光二量化反応による表面硬さ制御

○井田 匠海[1]、村岡 雅弘[2]、靜間 基博[3]、川野 真太郎[3] (1. 阪工大院工、2. 阪工大工、3. 阪技術研)

日本語
13:30 ~ 13:40
[C443-1pm-04]
分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体の液晶性と発光挙動

○大谷 錬三郎[1]、松本 浩輔[1]、堤 治[1] (1. 立命館大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[C443-1pm-05]
新規ラダー型縮環を有する非フラーレンアクセプターの合成と物性

○上田 理紗[1]、三木江 翼[1]、斎藤 慎彦[1]、尾坂 格[1] (1. 広大院先進理工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[C443-1pm-06]
ナノシート状セルロース集合体からなる高熱伝導性フィルムの構築

○丸山 寛斗[1]、秦 裕樹[1]、澤田 敏樹[1]、原 光生[2]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工、2. 名大院工)

日本語
14:00 ~ 14:10
[C443-1pm-07]
セロオリゴ糖の中和誘起自己集合化の変調とゲル力学物性の向上

○田代 真優[1]、秦 裕樹[1]、澤田 敏樹[1]、川村 出[2]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工、2. 横国大院理工)

日本語
14:20 ~ 14:30
[C443-1pm-08]

© 2024 公益社団法人日本化学会

スクアリリウムアルキルアミド系ゲル化剤の混合による分子性ゲルの物性向上

○大背戸 豊[1] (1. 奈良女子大学研究院工学系)

日本語
14:30 ~ 14:40
[C443-1pm-09]

水分散性WO_3微粒子の合成とヒドロゲルとの混合による電極材料への応用

○新田 千枝[1]、大背戸 豊[2] (1. 奈良女大院生活工学、2. 奈良女大院工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[C443-1pm-10]

ゲル-ゲル界面のデザインによるハイブリッドゲルの作製

○唐沢 直弥[1]、佐野 航季[1,2] (1. 信州大、2. JSTさきがけ)

日本語
14:50 ~ 15:00
[C443-1pm-11]

光誘起電子移動を利用したturn-off型蛍光性アミンセンサーの開発と高分子材料への展開

○田尾 和喜[1]、今任 景一[1]、石田 美織[2]、秋山 誠治[2]、大山 陽介[1] (1. 広大院先進理工、2. 三菱ケミカル)

日本語
15:00 ~ 15:10
[C443-1pm-12]

アモルファス分子材料を用いる三重項ー三重項消滅アップコンバージョン発光

苗村 俊吾[1]、松井 諒真[1]、浅沼 宏紀[1]、松本 育[1]、○中野 英之[1] (1. 室蘭工業大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[C443-1pm-13]

2-フェニルキノキサリンを配位子とするイリジウム(III)錯体の近赤外りん光に及ぼすメトキシ置換基の影響

○米田 啓馬[1]、志倉 瑠太[1]、鈴木 直弥[1]、小玉 晋太朗[1]、前田 壮志[1]、八木 繁幸[1]、藤原 秀紀[2]、秋山 誠治[3] (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪公立大学大学院理学研究科、3. 三菱ケミカル)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-1vn] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：阿部 二朗、小林 洋一

日本語
15:55 ~ 16:05
[C442-1vn-01]
高効率な可視光閉環反応を示す色素連結型ジアリールエテンの開発

垂野 航也[1]、碇子 壱成[1]、金 善南[1]、○深港 豪[1] (1. 熊本大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[C442-1vn-02]
有機溶媒中で機能する蛍光性ジアリールエテンナノ粒子の蛍光スイッチング

○濵田 有紗[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大院自然)

日本語
16:15 ~ 16:25
[C442-1vn-03]
セレノフェンを導入した色素連結型ジアリールエテンの可視光閉環反応

○渡邉 義之[1]、垂野 航也[1]、碇子 壱成[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大院自然)

日本語
16:25 ~ 16:35
[C442-1vn-04]
色素連結ジアリールエテンの可視光閉環反応の長波長化

○鶴田 華奈[1]、碇子 壱成[1]、垂野 航也[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大工)

日本語
16:35 ~ 16:45
[C442-1vn-05]
反応点に電子求引基を持つジアリールエテンのフォトクロミズム

○髙橋 琴実[1]、浜田 京介[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大工)

英語
16:45 ~ 16:55
[C442-1vn-06]
ジアリールエテン誘導体を表面配位子として有する$CsPbI_3$量子ドットの合成および発光スイッチング

○Ashkan Mokhtar[1]、明石 優志[1]、末成 裕貴[1]、須ヶ牟田 愛深[1]、金 善南[1]、小澄 大輔[1]、木田 徹也[1]、深港 豪[1] (1. 熊本大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[C442-1vn-07]
ビナフチル架橋型イミダゾール二量体の逆フォトクロミック特性の溶媒依存性

○小高 慧人[1]、阿部 二朗[1] (1. 青山学院大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:20 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-1pm] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

座長：山田 陽一、椿 俊太郎

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1454-1pm-01]
ギ酸の選択的脱水反応に有用な触媒の開発

○野口 誠志[1]、Chandan Chaudhari[2]、小林 大祐[1]、眞中 雄一[2,3]、難波 哲哉[2] (1. 東京電機大学、2. 産業技術総合研究所、3. 東京工業大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1454-1pm-02]
ビスマス処理型フルオロアパタイトを触媒とした水中における色素の光分解

○森口 武史[1]、中川 草平[2] (1. 埼玉医科大学、2. 太平化学産業)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1454-1pm-03]
酸化鉄光触媒を用いた水中有機物分解の温度依存性

○平塚 直希[1]、岡田 修次郎[1]、河野 芳海[1]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学)

英語
13:40 ~ 13:50
[A1454-1pm-04]
Inclusion of Cupper Ions into Crystalline Carbon Nitride for boosted Photocatalytic Conversion of CO_2 into Methanol

○David Petrovic[1], Yukio Furukawa[1] (1. Waseda University)

英語
13:50 ~ 14:00
[A1454-1pm-05]
Microwave-assisted selective heating of W/O emulsions and its application to microreactor for enzymatic reaction

○MD AZIZUL HAQUE[1], Natsumi Takeshita[1], Shuntaro Tsubaki[1], Takeharu Sugiyama[1], Noriyuki Igura[1] (1. KYUSHU UNIVERSITY)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1454-1pm-06]
マイクロ波によるポリエチレンイミンの選択加熱によるCO_2脱離の加速

○原 理佳子[1]、椿 俊太郎[1]、山田 秀尚[2]、井倉 則之[1] (1. 九州大学、2. 金沢大学)

日本語
14:10 ~ 14:20
[A1454-1pm-07]
強電磁場ミリ波リアクターと合金触媒を用いた触媒的バイオマス熱分解反応の加速

○椿 俊太郎[1]、古川 森也[2]、藤井 知[5]、丹羽 尉博[3]、田 旺帝[4] (1. 九州大学、2. 大阪大学、3. 高エネルギー加速器研究機構、4. 国際基督教大学、5. 物質材料研究機構)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1454-1pm-08]
有限要素法を用いたバイオマスの触媒的熱分解のための空間電力合成電磁界の解析
○本田 梨恵[1]、椿 俊太郎[1]、藤井 知[2]、井倉 則之[1] (1. 九州大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1454-1pm-09]
木材中のリグニンに対する直接的な化学反応を利用したアゾ色素の合成に関する研究
○升田 智之[1]、太田 瑠希亜[2]、小寺 政人[1]、人見 穣[1] (1. 同志社大院理工、2. 同志社大理工)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1454-1pm-10]
光照射によるリグニンの酸化および低分子化に関する検討
○鈴木 晶貴[1]、濱 優斗[2]、藤本 季来々[2]、小寺 政人[1]、人見 穣[1] (1. 同志社大理工、2. 同志社大院理工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1454-1pm-11]
鉄触媒および酸素を用いたリグニンモデル化合物の酸化的開裂反応
○西尾 奈々[1]、浦 康之[1] (1. 奈良女子大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[A1454-1pm-12]
森林バイオマスの穏和な成分分離反応：リグニン構造モデルを用いた分解機構研究
○寶子 雅貴[1]、爾見 聡[1]、中村 友紀[1]、今井 牧子[1]、峰尾 惠人[1]、中川 由佳[1,2]、磯﨑 勝弘[1]、中村 正治[1]、松村 裕之[2] (1. 京大、2. ダイセル)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A 講演］ | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-1vn] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

座長：町田 基、鈴木 保任

日本語
15:55 ~ 16:05
[A1455-1vn-01]

有害藻類由来の吸着剤によるカドミウムイオンの吸脱着特性

○相澤 駿介[1]、天野 佳正[2,3]、町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 千葉大学総合安全衛生管理機構)

日本語
16:05 ~ 16:15
[A1455-1vn-02]

松かさから調製した窒素ドープ活性炭の硝酸イオン吸着特性

○大沢 朋徳[1]、天野 佳正[2,3]、町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 千葉大学総合安全衛生管理機構)

日本語
16:15 ~ 16:25
[A1455-1vn-03]

ジエチレントリアミン・イオン液体混合吸収液を用いるCO_2吸収・放散性能評価

○池田 由茉[1]、堀 莉里花[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早稲田大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[A1455-1vn-04]

酸化されたシリコン表面における二酸化炭素の水素化反応の解析

○幸田 怜[1]、山口 勉功[1]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大院理工)

日本語
16:45 ~ 16:55
[A1455-1vn-05]

ベンゾイルピラゾロン誘導体の合成および金属イオン抽出特性の評価

○山村 凜[1]、坂本 宗明[2]、大嶋 俊一[2]、鈴木 保任[2] (1. 金沢工業大学大学院、2. 金沢工業大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[A1455-1vn-06]

リン有機触媒による常圧二酸化炭素から尿素誘導体への変換反応

○重松 大登[1]、松谷 崇生[2]、森内 敏之[1,2] (1. 大阪公立大学、2. 大阪市立大学)

日本語
17:05 ~ 17:15
[A1455-1vn-07]

イオン液体を活用したアシル化セルロースの合成

○森脇 ゆな[1]、高木 由美子[1] (1. 香川大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

アカデミックプログラム［A講演］ | 01. 化学教育・化学史：口頭A講演

2024年3月18日(月) 10:00 ~ 11:30 A1456(14号館 [5階] 1456)

[A1456-1am] 01. 化学教育・化学史

座長：佐藤 陽子、林 英子

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1456-1am-01]
塩化コバルト(Ⅱ)触媒の有無による反応速度の相違を追跡する実験教材の開発と評価
○山田 将司[1]、今井 泉[2] (1. 東邦大学大学院理学研究科、2. 東邦大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1456-1am-02]
キッチンサイエンスによるマイクロスケール実験 ‐緑茶葉と梨からのミニ乾燥梨紅茶作り-
○佐藤 陽子[1,2]、太田 尚孝 [2] (1. 鎌倉女子大学 、2. 東京理科大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[A1456-1am-03]
オリゴ乳酸の合成・分解を用いた高分子化学教材の開発
○平川 敦暉[1]、今井 泉[2] (1. 東邦大学大学院、2. 東邦大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1456-1am-04]
生分解性プラスチックであるポリグルタミン酸（PGA）の塩基と酵素による分解過程の追跡と授業実践
○佐山 奈緒[1]、小林 清香[2]、齋藤 太郎[2]、今井 泉[3] (1. 東邦大学大学院、2. 立教新座中学校・高等学校、3. 東邦大学)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1456-1am-05]
初等中等教育の学校現場の実験器具を用いたハーブの水蒸気蒸留の教材化
○高橋 義人[1]、藤井 由希子[1] (1. 第一薬科大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1456-1am-06]
教育用マイコン micro:bit を用いた高精度データロガー温度計の改良と中高生向け化学実験講座での活用
○林 英子[1]、東崎 健一[1] (1. 千葉大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1456-1am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

化学の苦手意識を克服する高大連携研究と実践

○渡邉 陽介[1]、岡部 悠希[2]、 多胡　伸博[2]、金築　裕之[3]、市川　隼人[4]、岡田　昌樹[4]、中釜 達朗[4]、藤井　孝宜[4] (1. 日本大学明誠高等学校、2. 日本大学豊山高等学校、3. 日本大学豊山女子高等学校、4. 日本大学生産工学部)

日本語

11:20 ~ 11:30

[A1456-1am-08]

高校化学教科書の蒸気圧降下と沸点上昇の関係図について

○下井 守

© 2024 公益社団法人日本化学会

塩化コバルト(Ⅱ)触媒の有無による反応速度の相違を追跡する実験教材の開発と評価

(東邦大院理[1]・東邦大[2]) ○山田 将司[1]・今井 泉[2]

Development and Evaluation of Experimental Teaching Materials to Track Differences in Reaction Rates with and without Cobalt(II) Chloride Catalyst ([1]*Graduate School of Science, Toho University*, [2]*Toho University*) ○Masashi Yamada[1], Izumi Imai[2]

This research aims to develop and evaluate experimental teaching materials from green and sustainable chemistry (GSC). Specifically, we developed an experimental teaching material that visually and quantitatively tracks the difference in reaction rate in the oxidation reaction of tartaric acid solution and $K_2Cr_2O_7$ solution with and without a $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ catalyst. Furthermore, we evaluated the developed experimental teaching materials using four evaluation axes constructed from environmental load and safety perspectives. As a result, the reaction rate of the reaction with the addition of a catalyst increased compared to the reaction rate of the reaction without the addition of a catalyst (Fig. 1). Also, it revealed that developed experimental teaching materials decreased environmental load and improved safety compared to previous research[1] (Fig. 2). Therefore, it suggested that the developed experimental teaching materials are helpful as teaching materials for developing the concepts of reaction rates, catalysts, and GSC.

Keywords : Cobalt(II) chloride catalyst; Teaching materials evaluation; Green and sustainable chemistry (GSC)

本研究では，グリーン・サステイナブル ケミストリー（GSC）の概念から設計した実験教材の開発とその評価を目的とする。具体的には，$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 触媒の有無による酒石酸溶液と $K_2Cr_2O_7$ 溶液の酸化反応における反応速度の相違を可視的，定量的に追跡する実験教材を開発した。さらに，開発した実験教材を環境負荷及び安全性の観点から構築した四つの評価軸を用いて評価した。その結果，触媒を添加する反応の反応速度は，触媒を添加しない反応の反応速度と比較して増大した（**図 1**）。また，開発した実験教材は，先行研究[1]と比較して環境負荷が低減し，かつ安全性が向上された実験教材であることが明らかになった（**図 2**）。そのため，開発した実験教材は，反応速度，触媒および GSC の概念を育成する教材に有用であることが示唆された。

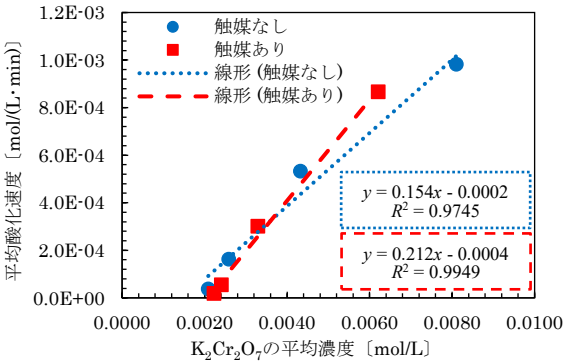


図 1 触媒の有無による反応速度の相違

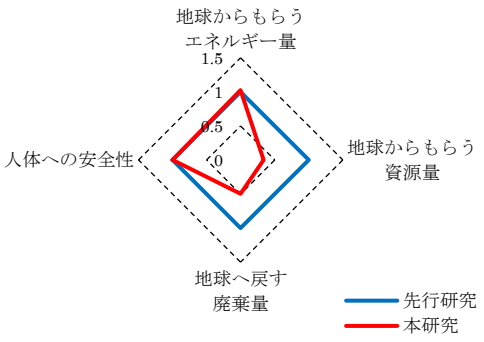


図 2 環境負荷及び安全性評価の結果

1) L. R. Summerlin, J. L. Eary Jr., Chemical Demonstrations A Sourcebook for Teachers, 1985.

© The Chemical Society of Japan

キッチンサイエンスによるマイクロスケール実験 - 緑茶葉と梨からのミニ乾燥梨紅茶作り-

（鎌倉女子大教 [1]・東理大院理 [2]）○佐藤 陽子 [1,2]・太田 尚孝 [2]

Microscale Experiment by Kitchen Science -Making Mini Dried Japanese Pear Black Tea from Green Tea Leaves and Japanese Pears-

(1 Department of Education, Kamakura Women's University, 2 Graduate School of Science, Tokyo University of Science)
○Yoko Sato[1,2], Hisataka Ohta[2]

In the field of senior high school chemistry education, we teach the enzymatic degradation reaction of gelatin in kiwifruit and pineapple, but few examples of reactions using Japanese pear enzymes[1)] are suggested.

In this study, we attempted to ferment green tea leaves with Japanese pears (Japanese pear fruit and Japanese pear skin) using the microscale method.

As a result, we could be successful in making a pear-flavored miniature dried black tea from Japanese pears (Japanese pear fruit and Japanese pear skin) and green tea leaves.

Keywords : Kitchen Science; Microscale Method; Mini Dried Japanese Pear Black Tea

高等学校の化学教育の現場では，キウイフルーツやパイナップルの酵素によるゼラチンの分解反応の指導を行うが，梨の酵素反応 [1)] の指導事例はほとんど示されていない。

本研究では，マイクロスケール法で梨（梨の果実及び梨の皮）による緑茶葉の発酵を試みた。結果として，梨（梨の果実及び梨の皮）と緑茶葉からミニ乾燥梨紅茶を作ることが可能であった。

Fig.1 Green tea and miniature dried Japanese pear black tea (left: green tea, center: Japanese pear black tea consisting of green tea and Japanese pear fruit, right: Japanese pear black tea consisting of green tea and Japanese pear skin)

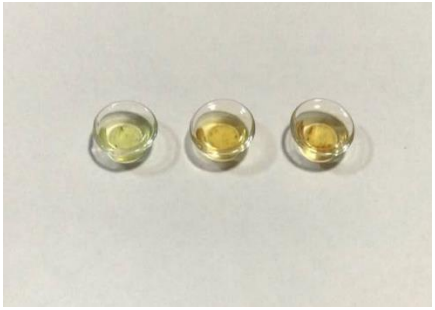


Fig.2 Green tea and miniature dried Japanese pear black tea extracted with cold water(left: green tea, center: Japanese pear black tea consisting of green tea and Japanese pear fruit, right: Japanese pear black tea consisting of green tea and Japanese pear skin)

1) https://www.ph.nagasakiu.ac.jp/lab/natpro/research/blacktea.html (2023 年 11 月 9 日確認)

© The Chemical Society of Japan

オリゴ乳酸の合成・分解を用いた高分子化学教材の開発

（東邦大学大学院[1]・東邦大学[2]）平川 敦暉[1]・○今井 泉[2]
Development of Polymer Chemistry Teaching Materials Using Oligolactic Acid
(Toho University Graduate School [1], Toho University [2]) HIRAKAWA, Atsuki[1]; ○IMAI, Izumi[2]

We used neutralization titration to track changes over time in the "average degree of polymerization" of Oligolactic acid synthesized by heating and stirring lactic acid. We then developed a teaching tool to teach students about chemical recycling by separating and purifying Oligolactic acid of a specific degree of polymerization in the reaction mixture using preparative thin layer chromatography (PTLC) and regenerating lactic acid by hydrolysis. We polymerized lactic acid by placing 10 mL of lactic acid and a stirrer in a 100 mL triangular flask and heating and stirring the flask on a magnetic stirrer set at 250 °C for t minutes (t = 10, 20, 30). After heating was complete, we stopped the reaction by ice-cooling. We tracked the "average degree of polymerization" of the Oligolactic acid by measuring the average molecular weight. We determined the average molecular weight by dissolving 0.1000 g of Oligolactic acid and two drops of phenolphthalein in 20 mL of ethanol and titrating neutralized with 0.05000 M sodium hydroxide solution (Table 1). We then regenerated the lactic acid by separation, purification, and hydrolysis of Oligolactic acid of the degree of polymerization 2 in the synthesized Oligolactic acid reaction mixture using PTLC.

Keywords : Oligolactic acid; Development of Teaching Materials

乳酸の加熱攪拌によって合成されたオリゴ乳酸の「平均重合度」の経時変化を中和滴定で追跡した。その後、反応混合物中に存在する特定の重合度のオリゴ乳酸を、分取薄層クロマトグラフィー(PTLC)を用いて分離・精製し、加水分解によって乳酸を再生することで、ケミカルリサイクルを意識させられる教材を開発した。

乳酸の重合は、100 mL 三角フラスコに乳酸 10 mL と撹拌子を入れ、250 ℃に設定したマグネティックスターラー上で t 分間、加熱攪拌し行った(t＝10、20、30)。加熱終了後、氷冷で反応を停止させた。オリゴ乳酸の「平均重合度」の追跡は、平均分子量を測定し、行った。平均分子量は、オリゴ乳酸 0.1000 g とフェノールフタレイン 2 滴を 20 mL のエタノールに溶解させ、0.05000 M の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、求めた(表 1)。その後、合成したオリゴ乳酸の反応混合物に含まれている重合度２のオリゴ乳酸を、PTLC を用いて分離・精製し、加水分解をして、乳酸を再生した。

表 1　加熱時間と平均重合度の関係

加熱時間	10 分	20 分	30 分
平均分子量	122.2	157.4	222.7
平均重合度	1.446	1.934	2.845

© The Chemical Society of Japan

生分解性プラスチックであるポリグルタミン酸（PGA）の塩基と酵素による分解過程の追跡と授業実践

（東邦大院理[1]・立教新座中学校・高等学校[2]・東邦大[3]）○佐山 奈緒[1]・小林 清香[2]・齋藤 太郎[2]・今井 泉[3]

Tracking the process of degrading polyglutamic acid (PGA), a biodegradable plastic, using bases and enzymes and practicing in class ([1]*Graduate School of Science, Toho University,* [2]*Rikkyo Niiza High School,* [3]*Toho University*) ○Nao Sayama[1], Sayaka Kobayashi[2], Taro Saito[2], Izumi Imai[3]

In this research, we followed the reaction process in alkaline and enzymatic decomposition and practiced teaching materials using polyglutamic acid to develop it based on green and sustainable chemistry. As a result, measured the absorbance at the absorption wavelength of carbonyl in the reaction solution, the absorbance increased with time. Furthermore, we analyzed the product structure after the reaction using a multinuclear specification solution NMR device. We observed the decomposition of the peptide bonds in PGA, indicating that bases and enzymes decomposed PGA.

In the class practice, the absorbance increased over time. In a survey taken after the class, 67% of the students answered that they understood that base and enzyme broke down PGA. Therefore, it suggested that the teaching materials developed in this study are helpful as one of the experiments on biodegradable plastics.

Keywords： Biodegradable plastic; Polyglutamic acid; Green Sustainable Chemistry

本研究では、グリーン・サステイナブル ケミストリーを基盤とした教材を開発するために生分解性プラスチックであるポリグルタミン酸（PGA）を使用し、アルカリ分解と酵素分解における反応過程の追跡および、教材の実践を行った。その結果、反応溶液のカルボニルの吸収波長の吸光度[1)]を測定したところ、時間経過とともに吸光度が増加し、反応後で PGA の質量変化量の増加が見られた（図 1, 2）。さらに、多核仕様溶液 NMR 装置（AVANCE Ⅱ 400）で反応後の生成物の構造解析を行ったところ、PGA のペプチド結合の分解が見られたため、PGA が塩基と酵素によって分解されたことが分かった。

この教材を用いた授業実践では、反応溶液の吸光度が時間経過とともに増加した。授業後にアンケートをとったところ、PGA は塩基、酵素によって分解することが理解できたと答える生徒が 67 %であった。このことから、本研究で開発した塩基と酵素の観点で分解を追跡する教材は、生分解性プラスチックの実験の一つとして有用であることが示唆された。

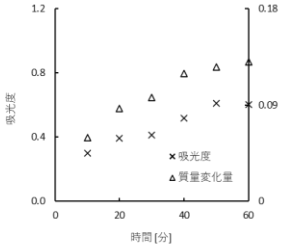


図 1 NaOH による PGA の分解の吸光度と質量変化量

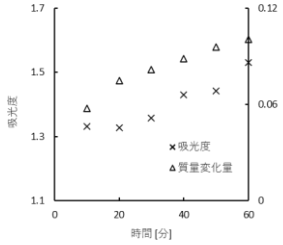


図 2 トリプシンによる PGA の分解の吸光度と質量変化量

1) Tadahisa Iwata and Yoshiharu Doi (1998) Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(L-lactic acid)Single Crystals,(Macromolecules) 31, 2461～2467

© The Chemical Society of Japan

初等中等教育の学校現場の実験器具を用いたハーブの水蒸気蒸留の教材化

（第一薬科大学[1]）○高橋 義人[1]・藤井 由希子[1]

Teaching materials for steam distillation of herbs using laboratory equipment in primary and secondary school ([1] *Daiichi University of Pharmacy*）○Yoshito, Takahashi[1], Yukiko Fujii[1]

Steam distillation of herbs can provide a learning experience that appeals to the olfactory and visual senses. However, if the steam distillation equipment used at universities were to be used in primary and secondary schools, it would take time to move and assemble the glassware. In this study, steam distillation was carried out using laboratory equipment in primary and secondary schools, in an attempt to make it a familiar teaching tool.

Lemongrass cut into 1 cm pieces was placed in a polyester net and placed over the vapor pathway at the top of a round-bottom flask containing an appropriate amount of water. The flask was then heated from below with a gas burner, and the vapor that passed through the lemongrass was cooled and liquefied using a Liebig cooler (the refrigerant was tap water). However, no essential oil (oily component) could be obtained with this method. Therefore, we further improved the method by cooling both sides of the Liebig cooler with ice to recover water vapor. As a result, a small amount of oily component was obtained on the surface of the liquid. This indicates that cooling after distillation is important for the recovery of essential oil. In the future, we will devise a cooling method and attempt to recover a sufficient amount of essential oil.

Keywords : herb ;steam distillation; primary and secondary education; laboratory equipment; teaching tool

ハーブの水蒸気蒸留は、身近な植物の香りの抽出という、嗅覚や視覚に訴えかける学習が可能である。しかしながら、大学で使用する水蒸気蒸留装置を初等中等教育の学校現場で利用するにはガラス器具の移動や組み立て時間を要する。今回は水蒸気蒸留を初等中等教育の学校現場の実験器具を利用して行い、その教材化を試みた。

1cm 程度にカットしたレモングラスをポリエステル製のネットに入れ、水を適量入れた丸底フラスコの上部の水蒸気の通路上に設置した。その後、下からガスバーナーで加熱し、レモングラスを通過した蒸気を、リービッヒ冷却器（冷媒は水道水）を使い冷却、液化させた。しかしながらこの方法では精油（油状成分）は得られなかった。そこでさらに改良し、リービッヒ冷却器の両側を氷で冷却、水蒸気の回収を行ったところ、液面にわずかな油状成分を得た。このことから、精油の回収には蒸留後の冷却が重要であることが明らかになった。今後、冷却方法を工夫し、精油の十分な量の回収を試みる。

© The Chemical Society of Japan

教育用マイコン micro:bit を用いた高精度データロガー温度計の改良と中高生向け化学実験講座での活用

（千葉大教育）○林 英子・東崎 健一

Improvement of the high-precision thermometer using BBC micro:bit and its use in a single-day chemical experiment class for junior and senior high school students(*Faculty of Education, Chiba University*) ○Hideko Hayashi, Ken-ichi Tozaki

Keywords : BBC micro:bit; high-precision thermometer; chemical experiment material; Wireless data transfer; transparent soap

We are developing a probe-type thermometer with a data logger function(abbr. MB thermometer) by utilizing the BBC micro:bit, as an interface between a high-accuracy, high-resolution temperature sensor element and a PC. This time, we modified the MB thermometer and used it for an experimental course for junior and senior high school students, using the radio communication function between two micro:bit to transfer temperature data to a PC.
In the experimental course, transparent soap was made from ordinary soap. By measuring temperatures and making observations, we found that if heating is stopped when the solution temperature reaches 96 °C, transparent soap can be produced without failure. In the experimental course, 10 groups of junior and senior high school students made transparent soaps by referring to the graph of temperature change of the soap solution in the beaker on the hot plate displayed on the PC, which was created from the temperature data measured by the MB thermometer and sent to the PC using radio communication.

micro:bit を高性能な温度センサー素子とパソコンとのインターフェースとして活用し，データロガー機能付きのプローブ型温度計(MB 温度計と略)を作成して，反応熱の測定等の大学で化学実験に活用している [1)]。今回は中高生向けの実験講座にて，MB 温度計をガラス棒兼温度計の形に改良し，2 台の micro:bit 間での無線通信(radio)機能を利用して，ホットプレートで加熱中の温度変化の測定とグラフ表示に活用した。

実験講座は，透明なセッケンを普通のセッケンからつくりその過程をもとに，どの様なものが透明なのかについて考えるもので，千葉市未来の科学者養成講座の中で行っている。透明セッケンは実験書 [2)]では，純セッケンをエタノール，グリセリンおよび水にホットプレート上で溶かし，体積が元の体積の 2/3～1/2 に減少するまで加熱すると書かれているが，加熱を終えるタイミングが不明確で，固まらなかったり，不透明になったりしていた。温度を測定しながら検討した結果，液温が 96 ℃に達したところで加熱をやめると失敗無くできることを見出し，実験講座では 10 班が同時に無線通信機能を使って，約 150 ℃設定の家庭用の大きなホットプレート上のビーカー内の溶液温度を，離れた位置にあるパソコンに送り透明セッケン作りを行った。

1) 林，東崎　日本化学会 第 103 春季年会（2023）K303-4pm-082.
2) C.L.Borgford, L.R. Summerlin：日本化学会訳編　身近な化学実験 I: 中・高校生と教師のために，丸善(1990) pp.191-193.

謝辞　本研究は、JSPS 科研費 JP21H03965 の助成を受け実施しました。

© The Chemical Society of Japan

化学の苦手意識を克服する高大連携研究と実践

（日大明誠[1]・日大豊山[2]・日大豊女[3]・日大生産[4]）○渡邉陽介[1]・岡部悠希[2]・多胡伸博[2]・金築 裕之[3]・市川 隼人[4]・岡田昌樹[4]・中釜達朗[4]・藤井孝宜[4]
This paper focuses on a collaborative project between a university teacher and high school teachers. The main purpose of this project is to overcome the feeling of weakness in chemistry.
([1]*Nihon University Meisei Senior High School.*[2] *Nihon University Buzan Senior High School.*[3]*Nihon University Buzan Girls' Senior High School.*[4]*College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Yosuke Watanabe,[1] Yuuki Okabe,[2] Nobuhiro Tago,[2] Hiroyuki Kanetsuki,[3] Hayato Ichikawa,[4] Masaki Okada,[4] Tatsuro Nakagama,[4] Takayoshi Fuji,[4]

I want to develop human resources with science and technology. I believe it is necessary to eliminate high school students' dislike of chemistry. So, I think own independent study is necessary. It is important to overcome the areas of "metal bond" and "Amount of substance", " acid and base." We are developing understandable teaching materials. This teaching material will help you overcome your dislike of chemistry and make learning chemistry more interesting.

We conducted a questionnaire to check the level of understanding of the lesson. As a result, some students improved their understanding of chemistry.

高校時に「化学嫌い」をなくすことは進路の選択の幅を広げるだけではなく，将来，科学技術発展を担う人材の輩出にもつながる。そのためには、旧来のような知識の詰め込み教育ではなく、モチベーションが上がるポイントを押さえて、自発的に学習に取り組むように導くことが重要であると考えている。特に、多くの高校生が履修する「化学基礎」において苦手な単元は「金属と金属結合」「物質量」「酸・塩基と中和」との報告があり，「化学嫌い」の一因となり得る可能性がある。一方，日本大学生産工学部では学習支援が必要な学生に対して様々な教材を開発し，授業内外学習で使用している。本研究ではこれらの教材をもとに高校生の「化学嫌い」になる要因を取り除ける教材を製作して授業展開することにより，「化学が苦手」な高校生を減らして「化学が楽しい」と思える高校生を増やすことを目的とした。そうすることで、化学の学習に対してモチベーションが上がり、自発的に学習に取り組むようになると考えている。

今回使用した教材は、「金属と金属結合」と「中和滴定」の内容に関わる教材を使用して、生徒の理解度や興味関心の向上の変化をアンケートで確認した。大幅な変化は見られなかったが、教材を用いて視覚的に理解できるようになったことで、理解が深まったという生徒が増加した。

© The Chemical Society of Japan

高校化学教科書の蒸気圧降下と沸点上昇の関係図について

（東京）○下井　守

Concerning to graphs of the relationship between depression of vapor pressures and elevation of boiling points in high school chemistry textbooks

(Tokyo) ○Mamoru Shimoi

Graphs are useful for represent the change of two related physical quantities and effective for students to understand related phenomena. However, if the graph is greatly deformed, it will give students the opposite effect.

The relationship between depression of vapor pressures and elevation of boiling points is shown as conceptional graphs in every chemistry textbook for high school students. The vapor pressure curves are shown as downward convex curves in all of them. It is true for the wide range of temperature. But they should be almost straight lines within the region where depression of vapor pressures and elevation of boiling points are discussed. They should be corrected as soon as possible to prevent misunderstanding of students.

Keywords : Depression of Vapor Pressure; Elevation of Boiling Point; High School Chemistry Textbook

二つの関連する物理量の変化を示すのに、グラフは有効であり、生徒たちが現象を理解するのを助けるが、そのグラフが大きくデフォルメされたものであると、逆効果をもたらす。

現行の高等学校化学の教科書には必ず溶液の蒸気圧降下と沸点上昇の関係を示す模式図が掲載されているが、蒸気圧曲線はすべて下に凸の曲線として描かれている。一般に蒸気圧曲線は下に凸の曲線になるが、沸点上昇を議論するような狭い温度範囲ではほとんど直線になるはずである。従って、教科書に掲載されている図は生徒たちに誤解を与えることになる。喫緊に正す必要がある。

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A 講演］ | 04. 物理化学—物性：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-1am] 04. 物理化学—物性

座長：伊藤 亮孝、恩田 健

日本語
9:00 ~ 9:10
[A1441-1am-01]
量子ドットを用いた固体系での可視光から紫外光への三重項-三重項消滅光フォトンアップコンバージョン

○澤口 建太[1]、稲田 一輝[3]、江口 大地[3]、鎌田 賢司[2]、玉井 尚登[3] (1. 岡山学芸館高等学校、2. 産業技術総合研究所ナノ材料研究部門、3. 関西学院大学　理工学研究科)

日本語
9:10 ~ 9:20
[A1441-1am-02]
時間分解蛍光イメージングによる熱活性化遅延蛍光材料中の励起子拡散評価

○米田 英範[1]、五月女 光[1]、保田 悠花[2]、奥村 亮祐[2]、伊都 将司[1]、梶 弘典[2]、宮坂 博[1] (1. 大阪大学、2. 京都大学)

英語
9:20 ~ 9:30
[A1441-1am-03]
Dual Emission Modulation of Zero-Dimensional Hybrid Copper Halides

○Rahul Ghosh Dastidar[1], Okamoto Takuya[1], Biju Vasudevan Pillai[1] (1. Hokkaido University)

日本語
9:30 ~ 9:40
[A1441-1am-04]
光ー物質強結合下におけるポルフィリン誘導体の励起状態ダイナミクス

○ブンマン ナッタニシャー[1]、佐々木 陽一[2,3]、君塚 信夫[2,3] (1. 九大工、2. 九大院工、3. 九大 CMS)

日本語
9:40 ~ 9:50
[A1441-1am-05]
熱活性化遅延蛍光分子の単結晶における励起子拡散

○大庭 拓也[1]、笠 僚宏[1]、中野谷 一[2]、安達 千波矢[2]、小川 知弘[1]、宮田 潔志[1]、恩田 健[1] (1. 九大院理、2. 九大OPERA)

日本語
9:50 ~ 10:00
[A1441-1am-06]
時間分解発光分光法を用いた希土類アップコンバージョンナノ粒子における発光ダイナミクスの組成依存性の研究

○辰井 謙斗[1]、宮崎 栞[1]、髙田 亜美[1]、杉岡 寛爾[1]、太田 充紀[3]、溝口 隆介[3]、石井 あゆみ[2,3]、宮田 潔志[1]、恩田 健[1] (1. 九大院理、2. 早稲田大学院先進理工、3. 帝京科大生命環境)

日本語
10:00 ~ 10:10
[A1441-1am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

カチオン性界面活性剤が存在する水溶液中でのAu（I）錯体会合体の超高速時間分解分光

○井上 大知[1]、岩村 宗高[1]、野﨑 浩一[1]、髙梨 司[2]、田原 太平[2] (1. 富山大院理工、2. 理研・田原分子分光)

日本語
10:10 ~ 10:20
[A1441-1am-08]
キラル化合物をドープした発光性ポリマー薄膜の光物性評価と発光デバイス開発

○朝日 宗将[1]、吉田 和樹[1]、長谷川 真士[2]、真崎 康博[2]、西川 浩之[1] (1. 茨城大、2. 北里大)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[A1441-1am-09]
凝集誘起増強発光を示すキラルZn錯体のキロプティカル特性

○田内 大喜[1]、長谷川 真士[2]、真崎 康博[2]、西川 浩之[1] (1. 茨城大学、2. 北里大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[A1441-1am-10]
TICT特性を有するドナー・アクセプター分子からの円偏光発光

○荒木 保幸[1]、大林 蓮[1]、和田 健彦[1]、Yospanya Wijak[1]、小田 玲子[1,2] (1. 国立大学法人東北大学、2. ボルドー大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[A1441-1am-11]
ビス(ベンゾホスフィンドール)エタンを配位子とする金クラスターの合成と発光特性

○矢作 哲平[1]、武藤 克也[1]、中嶋 琢也[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[A1441-1am-12]
電子線を用いたペリレン多量体の生成とその光学特性の解明

○森田 賢[1]、岡本 裕巳[1,2]、井村 考平[1] (1. 早稲田大学、2. 分子科学研究所)

日本語
11:10 ~ 11:20
[A1441-1am-13]
CoPtナノ粒子およびその複合体が示す磁気光学効果

○張 晨[1]、石田 拓也[1]、Seung Hyuk Lee[1]、立間 徹[1] (1. 東大生研)

英語
11:20 ~ 11:30
[A1441-1am-14]
テラリルエーテン系フォトクロム分子のプロトン化・オンデマンド反応活性

○中谷 圭太郎[1]、Léa CHOCRON[1]、Rémi METIVIER[1]、Pei YU[2] (1. パリ・サクレー高等師範学校 - CNRS、2. パリ・サクレー大学 - CNRS)

© 2024 公益社団法人日本化学会

固体系での可視光から紫外光への三重項-三重項消滅光フォトンアップコンバージョン

(岡山学芸館高校[1]・関学大院理工[2]・産総研ナノ材[3]) ○澤口 建太[1]・稲田 一輝[2]・江口 大地[2]・鎌田 賢司[3]・玉井 尚登[2]

Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion from Visible to UV Light in Solid State Systems Using Quantum Dots ([1]*Okayama Gakugeikan High School*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University,* [3]*NMRI, AIST*) ○Kenta Sawaguchi,[1] Kazuki Inada,[2] Daichi Eguchi[2] Kenji Kamada,[3] Naoto Tamai[2]

We prepared composite systems of CdS/ZnS core-shell semiconductor quantum dots (QDs) with naphthalenecarboxylic acid by a ligand exchange method. This composite QDs were mixed with diphenyloxazole (PPO) to prepare dispersion solution. By irradiating visible light at wavelength of 405 nm, the UV emission based on the triplet-triplet annihilation photon upconversion (TTA-UC) mechanism was observed at 340 nm or longer. Furthermore, we found that a solid sample prepared by casting the mixed dispersion solution onto a glass plate also showed upconversion emission, which is located in the region of slightly longer wavelengths (385-395 nm) compared to the case of solution.

Keywords : Quantum Dot; Photon Upconversion; Triplet-triplet Annihilation; UV Emission; Solid State

可視光を紫外光に変換する三重項-三重項消滅フォトンアップコンバージョン(TTA-UC)は光触媒等への応用が期待され最近活発に研究が行われている。しかしそれらは溶液系であり、固体系の報告は我々の知る限りまだない。本研究では、固体系 TTA-UC による可視-紫外変換を実現する。そのために CdS/ZnS コアシェル型半導体量子ドット(QDs)に 1-ナフタレンカルボン酸(1-NCA)を配位子交換させた複合 QDs を増感剤とした。それを発光体となるジフェニルオキサゾール(PPO)と溶液中で混合し、溶液中での 405 nm 励起、340-380 nm 発光の紫外 UC を確認した(Fig.1a)。その後、基板上にキャストする方法で固体化を行い、405 nm 励起の紫外 UC を試みた。QD には吸収ピーク波長 405 nm（コア径 2.3 nm、シェル厚 0.55 nm）のものを用い、1-NCA のテトラヒドロフラン溶液中で 40 分撹拌することで配位子交換を行った。得られた固体膜を 405 nm（光パワー4 mW）で励起したところ 394 nm 付近に発光ピークが認められた。この発光は励起光路に短波長カットフィルター(L-37)を入れても消えず、1/14 の入射光強度のスペクトルを励起光散乱光の強度(398 nm)で規格化した差スペクトルでも残った(Fig.1b)。これらのことから、キャスト母液で観測された UC 発光の波長(340-380 nm)より長いものの、この発光(375-395 nm)は固体膜からの UC 発光と考えられる。

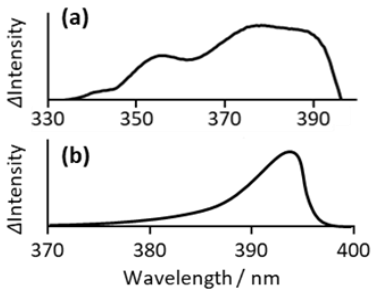


Figure 1. (a) 溶液中、 (b) 固体膜の 405 nm 励起 UC 発光スペクトルから散乱光を除去した UC 発光スペクトル。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

時間分解蛍光イメージングによる熱活性化遅延蛍光材料中の励起子拡散評価

(大阪大学[1]・京都大学[2]) ○米田英範[1]・五月女 光[1]・保田悠花[2]・奥村亮祐[2]・伊都将司[1]・梶 弘典[2]・宮坂 博[1]

Evaluation of Exciton Diffusion in Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Using Time-Resolved Fluorescence Imaging ([1]*Osaka University*, [2]*Kyoto University*) Hidenori Yoneda,[1] Hikaru Sotome,[1] Yuka Yasuda,[2] Ryosuke Okumura,[2] Syoji Ito,[1] Hironori Kaji,[2] Hiroshi Miyasaka[1]

Temporal and spatial diffusion of excitons is a key factor for fundamental performance in optoelectronic materials such as organic photovoltaic and emissive devices. It is important to evaluate the exciton diffusion capability in a site-selective manner because optoelectronic materials have intrinsic spatial heterogeneity. In the present work, we have developed a time-resolved fluorescence imaging setup and applied to direct observation of exciton diffusion in nanoscale heterogeneous environments in thermally activated delayed fluorescence materials.
Keywords : Thermally Activated Delayed Fluorescence, Exciton Diffusion, Time-Resolved Fluorescence Imaging, Heterogeneity

太陽電池や発光材料をはじめとする光電変換材料では、生成した励起子が材料中を伝播することにより光電機能が発現する。このような材料は、ナノスケールの空間不均一性を有しており、空間を規定して励起子の拡散能を調べることが肝要である。しかしながら、バルク材料を対象とした従来の分光手法で検出可能なのは、空間的に平均化された情報であり、材料に内在する不均一性を分解して励起子拡散能を評価することは難しい。本研究では、位置選択的に励起子の拡散係数や拡散長を測定可能な時間分解蛍光イメージング装置を開発し、青色発光を示す熱活性化遅延蛍光（TADF）分子である MA-TA（Fig. 1a）を対象に、昇華法で作製した結晶中の励起子拡散を調べた。光照射により生成した励起子の空間分布は、時間経過に伴い増大する様子がみられたが（Fig. 1b）、試料内の位置によってはほとんど増大しない箇所もあり（Fig. 1c）、励起子拡散は結晶中の不均一な環境を反映して変調されることが分かった。

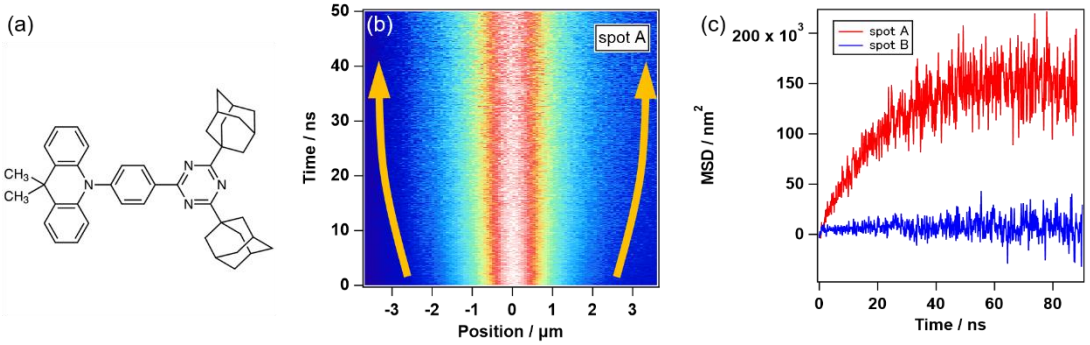


Figure 1. (a) Chemical structure of MA-TA. (b) Exciton distribution in a MA-TA crystal plotted as functions of position and time. (c) Time evolution of mean square displacement at different spots.

© The Chemical Society of Japan

Dual Emission Modulation of Zero-Dimensional Hybrid Copper Halides

([1]*Hokkaido University*) ○Ghosh Dastidar Rahul,[1] Takuya Okamoto,[1] Kiyonori Takahashi,[1] Yuta Takano,[1] Vasudevanpillai Biju[1]

Keywords: Organic-inorganic hybrid metal halides; Self-trapped excitons; Stimuli response; dual emission; Photoluminescence

Luminescent organic-inorganic hybrid metal halides are a new class of semiconductor materials. These materials attract much attention due to their unique molecular structure and attractive optoelectronic properties, including wide bandgap, flat band-edges, and broad photoluminescence (PL) spectra. Among these materials, the 0D organic-inorganic hybrid copper (I) halides (HCH) are promising substitutes for lead halide perovskites due to less toxicity and high abundance of copper. The structural softness of HCH helps modify their properties by applying a mechanical force, temperature, or light. Here, we demonstrate the dual color PL modulation of an HCH microcrystal (MC), namely, 1-butyl-1-methyl piperidinium copper bromide($[Bmpip]_2Cu_2Br_4$).

We prepared rhombic-shaped $(Bmpip)_2Cu_2Br_4$ MCs by a free-cooling crystallization method. The single crystal X-ray diffraction results suggest that the MCs belong to the orthorhombic space group (P_{bca}). The MCs grown on a glass plate (MCs_{glass}) show a dual emission (Fig.1a,c). In contrast, the MCs prepared on an ITO-coated glass plate (MCs_{ITO}) show an intense green emission (Fig. b,d). To investigate the origin of the color change, we powdered MCs_{glass} using a plastic spatula (Fig.e,g) and a stainless-steel spatula (Fig.f,h). We also measured temperature-dependent PL properties of both an MC_{glass} (Fig. i,k) and an MC_{ITO} (Fig. j,l). These data show contrasting PL under different environments or stimuli. We discuss the origin of the dual emission of $(Bmpip)_2Cu_2Br_4$ MCs from the viewpoint of carrier recombination, surface-to-volume ratio, and electron-phonon coupling.

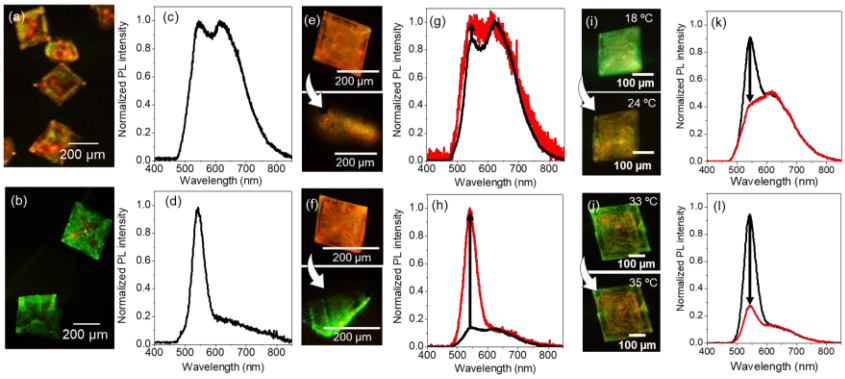


Fig. (a,b,e,d,i,j) PL images and (c,d,g,h,k,l) normalized PL spectra of (a,c,e,f,g,h,i,k) MCs_{glass} and (b,d,j,l) MCs_{ITO}. (e-h) The results of an MC_{glass} before and after powdering using (e,g) a plastic spatula and (f,h) a stainless-steel spatula. (i,j,k,l) The heating effects of (i,k) an MC_{glass} and (j,l) an MC_{ITO} on their PL properties.

© The Chemical Society of Japan

光ー物質強結合下におけるポルフィリン誘導体の励起状態ダイナミクス

(九大工[1]・九大院工[2]・九大 CMS[3]) ○ブンマン ナッタニシャー[1]・佐々木 陽一[2,3]・君塚 信夫[2,3]

Excited-state Dynamics of Porphyrin Derivatives under Strong Light-Matter Coupling ([1]*Fac. Eng., Kyushu Univ.*, [2]*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, [3]*CMS, Kyushu Univ.*) ○Nutnicha Boonmong,[1] Yoichi Sasaki,[2,3] Nobuo Kimizuka[2,3]

When a photon strongly interacts with an organic dye (strong coupling) in a microcavity, the strong interaction forms two hybridized states called exciton-polaritons (Fig 1, UP, LP). These strong-coupled states are expected to modify the energy/electron transfer dynamics of materials[1)], and studies based on new chromophore development and aggregation state control have been of growing importance. In this work, we focus on controlling the solid state aggregation of the active layer with porphyrin derivatives to elucidate the excited-state dynamics under strong coupling. Here, we successfully fabricated exciton-polaritons cavities with a porphyrin derivative with bulky substituents. The presentation will discuss the excited-state dynamics of the cavity under strong coupling.

Keywords : Strong light-matter coupling; Exciton-polariton; Porphyrin derivative; Excited-state dynamic; Optical cavity

光共振器中で色素分子に光照射することで、光子と分子（励起子）が強く相互作用（強結合）し、励起子ポラリトンと呼ばれる新しい状態が形成される（図 1, UP, LP）。近年、このポラリトン形成下におけるエネルギー・電子移動性質の変化が報告されており [1)]、色素の開拓や集合状態設計に基づく物性変調の原理解明が求められている。本研究では、ポルフィリン誘導体の固体状態における集合性を制御しながら、光ー物質強結合下における励起状態ダイナミクスの変化を評価した。

かさ高い置換基を有するポルフィリン誘導体を合成し、微小光共振器（平行平板銀ミラー）の作製を行った。図 2 から、角度依存反射スペクトルの分裂（UP, LP）が観測され、光子と励起子の強結合が確認された。発表では、強結合下での励起状態ダイナミクスと置換基の効果について報告する予定である。

1) T. Khazanov et al., *Chem. Phys. Rev.*, **2023**, *4*, 041305.

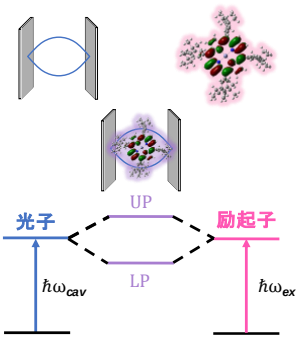


図 1. 光と励起子の強結合のエネルギーダイアグラム.

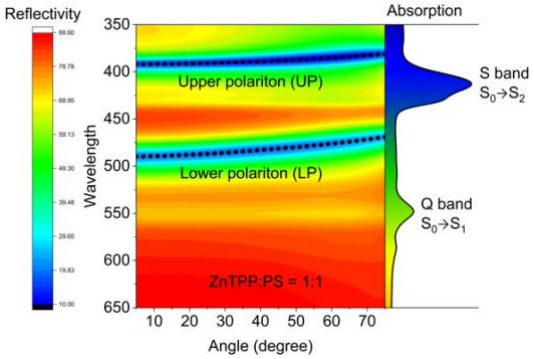


図 2. 共振器の角度依存反射スペクトルおよび吸収スペクトル.

© The Chemical Society of Japan

熱活性化遅延蛍光分子の単結晶における励起子拡散

(九大院理[1]・九大 OPERA[2]) ○大庭 拓也[1]・笠 僚宏[1]・中野谷 一[2]・安達 千波矢[2]・小川 知弘[1]・宮田 潔志[1]・恩田 健[1]
Exciton diffusion in single crystals of thermally activated delayed fluorescence molecules ([1]*Department of chemistry, Kyushu University*, [2]*OPERA, Kyushu University*) ○Takuya Oba[1], Tomohiro Ryu[1], Hajime Nakanotani[2], Chihaya Adachi[2], Tomohiro Ogawa[1], Kiyoshi Miyata[1], Ken Onda[1]

In the application of organic materials to optoelectronics devices, elucidation of the exciton diffusion length in the solid state and optimization of the device structure is important. In this study, we have studied the exciton diffusion length of a single crystal of organic luminescent molecules that exhibit thermally activated delayed fluorescence such as 1,2,3,5-tetrakis(carbazole-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)[1] using time-resolved photoluminescence spectroscopy (TR-PL)[2]. TR-PL measurements depending on the excitation density show that the apparent emission lifetime of 4CzIPN becomes shorter with increasing excitation density (Fig.1). In the presentation, we will discuss the exciton diffusion length based on the changes of the emission lifetime and the excited-state dynamics of the S_1 state.
Keywords : Exciton diffusion; 4CzIPN; Time-resolved photoluminescence spectroscopy

有機材料をオプトエレクトロニクスデバイスへ応用する上では、固体中の励起子拡散長を明らかにし、デバイス構造を最適化することが重要である。本研究では、1,2,3,5-テトラキス(カルバゾール-9-イル)-4,6-ジシアノベンゼン（4CzIPN）をはじめとした熱活性化遅延蛍光を示す発光性有機分子[1]の、単結晶中における励起子拡散長を求めることを目的として、時間分解発光分光（TR-PL）を用いて検討した[2]。TR-PL の励起密度依存測定により、励起密度の増加に伴い 4CzIPN の発光寿命が短寿命化することが明らかとなった（Fig.1）。発表では、この発光寿命の変化を基に、S_1 状態の励起状態ダイナミクスをふまえた励起子拡散長の推定を中心に議論を行う。

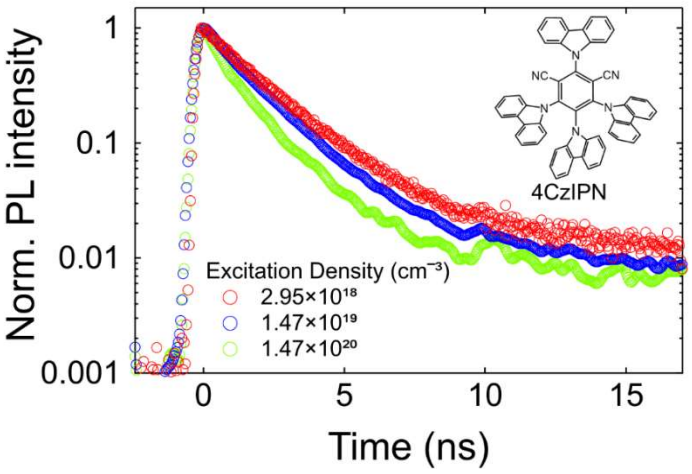


Figure1. Time-resolved photoluminescence spectra of 4CzIPN

Reference: 1) Uoyama *et al. Nature,* **2012**, 492, 234-238
2) Shaw *et al. Advanced Materials,* **2008**, 20, 3516-3520

© The Chemical Society of Japan

時間分解発光分光法を用いた希土類アップコンバージョンナノ粒子における発光ダイナミクスの組成依存性の研究

(九大院理[1]・早稲田大学院先進理工[2]・帝京科大生命環境[3])○辰井 謙斗[1]・宮崎 栞[1]・髙田 亜美[1]・杉岡 寛爾[1]・小松﨑 涼太[2]・溝口 隆介[3]・石井 あゆみ[2]・宮田 潔志[1]・恩田 健[1]

Composition dependence of emission dynamics of lanthanide-doped core-shell structured nanoparticles studied by time-resolved photoluminescence spectroscopy ([1]*Kyushu Univ.*, [2]*Waseda Univ.*, [3] *Teikyo Univ. of Sci.*)
○ Kento Tatsui[1], Shiori Miyazaki[1], Ami Takada[1], Kanji Sugioka[1], Ryota Komatsuzaki[2], Ryusuke Mizoguchi[3], Ayumi Ishii[2], Kiyoshi Miyata[1], Ken Onda[1]

Trivalent lanthanide ions doped nanoparticles are expected to be photon upconversion (UC) luminescent materials. UC luminescent properties depend on the composition of nanoparticles [1]. Therefore, understanding the UC mechanism in different compositions is important. However, the energy conversion process of UC luminescence is complex, and its details remain unclear. In this study, we elucidated the UC dynamics of two types of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped core-shell nanoparticles (Fig. 1a) by using time-resolved photoluminescence spectroscopy. We revealed that both nanoparticles show UC luminescence following the same upconversion processes (Fig. 1b). On the other hand, the time constants for UC luminescence were very different (Fig. 1c). This result suggests that variations in the composition of nanoparticles affect the time constants for the upconversion process, influencing the luminescent properties.
Keywords : Photon upconversion; Time-resolved emission spectroscopy; Lanthanide ion

3 価希土類イオンを添加したナノ粒子はアップコンバージョン（UC）発光材料として注目されている。UC 発光は、ナノ粒子の組成の違いにより大きく変化するため[1]、異なる組成における UC 機構の理解は重要である。しかし、UC 発光のエネルギー変換過程は複雑であり、その詳細は明らかになっていない。本研究では時間分解発光分光法（TR-PL）を用いて異なる組成を持つ二種類の Yb^{3+}、Er^{3+}共添加型コアシェル型ナノ粒子（Fig. 1a）における UC 発光ダイナミクスの比較を行った。TR-PL 測定により、これらのナノ粒子は、Yb^{3+}励起後同様の UC 過程をとり、Er^{3+}の UC 発光が生じることが分かった（Fig. 1b）。一方で、UC に要する時間は大きく異なっていた（Fig. 1c）。この結果から、ナノ粒子における組成の違いが UC の時定数に影響を及ぼし、発光特性を変化させる要因となると考えられる。

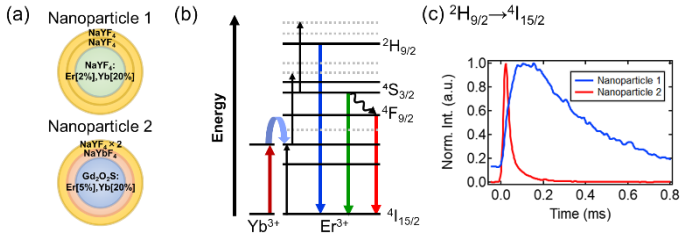


Fig.1 (a) Schematic diagram of nanoparticle. (b) UC mechanism from photoexcitation of Yb^{3+} to UC luminescence of Er^{3+}. (c)Temporal change of emission intensity of $^2H_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ after pulsed excitation at 980 nm.

[1] A. Ishii, T. Miyasaka, Adv. Photon. Res., **2023**, *4*, 2200222.

© The Chemical Society of Japan

Ultrafast spectroscopy of oligomers of Au(I) complex in aqueous solutions containing cationic surfactants

(*[1]Grad. Sch. Sci. and Eng., Univ. of Toyama, [2]Mol. Spec. Lab., RIKEN*) ○Daichi Inoue[1], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1], Tsukasa Takanashi[2], Tahei Tahara[2]

Keywords: Aurophilic Interaction, Ultrafast Spectroscopy, Emissive Oligomers, Nuclear Wave Packet Motion, Structural Relaxation

$[Au(CN)_2]^-$ forms emissive oligomers in aqueous solutions due to aurophilic interaction. Recently, we found that additions of cationic surfactants to $[Au(CN)_2]^-$ aqueous solutions considerably promote the formation of $[Au(CN)_2]^-$ oligomers. In this study, picosecond time-resolved emission spectra (TRES) and femtosecond transient absorption spectra (TAS) were measured to reveal the photo-excited dynamics of $[Au(CN)_2]^-$ oligomers in aqueous solutions containing cationic surfactants.

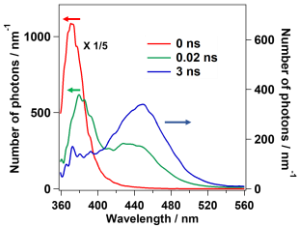


Fig. 1 Time-resolved emission spectra of $[Au(CN)_2]^-$ and HTA solutions. (40 mM, λ_{ex} = 311 nm)

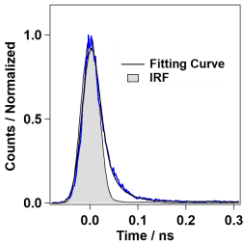


Fig. 2 Temporal profile of emission signal. (40 mM, λ_{obs} = 380- 390 nm, λ_{ex} = 311 nm)

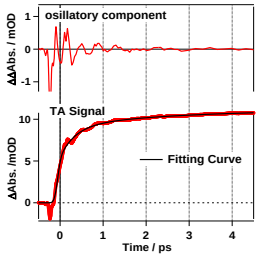


Fig. 3 Temporal profile of transient absorption signal and. the oscillatory component. (λ_{obs} = 600 nm, λ_{ex} = 310 nm)

In TRES recorded for $K[Au(CN)_2]$ and hexadecyl trimethyl ammonium chloride (HTA) in a mixed solvent (water 80% and acetonitrile 20%; [$K[Au(CN)_2]$] = [HTA] = 40 mM), intense fluorescence was observed after photoexcitation at 370 nm (Fig. 1). After the decay of the fluorescence (τ_f = 28 ps, Fig. 2), relatively weak emission bands peaked at 380-390 nm and 420-440 nm were observed. These are attributed to the phosphorescence of T_1 trimers and T_1 tetramers, respectively.[1] These emissions decayed with the time constant of 2.6 ns, and the emission at 460 nm rose with the same time constant. The latter is assignable to the phosphorescence of T_1 pentamers.[1] Femtosecond TAS exhibited a rise of an absorption band at around 600 nm with the constants of 0.35, 2.6, and 23 ps (Fig. 3). The 0.35-ps and 2.6-ps processes are $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing (ISC) of the excited trimers and the structural relaxation of the T_1 trimers, respectively.[1] The 23-28 ps-process is attributed to the $S_1 \rightarrow T_1$ ISC in the tetramer or larger oligomers although the time constant is longer than those in aqueous solutions (~3 ps[1]). TAS temporal profile at 600 nm exhibits modulation with a frequency of 80 cm^{-1} (Fig. 3), which is assignable to the Au-Au stretching motion in the T_1 trimer because the frequency is similar to those observed in aqueous solutions.[1] Modulation components in the TAS temporal profile for the excited tetramer or larger oligomer were not observed, which indicates that the structure of the excited-state tetramer formed in the presence of the surfactants is different from that in the aqueous solutions.

1) M. Iwamura *et. al., Phys. Chem. Phys. Chem*., 2023, **25**, 966 – 974

© The Chemical Society of Japan

キラル化合物をドープした発光性ポリマー薄膜の光物性評価と発光デバイス開発

(茨城大院理工[1]・北里大理[2]) ○朝日 宗将[1]・吉田 和樹[1]・長谷川 真士[2]・真崎 康博[2]・西川 浩之[1]

Photophysical properties of thin films comprising achiral polymer doped with chiral compounds and their application into light-emitting devices ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*School of Science, Kitasato University*) ○Kazuyuki Asahi,[1] Kazuki Yoshida,[1] Masashi Hasegawa,[2] Yasuhiro Mazaki,[2] Hiroyuki Nishikawa[2]

We have been investigating thin films composed of achiral luminescent polymers such as poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) and poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole) (F8BT) doped with chiral perylenediimide derivatives (*R,R*)-/(*S,S*)-BPP or chiral liquid crystals cholesterol oleyl carbonate (COC), along with development of light-emitting devices chiral doped thin films as CPL emitters.[1)~3)] In this work, we have examined conditions associated with the fabrication of thin films, specifically the temperature of precoating solutions and annealing of the films. When the PFO-BPP solutions before spin-coating were stirred at 100°C for 2 hours and increase of the annealing temperature from 140°C to 180°C resulted in a significant improvement in both circularly dichroism and circularly polarized luminescence.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Luminescent Polymer; Chiral Doping; Thin Film; Circular Dichroism

当研究室ではアキラルな発光性ポリマーである PFO や F8BT に対しキラルなペリレンジイミド誘導体である (*R,R*)-/(*S,S*)-BPP あるいはキラルな液晶材料である COC をドープした薄膜及び OLED デバイスを作製し，そのキロプティカル特性を明らかにしてきた。[1)~3)] 今回，PFO にキラル BPP をドープした薄膜の作製条件を検討し，それらが光物性に与える影響を調べた。PFO と BPP を重量比 9:1 で混合した *m*-キシレン溶液を 100℃で 2 時間加熱撹拌した溶液を用いスピンコート膜を作製し，アニール温度を 140℃から 180℃まで上げることで，円二色性（CD）および円偏光発光（CPL）特性ともに大幅な向上が見られた（図 1）。

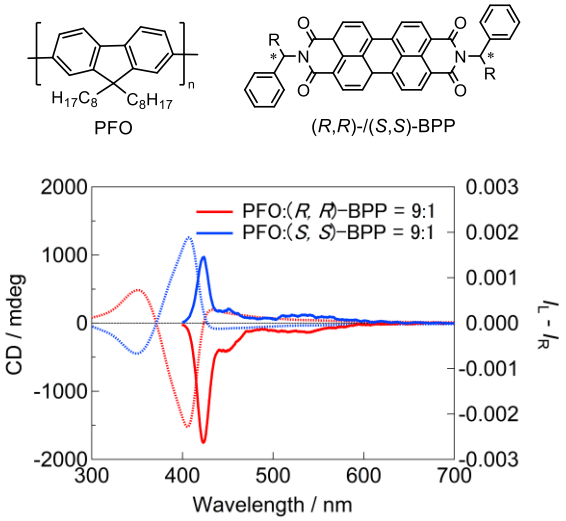


図 1. PFO: (*R,R*)-/(*S,S*)-BPP 薄膜の CD および CPL スペクトル（λ_{Ex} = 360 nm）

1) 第 16 回分子科学討論会，**2022**, 4D06, 4P034.
2) 日本化学会第 103 春季年会，**2023**, K203-4pm-02, P1-3am-30
3) 第 17 回分子科学討論会，**2023**, 1P020.

© The Chemical Society of Japan

凝集誘起増強発光を示すキラル Zn 錯体のキロプティカル特性

（茨城大院理工[1]・北里大院理[2]）○田内 大喜[1]・長谷川 真士[2]・真崎 康博[2]・西川 浩之[1]

Chiroptical properties of chiral Zn complexes exhibiting aggregation-induced enhanced emission ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Daiki Tauchi,[1] Masashi Hasegawa,[2] Yasuhiro Mazaki,[2] Hiroyuki Nishikawa[1]

We have been currently investigating the development of transition metal complexes coordinated with axially chiral ligands exhibiting circularly polarized luminescence (CPL) in the solid states. We have successfully synthesized a pair of enantiomeric Zn complexes featuring an axially chiral binaphthyl ligands manifesting pronounced fluorescence not only in solution but also solid states, indicating aggregation-induced enhanced emission. In this presentation, we report circular dichroism (CD) and CPL properties of the complexes in both solution and the solid state. In addition, synthesis and photophysical properties of a novel Zn complex, which have a dinuclear Zn coordination structure.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Zn complex; Axially chiral ligand; Aggregation-induced enhanced emission; Circular dichroism

近年、キラリティを有する発光材料を用いた円偏光発光デバイスの開発が盛んに行われている[1]。我々は新規な円偏光発光材料の開発を目的として金属錯体を基盤としたキラル発光性分子について研究を行っている。これまでに、固体状態で円偏光発光(CPL)を示す発光材料として、軸不斉を持つキラル配位子からなる金属錯体を開発した。錯体はビナフチル誘導体が配位した Zn 単核錯体であり、溶液および凝集状態で強い発光を示す凝集誘起増強発光体であることを明らかにしてきた。この錯体の溶液および固体状態での CD および CPL 特性を明らかにしたので報告する。また、新規錯体として、三座配位部位を有する２種類のキラル発光性 Zn 二核錯体の合成および構造の解明に成功したので、そのキロプティカル特性を含む光物理化学的性質についても報告する。

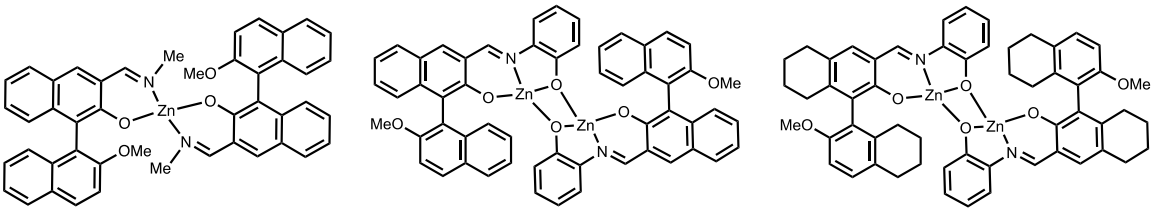


Fig. Zn 単核錯体と二核錯体の構造

[1] D. W. Zhang et al. *Chem. Soc. Rev*., 2020, **49**, 1331-1343.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

TICT 特性を有するドナー・アクセプター分子からの円偏光発光

(1. 東北大多元研，2. 東北大材料科学高等研究所，３ボルドー大学)○荒木 保幸[1]，大林 蓮[1]，和田 健彦[1]，Yospanya Wijak[2]，小田 玲子[2,3]

Circularly polarized luminescence of photo-excited donor-acceptor molecules with TICT properties ([1]*IMRAM, Tohoku University*, [2]*AIMR, Tohoku University, 3CNRS – Université de Bordeaux*) ○Yasuyuki Araki,[1] Ren Obayashi,[1] Takehiko Wada,[1] Yospanya Wijak[2], Reiko Oda[2,3]

In recent years, there has been increasing interest in luminescent materials that directly emit circularly polarized light due to their application as light sources for 3D displays.

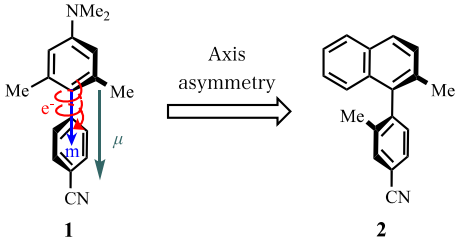
Although there has been active development of circularly polarized light emitting molecules from pure organic compounds, there has been no clear guideline for designing them.

In this work, we investigated the circularly polarized luminescence from a twisted intramolecular charge transfer (TICT) state with axial chirality and to study the mechanism of luminescence.

Keywords : Circularly Polarized Luminescence; Twisted Intramolecular Charge Transfer; Chirality

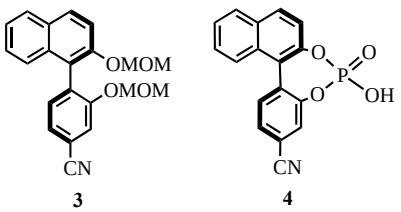
近年純粋な有機化合物からなる円偏光発光分子の開発が精力的に行われている。我々は円偏光発光特性を示す分子の発光機構解明を目指す研究の一環として，軸不斉を持つ分子内電荷移動状態(TICT 状態)からの円偏光発光について検討を行った。

本研究では TICT 状態を電子励起状態とする既知化合物 **1**[1)]に軸不斉を付与した化合物 **2**（図１）を検討した。HPLC による光学分割後 CPL 測定を行ったところ明瞭な異方性を観測できなかった (g_{em} = 2.0×10^{-4})。量子化学計算による検討を行ったところ、左右にねじれた TICT 状態からは、左右逆の円偏光が発せられる事が判明した。ここから **2** の TICT 状態には左右にねじれた構造がほぼ等しく存在し、したがって CPL が打ち消しあい、結果として小さな異方性因子となったと考察した。そこで、立体障壁もしくは化学結合で TICT 状態に至る回転方向を規制できると期待できる分子 **2** の類縁体 (**3**, **4**) を検討した（図２）。本発表では **3**, **4** の分光測定の結果を報告する。



1 **2**

図 1. TICT 分子.



3 **4**

図 2. 標的化合物.

1) Rene Lapouyade *et al.*, *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, *18*, 3388.

© The Chemical Society of Japan

ビス(ベンゾホスフィンドール)エタンを配位子とする金クラスターの合成と発光特性

（阪公大院理 [1]）○矢作 哲平 [1]・武藤 克也 [1]・中嶋 琢也 [1]

Photoluminescence of Gold Cluster Capped by Bis(Benzophosphindole)ethane

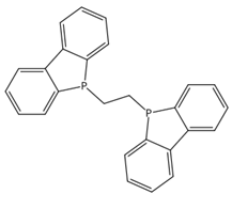
([1]*Osaka Metropolitan Univ.*) ○Teppei Yahagi,[1] Katsuya Mutoh,[1] Takuya Nakashima[1]

Ligand-protected gold nanoclusters are promising nanoscale materials with novel physicochemical properties derived from the distinctive geometric and electronic structures. In this study, novel gold nanoclusters capped by bis[benzo[b]phosphindole]ethane (bbpe) was synthesized. The molecular formula of the Ru- and Ir-doped gold nanoclusters were identified by ESI-TOF-MS, X-ray crystallography and NMR spectroscopy as $[RuAu_{12}(bbpe)_6]^{2+}$ and $[IrAu_{12}(bbpe)_6]^{3+}$, respectively. These gold nanoclusters showed the photoluminescence (PL) property. The PL was assigned to phosphorescence from the excited triplet state, responding to the concentration of molecular oxygen.

Keywords : Metal cluster; Photoluminescence

金属原子 13 個からなる正二十面体形の M_{13} 超原子は多くのナノクラスターで観察され、新しい光化学特性や機能性を見出すための重要な基本単位として注目されている。これまでに、$PPh_3CH_2PPh_3$ や $PPh_3(CH_2)_2PPh_3$ などのジホスフィン配位子を用いた金クラスターが報告されているが [1,2]、ジホスフィン配位子と Au_{13} コアとの相互作用や配位子の立体効果については完全に理解されていない。そこで本研究では、剛直な縮環構造を有するビス(ベンゾホスフィンドール)エタン（bbpe）を配位子とする金クラスターを合成し、構造物性相関を明らかにすることを目的とした。

bbpe を配位子とする金(I)塩化物を出発原料とし、Ru または Ir をドープした金クラスターを新たに合成した。ESI-MS 測定の結果から、合成した金クラスターは配位子 6 個で保護された$[RuAu_{12}(bbpe)_6]^{2+}$、$[IrAu_{12}(bbpe)_6]^{3+}$の組成を有することを明らかにした。また、種々の分光法により光学特性の詳細を検討し(Fig. 2)、$[RuAu_{12}(bbpe)_6]^{2+}$、$[IrAu_{12}(bbpe)_6]^{3+}$が、それぞれ、616 nm、596 nm をピークとし、量子収率 5%、50%、寿命 1.5 μs、4.8 μs の発光を示すことを明らかにした。また、窒素バブリングによりそれぞれの発光が増強したことから、合成した金クラスターのオレンジ色発光は、三重項状態からのりん光であると考えられる。



bbpe

Fig 1. bbpe の構造式

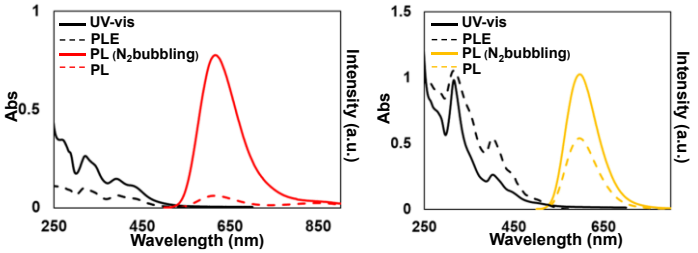


Fig 2. Ru 発光種(左図)と Ir 発光種(右図)の分光測定結果

1) S. Takano, H. Hirai, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 28.

2) H. Hirai, S. Takano, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu, T. Tsukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207290.

© The Chemical Society of Japan

電子線を用いたペリレン多量体の生成とその光学特性の解明

（早稲田大学[1]・分子研[2]）○森田 賢[1]・岡本 裕巳[1,2]・井村 考平[1]

Generation of Perylene Polymers Using Electron Beam Irradiation and Elucidation of Their Optical Properties ([1]*Graduate School of Waseda University*, [2]*Institute for Molecular Science*)
○Ken Morita,[1] Hiromi Okamoto,[1,2] Kohei Imura[1]

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have broad absorption bands and large cross sections, and are promising materials for organic light emitting devices. PAHs can be polymerized by electron beam (EB) irradiation. Precise control of the polymerization enables to manipulate optical properties of the products. In this study, we space-selectively polymerized a perylene crystal and elucidated the optical properties of the polymerized products.

Figure 1(a) shows a typical mass spectrum of the EB-irradiated perylene microcrystal. The mass peak observed at m/z = 252 is assigned to the monomer, and the peaks at m/z = 500, 502 and m/z = 750 are assigned to the dimer and the trimer of the perylene, respectively. Fig. 1(b) shows absorption spectra of the perylene crystal with and without the EB irradiation. The EB-irradiated perylene (red curve) shows an increase of the absorbance in the long wavelength region compared to that of the monomer (blue curve). These results indicate that the perylene is polymerized and generates the extended π-conjugated molecules. Currently, we are analyzing the geometrical structure of the products.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Electron Beam Irradiation; Polymerization

多環芳香族炭化水素（PAH）は，幅広い光吸収帯，光学断面積を示すことから有機光デバイスへの応用が期待されている。PAH は，紫外線や電子線の照射によりラジカル反応を誘起し多量化することができる。精密な多量化により生成した化合物の光学特性の変調が可能となる。本研究ではペリレン結晶に対して電子線を照射することで，ペリレンを空間選択的に多量化し，その光学特性を評価した。

電子線を照射した試料の質量スペクトルを図 1（a）に示す。図から，ペリレン単量体のイオンピーク（m/z = 252）に加えて二量体に帰属されるイオンピーク（m/z = 500, 502）と三量体に帰属されるイオンピーク（m/z = 750）が観測された。図 1（b）に，電子線を照射したペリレン試料の吸収スペクトルを示す。電子線を照射したペリレンでは，単量体に比べて長波長領域の吸収強度が増大したことがわかる。これらの結果は，電子線照射により π 共役長が拡張した多量体の生成を示唆する。生成した分子の構造については，発表当日議論する。

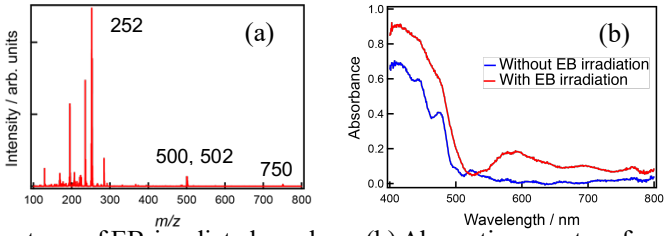


Figure 1. (a) Mass spectrum of EB-irradiated perylene. (b) Absorption spectra of a perylene crystal with (red) and without (blue) EB irradiation.

© The Chemical Society of Japan

CoPt ナノ粒子およびその複合体が示す磁気光学効果

（東大生研）○張 晨・石田拓也・Lee Seung Hyuk・立間 徹
Magneto-optical effects of CoPt nanoparticles and their composites (*IIS, The Univ. of Tokyo*)
○Chen Zhang, Takuya Ishida, Seung Hyuk Lee, Tetsu Tatsuma

Recently, magneto-optical effects of magnetic nanoparticles, plasmonic nanoparticles, and their composites attract much attention. Strong magneto-optical responses are expected to lead to optical communication devices and plasmon sensors with high performances. In the present work, we fabricated composites of magnetic CoPt alloy nanoparticles and plasmonic Au or Ag, and studied enhancement of their magneto-optical effects based on interaction between CoPt and Au or Ag.
Keywords : Magneto-Optical Effect; Nanoparticles; Localized Surface Plasmon Resonance; Magnetic Circular Dichroism; Alloy

近年、磁性ナノ粒子やプラズモニックナノ粒子、それらの複合体による磁気光学効果が注目されている。強い磁気光学応答は、光通信やプラズモンセンサなど、光機能デバイスの高性能化に繋がると期待される。本研究では、磁性を持つ CoPt 合金ナノ粒子とプラズモニックな Au や Ag との複合体を作製し、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）による磁気光学効果の増強について調べた。

CoPt 合金ナノ粒子は、$Co(acac)_2$ と $Pt(acac)_2$ をオレイルアミンにより還元する共還元法により液相合成した[1](Fig. 1a,b)。得られた CoPt ナノ粒子のサイズは 5.1±0.3 nm であった。これをガラス基板に担持し、そこに Au または Ag を蒸着することで、CoPt/Au または CoPt/Ag の複合体を作製した。CoPt に由来する~370 nm の MCD ピーク(Fig. 1c, d)は、Au または Ag の蒸着により長波長シフトし、CoPt/Au 複合体の場合は MCD が減少し、CoPt/Ag 複合体の場合は MCD が増大した。一般的に Au の LSPR が~520 nm 以上に存在するのに対し、Ag の LSPR は~380 nm 以上に存在するため、CoPt の MCD シグナルと Ag の LSPR 波長が重なったことで、磁性材料―プラズモニック粒子間の相互作用に基づく磁気光学効果の増強が観測された可能性がある。

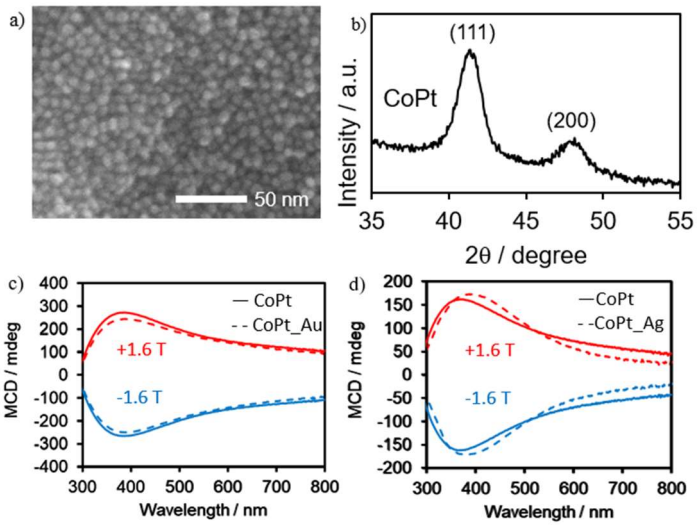


Fig. 1 (a) SEM image and (b) XRD pattern of CoPt nanoparticles. (c, d) MCD spectra of CoPt, CoPt/Au, and CoPt/Ag nanoparticles.

[1] J. Li, S. Sharma, X. Liu, Y.-T. Pan, J. S. Spendelow et al., *Joule* **2019**, *3*, 124-135.

© The Chemical Society of Japan

Protonation of Terarylethene Photochromic Compounds – Towards On-demand Reaction Activation

([1]*Université Paris-Saclay, Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay, CNRS, PPSM*, [2]*Université Paris-Saclay, CNRS, ICMMO*) Léa Chocron,[1] ○Keitaro Nakatani,[1] Rémi Métivier,[1] Pei Yu[2]

Keywords: Photochromism; Terarylene; pH-dependent property; Energy storage

As photochromic compounds, terarylethenes undergo reversible light-induced reaction between two isomers, a colorless open form (**OF**) and a colored closed form (**CF**). **CF** is evolved from **OF** upon UV irradiation, shows high stability, and thus can be stored at least for several days.[1]

Our study focuses on terarylethenes bearing pyridine moieties (Figure 1), where **CF** to **OF** ring-opening reaction can be activated by protonation (Figure 2).[2,3] Upon addition of *para*-toluenesulfonic acid (PTSA), **CF** spontaneously vanishes within an hour (for **1**), or even faster, within 5 min (for **2**).[4] Moreover, a sub-stoichiometric (catalytic) amount of acid is enough to observe this phenomenon.

We report on spectroscopic and kinetical properties of such photochromic systems, supported by theoretical calculations. A cascade-type mechanism is proposed to describe the proton-triggered ring-opening reaction, and to evaluate the catalytic efficiency.

Such reaction activation method might play a role in applications, such as energy storage and on-demand release, the more so as the small amount of protons introduced can be easily neutralized to grant the cyclability.

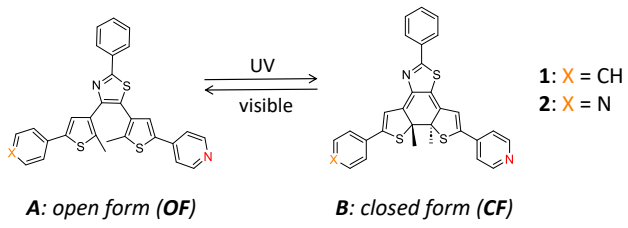


Figure 1. Photochromic terarylenes with pyridine moieties

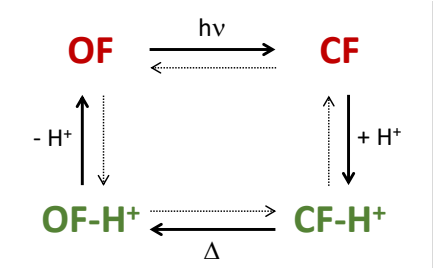


Figure 2. Protonation-activated **CF-H**$^+$ to **OF-H**$^+$ reaction

1) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174. 2) C. Coudret, T. Nakagawa, T. Kawai, J.-C. Micheau, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1386. 3) J. Gurke, M. Quick, N. P. Ernsting, S. Hecht, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2150. 4) N. Baggi, A. Léaustic, S. Groni, E. Anxolabéhère-Mallart, R. Guillot, R. Métivier, F. Maurel, P. Yu, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12866. 5) Z. Wang, P. Erhart, T. Li, Z.-Y. Zhang, D. Sampedro, Z. Hu, H. A. Wegner, O. Brummel, J. Libuda, M. Brøndsted Nielsen, K. Moth-Poulsen, *Joule* **2021**, *5*, 3116.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 04. 物理化学—物性：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-1vn] 04. 物理化学—物性

座長：横森 創

日本語
15:55 ~ 16:05
[A1441-1vn-01]
異なるアリールカルボン酸を有するテトラチエニレンからなる水素結合有機構造体の結晶構造変化
○齋藤 元輝[1]、武田 貴志[2]、出倉 駿[1,3]、芥川 智行[1,3] (1. 東北大院工、2. 信州大理、3. 東北大多元研)

日本語
16:05 ~ 16:15
[A1441-1vn-02]
ビス-ペリアズレン連結二量体の電子構造の荷電、スピン状態依存性についての理論研究
○島田 魁智[1]、岸 亮平[1,2,3,4]、北河 康隆[1,2,3,4,5] (1. 阪大院基礎工、2. 阪大QIQB、3. 阪大ICS-OTRI、4. 阪大RCSEC、5. 阪大CSRN)

日本語
16:15 ~ 16:25
[A1441-1vn-03]
キナクリドン色素を基盤とした電子供与体の合成と物性
○石﨑 千晴[1]、武田 貴志[1] (1. 信大)

日本語
16:25 ~ 16:35
[A1441-1vn-04]
2-(*p*-ベンゾキノニル)ベンゾチアゾール誘導体の合成と構造および物性
○對馬 敏高[1]、武田 貴志[2]、出倉 駿[1,3]、坂井 賢一[4]、芥川 智行[1,3] (1. 東北大院工、2. 信州大理、3. 東北大多元研、4. 公立千歳科学技術大)

日本語
16:35 ~ 16:45
[A1441-1vn-05]
ポリオキソメタレートからなるフレームワーク構造体における溶媒脱離過程
○和多 陸斗[1]、松本 大輝[2]、鈴木 敦子[2]、綱島 亮[2] (1. 山口大理、2. 山口大院創成科学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[A1441-1vn-06]
Li2([18]crown-6)3[Ni(dmit)2]2(H2O)4結晶へのアミノ酸導入と結晶内でのペプチド形成
○長友 里央菜[1]、伊藤 みづき[1]、眞邉 潤[1]、加藤 智佐都[1]、藤林 将[2]、井上 克也[1,3,4,5]、芥川 智行[6]、高橋 仁徳 [7]、中村 貴義[7]、西原 禎文[1,8,5,4] (1. 広島大院先進理工、2. 宇部高専、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際研究拠点、5. 広島大先進セ、6. 東北大多元研、7. 北大電子研、8. JST さきがけ)

日本語
16:55 ~ 17:05
[A1441-1vn-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ 結晶を用いた分子の吸脱着と物性評価

○永田 翔[1]、加藤 智佐都[1]、Cosquer Goulven[2,3]、藤林 将[4]、井上 克也[1,2,3,5]、芥川 智之[6]、高橋 仁徳[7]、中村 貴義[7]、西原 禎文[1,3,5,8] (1. 広大先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 広島大キラル国際研究拠点、4. 宇部高専、5. 広島大先進セ、6. 東北大多元研、7. 北大電子研、8. JST さきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

異なるアリールカルボン酸を有するテトラチエニレンからなる水素結合有機構造体の結晶構造変化

（東北大院工[1]・信州大理[2]・東北大多元研[3]）
○齋藤　元輝[1]・武田　貴志[2]・出倉　駿[1,3]・芥川　智行[1,3]

Structural Changes in Hydrogen-bonded Organic Framework of Tetrathienylene with Different Aryl Carboxylic Acid Groups ([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Faculty of Science, Shinshu University,* [3]*IMRAM, Tohoku University*) ○Genki Saito,[1] Takashi Takeda,[2] Shun Dekura,[1,3] Tomoyuki Akutagawa[1,3]

We discuss on HOFs consisting of tetra[2.3]thienylene with different aryl carboxylic acid groups at the peripheral positions (**1**,**2** in Fig. 1). Compared to previously reported HOF of **2** with ideal diamondoid hydrogen bonded assembly, HOF of **1** formed similar but distorted one with 10-fold interpenetration with a smaller void space. Bending orientation of the carboxylic acids towards the tetrathienylene core through a thiophene spacer caused distortion in the diamondoid assembly and reduction in the channel size.

Keywords : Tetrathienylene; Molecular assembly; HOF; Adsorption

我々は以前にテトラ[2,3]チエニレンにフェニルカルボン酸を導入した分子 **2**（図 1）が、歪みの少ないダイヤモンド型水素結合ネットワークを形成し、それが 10 重に相互貫入した構造を有する HOF を形成することを見出した[1]。**2** のフェニレン基と異なるπ電子系スペーサーを導入することにより、HOF 中の水素結合ネットワークや HOF の光学特性・電子物性の変調が期待できる。本発表では、アリール基としてチエニル基を導入した分子 **1** からなる HOF を報告する。

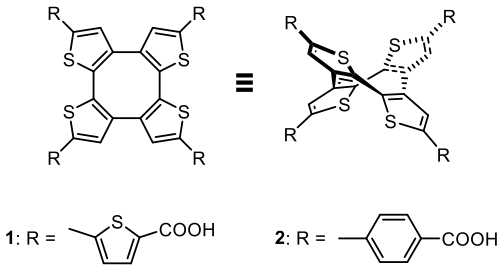


図 1.　分子 **1, 2** の化学構造

1 からなる HOF は **2** の HOF と同様に、サドル型分子が四重の分子間水素結合を形成し、ダイヤモンド型のフレームワークを形成し、それが 10 重に相互貫入した構造を形成していた。一方で、**1** の HOF が形成するダイヤモンド型フレームワークは、**2** のそれと比較して大きく歪んでいることが確かめられた（図 2）。チオフェンスペーサーを介してカルボン酸の向きがテトラチエニレン側に曲げることで、ダイヤモンド構造に歪みをもたらすとともに、チャネルサイズの大きな縮小を引き起こした。

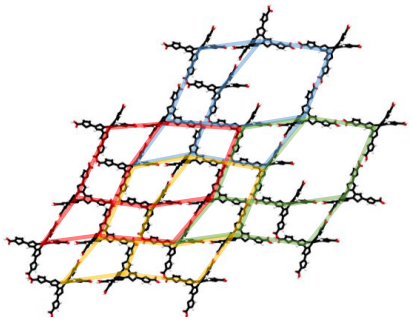


図 2.　**1** の HOF のダイヤモンド構造

1.　斎藤、武田、芥川 日本化学会第 103 回春季年会講演予稿集 K204-2vn-14

© The Chemical Society of Japan

ビス-ペリアズレン連結二量体のアニオン種・カチオン種の電子構造についての理論研究

(阪大院基礎工[1]・阪大 QIQB[2]・阪大 RCSEC[3]・阪大 ICS-OTRI[4]・阪大 CSRN[5])
○島田魁智[1]・岸亮平[1,2,3,4]・北河康隆[1,2,3,4,5,]

Theoretical study on the electronic structure of anion and cation species of directly linked bis-periazulene dimers

([1]Graduate of Engineering Science, Osaka University, [2]QIQB, Osaka University, [3]RCSEC, Osaka University, [4]ICS-OTRI, Osaka University, [5]CSRN, Osaka University)
Kaichi Shimada[1], Kishi Ryohei[1,2,3,4], Yasutaka Kitagawa[1,2,3,4,5]

Synthesis and isolation of bis-periazulene (cyclohepta[*def*]fluorene) derivatives were reported, and their unique open-shell electronic structures were revealed. On the other hand, the synthesis and isolation of several directly linked azulene dimers showing unique linking-position-dependent electronic structures and properties were reported. In this regard, directly linked dimers of bis-periazulene can be attractive candidates for novel stimuli-responsive open-shell molecular systems with tunable electronic properties. Here, we theoretically investigated the geometric features and electronic structures of several dimers of bis-periazulene in the anionic and cationic states using quantum chemical calculations.

Keywords : Bis-periazulene, Azulene, Quantum Chemical Calculation, Open-shell Charcater

近年、ビス-ペリアズレン（シクロヘプタ[*def*]フルオレン）誘導体の合成と単離が報告され、アズレンとは異なる特異な電子構造を示すことが明らかになった[1)]。この系では、閉殻型構造、アズレン骨格由来の双性イオン型構造に加え、複数の開殻型構造の共鳴混成体として記述され(Fig. 1)、外部環境の変化に敏感であると考えられる。一方、アズレンを直接繋いだ連結二量体は、その結合位置によって異なる電子構造を示すことから、有機電界効果トランジスタへの応用が注目されている[2)]。一部の二量体では七員環の特性を活かし、pH によって可視光領域で可逆的な吸収波長の変化を示すことも報告されている。[3)]

そこで本研究では、新たな刺激応答性開殻分子系の候補としてビス-ペリアズレンの種々の連結二量体に着目した。二量体のアニオン、カチオン状態の構造や電子状態を量子化学計算により検討し、連結位置と各状態での主要な共鳴構造の関係を解析することで、電子状態を制御する因子について議論した。

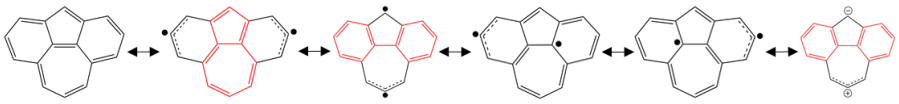


Fig.1 Important canonical forms in the resonance structure of bis-periazulene

1) Horii, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370-3375.
2) Katagiri, H. et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 4738-4746.
3) Murai, M. et al., *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2721-2725.

© The Chemical Society of Japan

キナクリドン色素を基盤とした電子供与体の合成と物性

（信大理 [1]）○石﨑千晴 [1]・武田 貴志 [1]
Preparation of Quinacridone-Based Electron Donors and their Physical Property ([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University*) ○Chiharu Ishizaki,[1] Takashi Takeda[1]

Quinacridone-based electron donors with different diarylethenyl substituents were prepared and their redox and optical properties were investigated. CV measurements of **1a** in MeCN revealed three reversible oxidation waves with different intensity at E_{ox} = 0.27, 0.38, and 0.78 V. This result suggests the presence of conformational isomers in the neutral state, which are stepwise oxidized to the corresponding dication $\mathbf{1a}^{2+}$ (Fig. 1). Irradiation of 254 or 365 nm UV light to a solution of **1a** induced different change in UV-Vis spectra with isosbestic points, suggesting stepwise photochromism.
Keywords：Quinacridone, Dye, Redox, Molecular Structure, Dynamic Behavior

芳香族五環系ジアミノジケトンであるキナクリドンは、優れた光物理的・電子的性質を有する。一方、刺激に対し構造が変化する動的応答系は、応答前後における化合物の双安定性を付与することが可能である。我々はキナクリドンを基盤とした動的応答系分子の検討を行ってきた [1]。本研究では、種々のジアリールメチレン基を導入したキナクリドン(**1**)を合成し、その酸化還元特性および光学特性について調査した。

1a のサイクリックボルタンメトリーをアセトニトリル中で測定すると、E_{ox} = 0.27, 0.38, 0.78 V に異なる強度の三つの可逆的な酸化波が観測された。この結果より、**1a** は酸化電位の異なる配座が存在し、段階的にジカチオンへ酸化されていると考えられる(Fig. 1)。**1a** のジクロロメタン中の UV-Vis スペクトルでは、322, 456 nm に吸収極大が観測された。興味深いことに、この溶液に 254 nm および 365 nm の光を照射すると、等吸収点を有する、異なるスペクトル変化が観測された。このことは、段階的な光反応に基づくフォトクロミズムが存在することを示唆する。

現在、**1** の構造、動的挙動、光反応について調査を行っている。

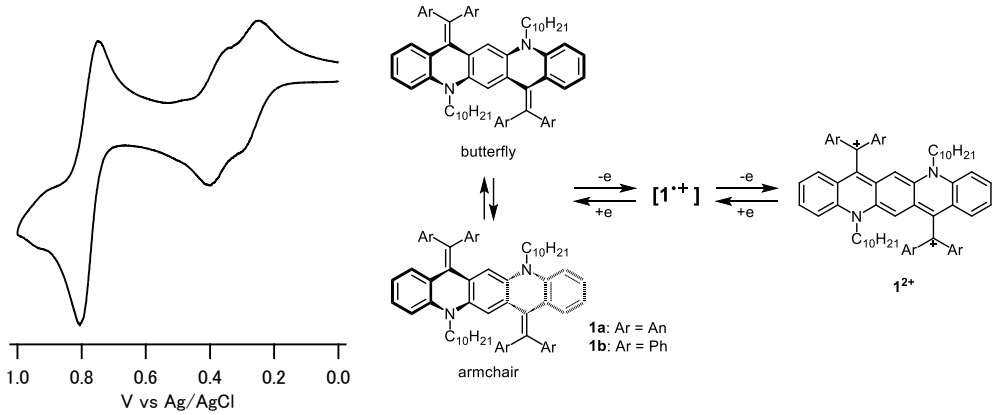


Figure 1 (a) Cyclic voltammogram of **1a** in MeCN. (b) Chemical structure of **1** and plausible dynamic equilibrium and redox behavior of **1a**.

1. T. Takeda et al. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9669.

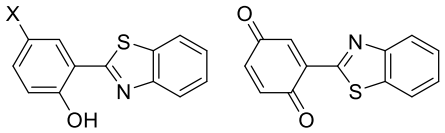
© The Chemical Society of Japan

2-(*p*-ベンゾキノニル)ベンゾチアゾール誘導体の合成と構造および物性

（東北大院工[1]・信州大理[2]・東北大多元研[3]・公立千歳科学技術大[4]）○對馬 敏高[1]・武田 貴志[2]・出倉 駿[1,3]・坂井 賢一[4]・芥川 智行[1,3]
Syntheses, Structures and Physical Properties of 2-(*p*-benzoquinonyl)Benzothiazol Derivatives ([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]*Faculty of Shinshu University*, [3]*IMRAM Tohoku University*, [4]*Chitose Institute of Science and Technology*) ○ Toshitaka Tsushima,[1] Takashi Takeda,[2] Shun Dekura,[1,3] Ken-ichi Sakai,[4] Tomoyuki Akutagawa[1,3]

2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) shows the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence. Previously, we had reported the HBT derivative **1** and its charge-transfer (CT) complexes with *p*-benzoquinone (BQ). Herein, we synthesized the HBT derivative with BQ moiety (**2**), which electronic structure, optical properties, and crystal structure were evaluated.
Keywords : p-benzoquinone; Quinhydrone; Benzothiazol

2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール（HBT）は、大きなストークスシフトを有する特徴的な励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)型発光を示す[1]。我々は、これまでにハイドロキノン部位を有する HBT 誘導体 **1** を合成し、*p*-ベンゾキノン(BQ)およびテトラシアノキノジメタン(TCNQ）との電荷移動錯体を作製し、その結晶構造を報告している[2]。本研究では、キンヒドロン型錯体の形成を目的とし、**1** を酸化した BQ 誘導体 **2** を新規に合成し、その構造と物性を評価したので報告する(Scheme 1)。



Scheme 1 分子 **1** と **2** の分子構造

DMF 溶液中で **2** および BQ の CV 測定を行った(Fig. 1)。**2** は BQ とは異なり 3 段階の可逆な酸化還元挙動を示し、BQ より高電位側に還元ピークが観測された。従って、**2** は BQ より電子アクセプター性が向上していることが示唆された。このことは、理論計算からも支持され、**1** との電荷移動錯体の形成が期待できる。当日は、**1** と **2** の電荷移動錯体についても報告する。

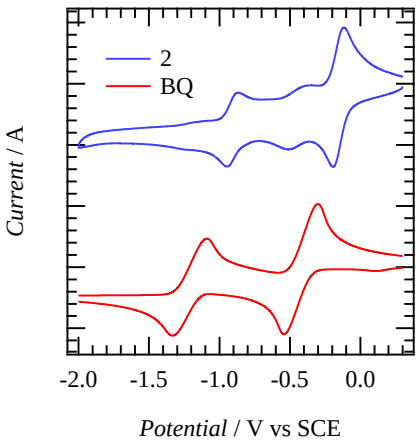


Fig. 1 分子 **2** および BQ の CV チャート(in DMF vs SCE)

1) A. Heller, *et al, J. Phys. Chem.*, **1970**, *74*, 4473-4480.
2) 對馬敏高, 第 17 回分子科学討論会, 2023

© The Chemical Society of Japan

ポリオキソメタレートからなるフレームワーク構造体における溶媒脱離過程

(山口大理[1]・山口大院創科[2])○和多 陸斗[1]・松本 大輝[2]・鈴木 敦子[2]・綱島 亮[2]

Solvent Desorption Process Observed for Polyoxometalate-based Framework Structure

([1]*Faculty of Science, Yamaguchi University*, [2]*Graduate School of Science and Technology for Innovation*, *Yamaguchi University*) ○Rikuto Wada[1], Daiki Matsumoto[2], Atsuko Masuya-Suzuki[2], Ryo Tsunashima[2]

We have investigated phase change and endothermic process of dehydration induced crystal-to-amorphous-to-crystal transformation in polyoxometalate-based framework structures. In this study, we report the structure and thermal properties during structural transformation of polyoxometalate-based $X_6[M^{II}_3V_{18}O_{42}(H_2O)_{12}(YO_4)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Zn, Co, Mn, Cd).
Keywords : Phase change materials; Thermal property; Polyoxometalate

{V_{18}}型ポリオキソメタレートを遷移金属イオン M(M = Ni, Zn, Co, Mn, Cd)で架橋したフレームワーク構造体 $X_6[M^{II}_3V_{18}O_{42}(H_2O)_{12}(YO_4)]\cdot nH_2O$ (X = H, N_2H_5, Y = V, S)(**1**)は、結晶水の脱離に伴った結晶からアモルファスへの相変態を示し、その過程で 900 kJ/mol の大きな吸熱を伴うことが明らかになった。架橋金属のアキシャル位には{V_{18}}が配位し、エクアトリアル位に水分子が配位した構造であり、この結晶構造は M に寄らず同形である。しかし、格子長や配位水の熱力学的パラメーターは M に依存する。そこで今回、**1** の架橋金属を固溶化させ、変態過程の構造的理解や物性制御を試みた。

1 の架橋金属について様々な組み合わせを試行した結果、$Ni_{1-x}Zn_x$(x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1)について、良質な結晶を得ることに成功した。ICP 測定から求めた固溶体の組成比と仕込み比は比較的線形の関係にあり、グラフを図 1 に示した。また、SEM-EDS 測定から単結晶内における Ni と Zn イオンの分布が均一であった。P-XRD 測定の結果では、固溶体はすべて同形構造であり、Zn の比に従い回折ピークが低角側にシフトし、格子長が大きくなる変化が示された。

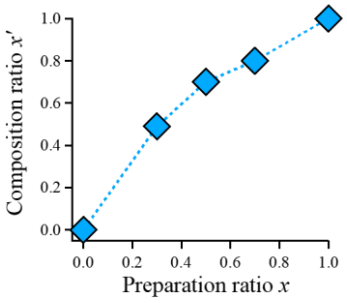


Fig1. 固溶体の組成比と仕込み比のプロット

試料調製時の架橋金属とのモル比から、結晶内での固溶比と格子長を制御が可能な全率固溶体であり、当日は固溶体の結晶相変態、熱分析の結果について議論する予定である。

© The Chemical Society of Japan

$Li_2([18]crown\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2(H_2O)_4$ 結晶へのアミノ酸導入と結晶内でのペプチド形成

（広島大院先進理工[1]・宇部高専[2]・広島大キラルノット超物質拠点[3]・広島大キラル国際研究拠点[4]・広島大先進セ[5]・東北大多元研[6]・北大電子研[7]・JST さきがけ[8]）○長友 里央菜[1]・伊藤 みづき[1]・眞邉 潤[1]・加藤 智佐都[1]・藤林 将[2]・井上 克也[1,3,4,5]・芥川 智行[6]・高橋 仁徳[7]・中村 貴義[7]・西原 禎文[1,4,5,8]

Amino acid into $Li_2([18]crown\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2(H_2O)_4$ crystal and peptide formation in the crystal.

([1]Grad. Sch, Adv. Sci. Eng. Hiroshima Univ, [2]NIT, Ube College, [3]SKCM[2]; [4]CResCent, [5]IAMR, Hiroshima Univ., [6]IMRAM, Tohoku Univ.,[7]RIES, Hokkaido Univ., [8]PRESTO, JST) ○Riona Nagatomo,[1] Mizuki Ito,[1] Jun Manabe,[1] Chisato Kato,[1] Masaru Fujibayashi,[4] Katsuya Inoue,[1,2,3,5], Tomoyuki Akutagawa,[6] Kiyonori Takahashi,[7] Takayoshi Nakamura,[7] Sadafumi Nishihara[1,3,5,8]

Peptides are constructed by formation of peptide bonds between amino acids. However, it is difficult to synthesize unbranched peptides by selectively reacts one of the end of the chain. In order to solve this chemical problem, we aimed to introduce amino acids into a crystal and synthesize straight-chain amino acid peptides in the crystal. We focused on $Li_2([18]crown\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2(H_2O)_4$, which can exchange cations within the crystal while maintaining its crystalline state.[1,2] In this work, we introduced L-lysine into the crystals by solid-state ion exchange and performed polymerization reaction in the crystals. As a result, we synthesized dimer and trimer of L-lysine. (fig.1)

Keywords： Ion channel; Supramolecular cation; Amino acid; Solid state ion exchange; Peptide

アミノ酸は分子内のアミノ基とカルボキシル基が互いに結合することでペプチドを構築する。しかし、特定の箇所の官能基を選択的に反応させ、枝分かれの無いペプチドを合成することは困難である。本研究ではチャネル構造を有する結晶内にアミノ酸を取り込み、結晶内で重合反応を進行させることで直鎖ペプチドの合成を目指した。アミノ酸を導入する結晶として当研究室で開発した固相イオン交換材料、$Li_2([18]crown\text{-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2(H_2O)_4$（**Li 塩**）に着目した[1)]。**Li 塩**は結晶状態を維持したまま結晶内のカチオンを交換できる、固相イオン交換機能を有している[2)]。

L-リシン塩酸塩水溶液に **Li 塩**を浸し、イオン交換を試みた。イオン交換後の結晶における ^{7}Li-NMR、質量分析などの結果、イオン交換によってチャネル構造内の Li^+をリシンへ交換することに成功した。さらに、イオン交換後の結晶を 465 K で加熱し、脱水縮合によるペプチド結合形成を試みた。加熱後の結晶について質量分析の結果、ダイマーやトリマーにあたるピークを検出し、結晶内でのペプチド合成を達成した（図 1）。当日は、イオン交換の進行、及び結晶内でのペプチド形成について議論する。

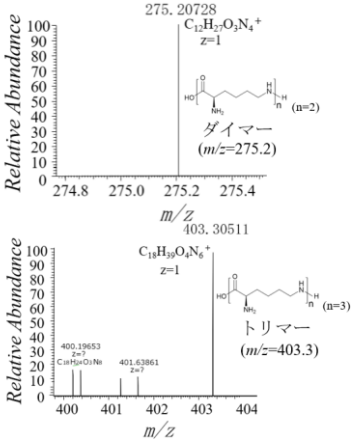


図 1. ESI-MS 測定

1) K. Ichihashi, S Nishihara, *et al., Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 7130-7137.
2) K. Ichihashi, S Nishihara, *et al., Angew. Chem. Int. Ed.,* **2019,** *58*, 4169-4172.

© The Chemical Society of Japan

Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ 結晶を用いた分子の吸脱着と物性評価

(広島大院先進理工[1]・広島大キラルノット超物質拠点[2]・広島大キラル国際研究拠点[3]・宇部高専[4]・広島大先進セ[5]・東北大多元研[6]・北大電子研[7]・JST さきがけ[8])
○永田 翔[1]・加藤 智佐都[1]・Cosquer Goulven[2,3]・藤林 将[4]・井上 克也[1,2,3,5]・芥川 智行[6]・高橋 仁徳[7]・中村 貴義[7]・西原 禎文[1,3,5,8]

Adsorption/desorption of molecules using Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ salt and evaluation of physical properties

(*[1] Grd. Sch, Adv. Sci. Eng; [2] SKCM[2]; [3] CResCent; Hiroshima Univ., [4]NIT, Ube College[5], IAMR, Hiroshima Univ., [6] IMRAM, Tohoku Univ., [7] RIES, Hokkaido Univ., [8] PRESTO, JST*) ○Sho Nagata[1], Chisato Kato[1], Goulven Cosquer[2,3], Masaru Fujibayashi[4], Katsuya Inoue[1,2,3,5], Tomoyuki Akutagawa[6], Kiyonori Takahashi[7], Takayoshi Nakamura[7], Sadafumi Nishihara[1,3,5,8]

We previously reported the synthesis of a novel Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$] (**NaDB salt**) complex [1]. **NaDB salt** formed one-dimensional ion channel structure incorporateing CH$_3$CN as a crystalline solvent (Fig. 1). Notably, it was observed that the **NaDB salt** could reversibly desorb CH$_3$CN upon heating and re-adsorb CH$_3$CN when exposed to CH$_3$CN vapor[1]. In this study, our objective was to manipulate the physical properties by introducing different molecules into the crystal lattice of **NaDB salt**.

Keywords : Supramolecules; ion channel; crown ether; molecular adsorption

当研究室では、dibenzo[18]crown-6 が **Na**$^+$を包接した超分子カチオンと、S = 1/2 のスピンを有し，分子磁性体のビルディングブロックとして広く用いられている[Ni(dmit)$_2$]$^-$錯体とを組み合わせることで、Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$（**NaDB salt**）の結晶作製に成功した[1]。**NaDB salt** 内では超分子カチオンと結晶溶媒である２つの CH$_3$CN が b 軸方向に交互に一次元配列している（Fig. 1）。**NaDB salt** は 433 K で 4 時間加熱を行うことで結晶内の CH$_3$CN が脱離し、その後 303 K で１時間 CH$_3$CN 蒸気にさらすことで再度 CH$_3$CN を吸着することが可能であることが示された。また、この CH$_3$CN の吸脱着により、磁気挙動が変化する。本研究では **NaDB salt** の吸脱着機能を用いて、結晶内に CH$_3$CN 以外の分子を吸着させることによる物性の制御を目的とした。実際，pyridine の吸着後に粉末 X 線回折を行ったところ吸着前には見られなかった回折ピークが観測されるなど吸着前後で結晶構造が変化した可能性が示唆された（Fig. 2）。当日は他の分子を吸着させた際の構造変化や、磁気物性について報告する。

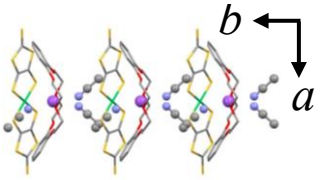


Fig. 1. The crystal structure of **NaDB salt** viewed along the *c*-axis.

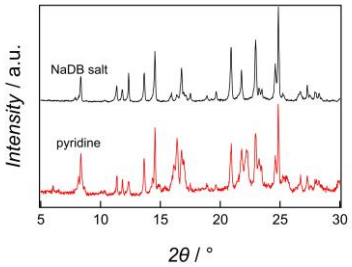


Fig. 2. powder x-ray diffraction of pyridine adsorption and **NaDB salt**

[1] K. Ichihashi, *et al., Chem. Lett.* **2019**, *48*, 4, 329-332.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 07. 無機化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:10 A1444(14号館 [4階] 1444)

[A1444-1pm] 07. 無機化学

座長：鈴木 孝宗、邨次 智

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1444-1pm-01]
ラムダ型五酸化三チタンの塩化チタンを出発原料とした合成法の開発と蓄熱特性評価

○清木 陸[1]、久保田 智子[1]、藤澤 聖斗[1]、Akhmad Fadilla[1]、賈 方達[2]、大越 慎一[2]、所 裕子[1] (1. 筑波大学、2. 東京大学)

英語
13:10 ~ 13:20
[A1444-1pm-02]
Terbium single-molecule magnets embedded in an inorganic coordination framework showing self-thermometry using luminescence

○Junhao Wang[1], Jakub J. Zakrzewski[2], Mikolaj Zychowicz[2], Yue Xin[3], Hiroko Tokoro[1], Shin-ichi Ohkoshi[3], Szymon Chorazy[2] (1. University of Tsukuba, 2. Jagiellonian University, 3. The University of Tokyo)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1444-1pm-03]
α-Al_2O_3(0001)基板上での金属有機構造体のエピタキシャル成長

○岩本 俊太[1]、中山 亮[2]、Seoungmin Chon[1]、清水 亮太[2]、一杉 太郎[1,2] (1. 東工大、2. 東大)

日本語
13:30 ~ 13:40
[A1444-1pm-04]
Snドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構

○河野 由帆[1,2]、春田 直毅[1,2]、正井 博和[3]、佐藤 徹[1,2] (1. 京大福井セ、2. 京大院工、3. 産総研)

13:40 ~ 13:50
休憩

日本語
13:50 ~ 14:00
[A1444-1pm-05]
スピン1/2系クロム（V）錯体を用いた分子量子ビットのスピン緩和特性

○山本 直也[1]、浅田 瑞枝[2]、Benjamin Le Ouay[1]、大谷 亮[1]、中村 敏和[2]、大場 正昭[1] (1. 九州大学、2. 分子科学研究所)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1444-1pm-06]
超臨界水熱法による酸化ニッケルナノ結晶の合成と薄膜形成法の検討

○川瀬 智暉[1]、押切 友也[1,2]、笘居 高明[1,3]、新家 寛正[1]、中川 勝[1] (1. 東北大多元研、2. 北大電子研、3. 東北大学際研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

英語
14:10 ~ 14:20
[A1444-1pm-07]
水素イオンビーム法によるエピタキシャル歪みが導入されたSr_2IrO_4への電子ドーピング

○平田 勧[1]、前里 光彦[1]、近松 彰[2]、北川 宏[1] (1. 京大院理、2. お茶女大院理)

日本語
14:20 ~ 14:30
[A1444-1pm-08]
新規ルテニウムリン化物の調製と構造解析

○中西 舞[1]、森山 拓海[1]、邨次 智[1]、唯 美津木[1,2] (1. 名大院理、2. 名大物国セ)

14:30 ~ 14:40
休憩

日本語
14:40 ~ 14:50
[A1444-1pm-09]
ナノ多孔性$EuTiO_3$薄膜における強磁性発現

○鈴木 孝宗[1] (1. 東京電機大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[A1444-1pm-10]
ナノコロイドをコーティング液に用いたキャスト法による酸化鉄多孔質膜の作製

○宮本 紗己子[1]、内山 弘章[1]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工)

日本語
15:00 ~ 15:10
[A1444-1pm-11]
ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンの加水分解・縮合により得られる有機架橋型シロキサンオリゴマーの構造制御

○鈴木 麻由[1]、菊地 弥温[1]、林 泰毅[1]、松野 敬成[1,2]、下嶋 敦[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大材研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Development of synthesis method for λ-Ti_3O_5 using titanium chloride as a starting material and evaluation of its heat-storage properties

([1]Dep. of Materials Sciences, Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, [2]Dep. of Chemistry, School of Science, Univ. of Tokyo) ○Riku Seiki,[1] Tomoko Kubota,[1] Akito Fujisawa,[1] Akhmad Fadel Fadilla,[1] Jia Fangda,[2] Shin-ichi Ohkoshi,[2] Hiroko Tokoro[2]

Keywords: *Titanium oxide; Heat-storage material; Pressure-induced phase transition*

[Introduction] The lambda-phase trititanium pentoxide (λ-Ti_3O_5) was reported as a pressure-responsive heat-storage material that enable to preserve thermal energy in the long-term.[1], [2] In this study, we developed a synthesis method to obtain λ-Ti_3O_5 simply by using titanium chloride as a starting material.

[Experiment] A mixed solution of H_2O, $TiCl_4$, and NH_3 was prepared in a round bottle flask. The solution was stirred at 50 ℃ for 20 hours in an oil bath. The precipitation was extracted from the solution by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 ℃ for 24 hours to obtain a precursor. Then the precursor was sintered at 1100 ℃ for 20 hours under a hydrogen flow rate of 0.5 dm^3 min^{-1}, obtained a black powder sample.

[Results] XRF measurement indicated that the composition formula was $Ti_{3.00(3)}O_{5.00(3)}$ (Calculated: Ti 64.22, O 35.78 wt%; Found: Ti 64.53, O 35.47 wt%). Powder X-ray diffraction (PXRD) pattern and Rietveld analysis indicated that the obtained black powder was a single phase of λ-Ti_3O_5 (monoclinic, $C2/m$; a = 9.8332(2), b =3,78568(7), c = 9.9688(2), β = 91.259(2) °) and the crystalline size was estimated 57 ± 3 nm. Pressure threshold (P_{th}) for converting 50 % of λ-Ti_3O_5 to β-Ti_3O_5 was approximately 300 MPa. The transition enthalpy (ΔH_{trans}) of the temperature-induced phase transition from pressure-produced β-Ti_3O_5 to λ-Ti_3O_5 was 7.78 ± 0.26 kJ mol^{-1} at 462 K. Next, we investigate the influence of the crystalline size on the P_{th} and the ΔH_{trans}. The examination of the relationship between crystalline size and the P_{th} and the ΔH_{trans} demonstrated that a reduction in crystalline size and an increase in the proportion of surface atoms intensify the influence of surface energy on the Gibbs free energy. This decreases the ΔH_{trans} and consequently increases the P_{th}. Understanding the relationship between the crystalline size and heat storage properties is essential for developing effective heat storage materials.

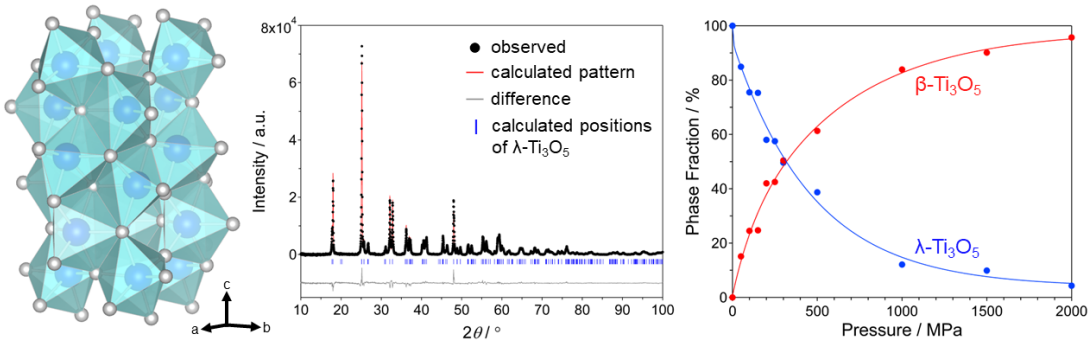


Fig. 1: Crystal structure of λ-Ti_3O_5 (left), PXRD pattern with Rietveld analysis of the obtained black powder sample (middle), and the phase fraction of λ-Ti_3O_5 and β-Ti_3O_5 (right).

1) S. Ohkoshi, et al. *Nature Chem.*, 2010, **2**, 539. 2) H. Tokoro, et al., *Nature Commun.*, 2015, **6**, 7037.

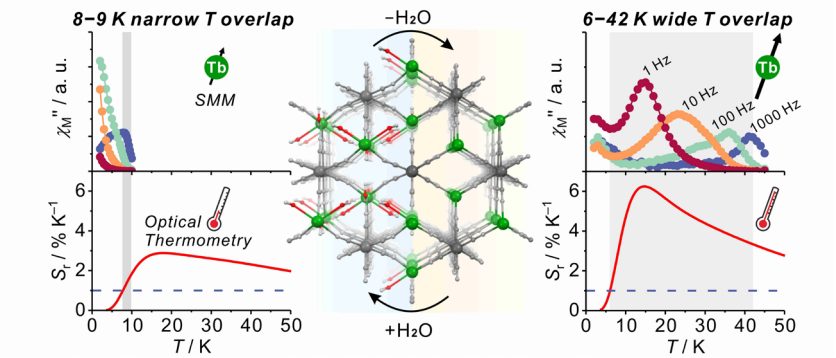
© The Chemical Society of Japan

Terbium single-molecule magnets embedded in an inorganic coordination framework showing self-thermometry using luminescence

([1]*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Faculty of Chemistry Jagiellonian University*, [3]*School of Science, The University of Tokyo*)
○Junhao Wang,[1] Jakub J. Zakrzewski,[2] Mikolaj Zychowicz,[2] Yue Xin,[3] Hiroko Tokoro,[1] Shin-ichi Ohkoshi,[3] Szymon Chorazy[2]
Keywords: Single-Molecule Magnet, Luminescence Thermometry, Emission

Research on combining magnetic and optical properties within a single-phase material unveils novel cross-effects, facilitating the development of advanced magneto-optical functional devices. Lanthanide(III) complexes are such materials, which can accommodate both luminescent functionalities and single-molecule magnet (SMM) property, promising for high-density information storage devices with optical features.

In this work, we constructed a three-dimensional cyanido-bridged coordination framework, $[Tb^{III}(H_2O)_2][Co^{III}(CN)_6]\cdot 2.7H_2O$ (**1**), and its thermally desolvated phase, $Tb^{III}[Co^{III}(CN)_6]$ (**2**), and investigated the conjunction of Tb(III)-centered SMM and luminescent functional properties in them. Upon topotactic transformation between two phases, the terbium complexes underwent a geometry change between an 8-coordinated square antiprism (in **1**) and a 6-coordinated trigonal prism (in **2**), which led to switching of both SMM and luminescent properties. Tb(III) in **1** revealed a moderate magnetic anisotropy with SMM character detectable up to 8.5 K. Upon dehydration, a much larger magnetic anisotropy energy barrier of 594(18) cm^{-1} was detectable up to 42 K. Characteristic luminescence observed from Tb(III) exhibited a hue switching of in the emission color. Additionally, their emissions as a function of temperature made both **1** and **2** luminescent ratiometric thermometers, working in the cryogenic temperature regime as low as ca. 6 K, showcasing SMMs with self-temperature monitorable features by optical means.



1) Y. Xin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18211. 2) J. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3970. 3) J. Wang, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306372.

© The Chemical Society of Japan

α-Al_2O_3(0001)基板上での金属有機構造体のエピタキシャル成長

（東工大物質理工[1]・東大院理[2]）○岩本 俊太[1]・中山 亮[2]・CHON Seoungmin[1]・清水 亮太[2]・一杉 太郎[1,2]
Epitaxial growth of metal–organic framework on α-Al_2O_3(0001) substrate ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Science, the University of Tokyo*) ○Shunta Iwamoto,[1] Ryo Nakayama,[2] Seoungmin Chon,[1] Ryota Shimizu,[2] Taro Hitosugi[1,2]

Epitaxial growth of metal–organic frameworks (MOFs), in which crystals are grown on a substrate with a well-defined orientation, is important for utilization of anisotropic properties and interface research. Recently, epitaxial growth between MOFs and other materials has been reported[1)] and has attracted much attention. However, epitaxial growth of MOFs on metal oxides without surface modification is difficult and there is no report. In this study, we report the epitaxial growth of UiO-66-$(OH)_2$ (111) on an α-Al_2O_3 (0001) substrate. H_4dobdc and $Zr(acac)_4$ thin films were deposited by vacuum deposition. The thin film was annealed with 5 μL of 75vol% aqueous acetic acid solution. X-ray diffraction φ-scans of Al_2O_3 104 and UiO-66-$(OH)_2$ 200 (Fig. 1) exhibit peaks at the same in-plane angle, confirming epitaxial growth.
Keywords : Metal–Organic Framework, Epitaxial growth, Physical Vapor Deposition

金属有機構造体(MOF)は金属イオンと有機配位子からなる多孔性材料である。MOFの異方的な特性の活用や界面研究のためには、種結晶となる基板上に結晶方位を規定して結晶が成長する、エピタキシャル成長が重要である。近年、MOF と異種材料との間でのエピタキシャル成長が報告され[1)]、注目を集めている。しかし、表面修飾のない金属酸化物上でのエピタキシャル成長は難しく、報告例はない。本研究では、Zr(IV)系 MOF の UiO-66-$(OH)_2$ ([$Zr_6(OH)_4O_4(H_2dobdc)$], dobdc = 2,5-dioxidiobenzene-1,4-dicarboxylate) の α-Al_2O_3(0001)基板上でのエピタキシャル成長に成功した。なお、これまでの MOF のエピタキシャル成長は Cu(II)系 MOF の報告のみであり、安定性の高い Zr(IV)系 MOF のエピタキシャル成長は本研究が初である。

UiO-66-$(OH)_2$ 薄膜を、真空蒸着と溶媒蒸気加熱の二段階で合成した。前駆体として、膜厚 80 nm の H_4dobdc と膜厚 250 nm の $Zr(acac)_4$ (zirconium(IV) acetylacetonate) を、室温で α-Al_2O_3(0001)基板上に順に堆積した。堆積後、薄膜と濃度 75vol%の酢酸水溶液 5 μL を、大気中でセルに封止し、200 °C で 12 時間加熱した。

面直 X 線回折より、UiO-66-$(OH)_2$ の(111)面直配向を確認した。また、Al_2O_3 の 104 回折と UiO-66-$(OH)_2$ の 200 回折について ϕ スキャンを行うと、同一の面内角にピークが得られ(図 1)、エピタキシャル成長していることがわかった。

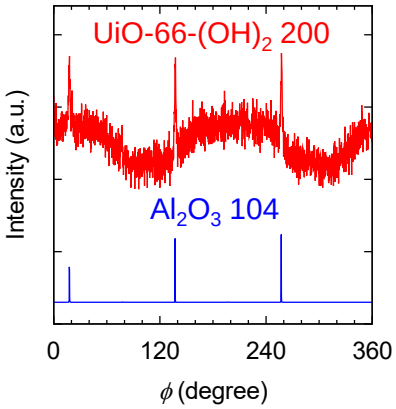


図 1 X 線回折非対称面 ϕ スキャン

1) Falcano et al., *Nat. Mater.* **2017**, 16, 342–348.

© The Chemical Society of Japan

Sn ドープ亜鉛リン酸塩ガラスの発光機構に関する理論的研究

(京大福井セ [1], 京大院工 [2], 産総研 [3])
○河野由帆 [1,2]・春田直毅 [1,2]・正井博和 [3]・佐藤徹 [1,2]

Theoretical study on luminescence mechanism in Sn-doped zinc phosphate glass ([1]*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University,* [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [3]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)

○ Yuiho Kouno[1,2], Naoki Haruta[1,2], Hirokazu Masai[3], Tohru Sato[1,2]

The quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) model of luminescent Sn-doped $ZnO\text{-}P_2O_5$ glass is constructed based on the non-doped glass structure estimated by the reverse Monte Carlo method. Time-dependent density functional theory calculations reveal that the experimentally observed absorption peak at about 5.0 eV is mainly ascribed to the $S_0 \rightarrow S_{175}$ of the present model, which is the electronic transition between delocalized molecular orbitals around a 4-coordinate Sn^{2+}, including the $s \rightarrow p$ transition.

Keywords : QM/MM; Density functional theory; Reverse Monte Carlo

Sn ドープ $ZnO\text{-}P_2O_5$（SZP）ガラスは高効率な青色発光を生じることから [1]、希土類フリー発光ガラス材料として注目を集めている。ガラス中で Sn は 2 価であり [2]、発光は Sn^{2+}の $s \rightarrow p$ 遷移に由来すると予想されている。しかしそのガラス構造は特定されておらず、高効率発光に寄与する局所構造及び発光メカニズムは未解明であった。本研究では、SZP ガラスの吸収/発光スペクトルを再現する量子力学/分子力学（QM/MM）モデルを構築し、その発光メカニズムを解明することを目的とする。

$[SnO_m]^{-2(m-1)}$錯体に対する密度汎関数理論（DFT）計算によれば、三角錐型 3 配位や四角錐型 4 配位の Sn^{2+}で HOMO 準位が低くなり、2 価が安定となる。そこで、逆モンテカルロ法により推定された Sn ドープ前のガラス構造 [3]において、三角錐型 3 配位の Zn^{2+}を Sn^{2+}に置換した QM/MM モデルを構築した（Fig. 1）。時間依存 DFT 計算を行ったところ、吸収スペクトルのメインピークは Sn^{2+}の $s \rightarrow p$ 遷移由来の $S_0 \rightarrow S_{175}$ となり、実験で観測されるピーク位置を概ね再現することが分かった（Fig. 2）。

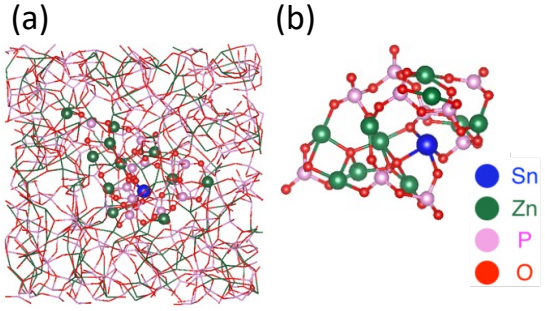


Fig. 1: (a) The optimized ONIOM model and (b) its QM region.

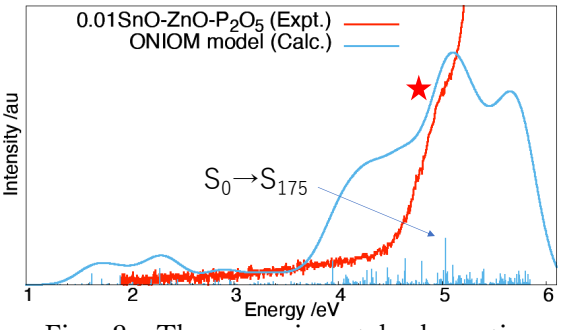


Fig. 2: The experimental absorption spectrum[4] and the theoretical one with the linewidth of 1300 cm^{-1}.

1) H. Masai *et al.*, *Opt. Express*. **2012**, 20, 27319. 2) A. Torimoto *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn*. **2016**, 124, 554. 3) H. Masai *et al.*, *Phys. Status Solidi B.* **2020**, 257, 2000186. 4) H. Masai, unpublished result.

© The Chemical Society of Japan

スピン 1/2 系クロム(V) 錯体を用いた分子量子ビットのスピン 緩和特性

(九大院理[1]・分子科学研究所[2]) ○山本 直也[1]・浅田 瑞枝[2]・ルウェ バンジャマン[1] 大谷 亮[1]・中村 敏和[2]・大場 正昭[1]

Spin Relaxation Properties of Molecular Qubits Based on a Spin-1/2 $Cr^{V}N$ Complexes

([1] *Department of Chemistry, Grad. School of Science, Kyushu Univ.,* [2]*Institute for Molecular Science*) ○Naoya Yamamoto,[1] Asada Mizue,[2] Le Ouay Benjamin,[1] Ryo Ohtani,[1] Toshikazu Nakamura,[2] Masaaki Ohba[1]

A mononuclear complex [$Cr^{V}N$(salen)] (salen = *N,N'*-Bis(salicylidene)ethylenediamine) having S = 1/2 spin was prepared as a molecular qubit candidate. In order to weaken intermolecular interaction between paramagnetic Cr(V) centers in the lattice, solid solutions [$Cr_xMn_{(1-x)}$N(salen)] were prepared by diluting with diamagnetic isomorph [Mn^{V}N(salen)]. Frequency dependence of AC susceptibility of the solid solutions clearly exhibited magnetic relaxation behavior and the relaxation time increased with decreasing content of Cr(V). Inversion recovery and Hahn-echo experiments by pulse EPR spectra demonstrated spin relaxation behavior at room temperature.

Keywords : Spin qubit; Spin relaxation; Pulse EPR; Magnetic relaxation; Chromium(V)

量子ビット（Qubit）は 2 つの独立な量子状態から構成される二準位系であり、スピン量子数 S = 1/2 の状態はゼーマン効果により S = ±1/2 の二準位系を形成するため、Qubit として利用できる。Qubit の性能はスピン緩和時間により評価される。スピン緩和過程には分子構造の堅さや対称性、スピンと周辺環境の相互作用が影響する。設計性の高い金属錯体では、分子構造や周辺環境を制御できるため、S = 1/2 の常磁性金属錯体は分子 Qubit として有望な候補である。本研究では、S = 1/2 の Cr (V) を中心金属に、構造的に強固であり修飾しやすい H_2salen を用いた [Cr^{V}N(salen)][1] (Fig. 1)、および反磁性の [Mn^{V}N(salen)] で希釈した固溶体 [$Cr_xMn_{(1-x)}$N(salen)] のスピン緩和特性について、SQUID およびパルス EPR 測定より検討した。SQUID による交流磁気測定によって、固溶体のクロム濃度の減少に伴って緩和時間が長くなることが確認された。更に、パルス EPR 測定において、[$Cr_{0.01}Mn_{0.99}$N(salen)] を合成し、極低温から室温までの温度領域で反転回復実験を行った結果、室温でスピン緩和挙動が観測され、緩和時間は 4.15 μs と見積もられた(Fig. 2)。

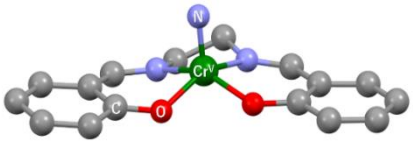


Fig. 1 Structure of [CrN(salen)]

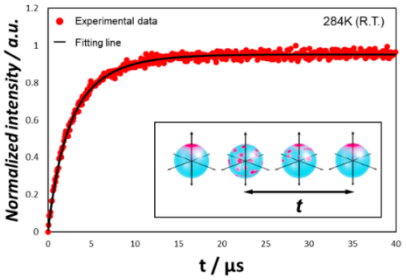


Fig. 2 Inversion recovery experiment and sequence at 284K (R.T.)

1) N.Azuma, Y.Imori, *et al, Inorganica Chimica Acta,* **1997**, 266, 29

© The Chemical Society of Japan

超臨界水熱法による酸化ニッケルナノ結晶の合成と薄膜形成法の検討

（東北大多元研[1]・北大電子研[2]・東北大学際研[3]）○川瀬 智暉[1]・押切 友也[1,2]・笈居 高明[1,3]・新家 寛正[1]・中川 勝[1]

Synthesis of nickel oxide nanocrystals by supercritical hydrothermal method and their thin film formation ([1]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*, [2]*Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University,* [3]*Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University*) ○Tomoki Kawase,[1] Tomoya Oshikiri,[1,2] Takaaki Tomai,[1,3] Hiromasa Niinomi,[1] Masaru Nakagawa[1]

Nickel oxide (NiO) has a high refractive index and wide bandgap, which is promising for a positive-type (p-type) semiconductor layer with hole transport abilities. We have attempted to fabricate NiO thin films by pulsed laser deposition and sol-gel methods. [1,2] In this study, a thin film was fabricated using NiO nanocrystals with high crystallinity synthesized by a supercritical hydrothermal method. The method effect of film fabrication on photoelectrochemical properties was investigated. NiO nanocrystal dispersion was prepared using nickel nitrate, oleic acid, and octane under supercritical conditions. Then, we fabricated NiO thin films by two methods. One is the Langmuir-Schaefer method. Another is molding the dispersion on the substrate with a polydimethylsiloxane (PDMS) flat mold. As a result, the reduction reaction proceeded under UV light irradiation on a photocathode of the NiO nanocrystal thin film fabricated with the PDMS flat mold. This might be due to the smaller voids between nanocrystals caused by molding process.

Keywords : nickel oxide; p-type semiconductor; supercritical hydrothermal synthesis; nanocrystals; thin film formation

酸化ニッケル(NiO)は高い屈折率と広いバンドギャップを有し、ホール輸送が可能なポジティブ(p)型半導体層の構成材料として有用である。我々はこれまでにパルスレーザー堆積法やゾルゲル法での NiO 薄膜の作製を試みてきた [1,2]。本研究では超臨界水熱法にて合成した高い結晶性を有する NiO ナノ結晶を用いて p 型半導体薄膜を形成し、その形成法が光電気化学特性に与える影響について検討した。前駆体として硝酸ニッケル水溶液、有機修飾剤としてオレイン酸、分散媒としてオクタンを高温高圧の超臨界条件下で反応させ、平均粒径約 20 nm の NiO ナノ結晶分散液を調製した。極性溶媒上で NiO ナノ結晶分散液を展開、分散媒を揮発させることで形成された自己組織化膜を基板に転写する Langmuir-Schaefer 法、および有機溶媒を吸収する特性を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)平板モールドで基板上に滴下した分散液を押印成形する方法で NiO 薄膜を形成した。その結果、PDMS 平板モールドで作製した NiO ナノ結晶薄膜を光陰極として用いた場合に紫外光照射下での還元反応が進行した。これは、押印によりナノ結晶間の空隙が小さくなったためであると考えられる。

1) T. Oshikiri, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, 202200288.
2) 押切 友也, 手塚 隆博, 荒木 魁, 新家 寛正, 松尾 保孝, 三澤 弘明, 中川 勝, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-A305-4(2023).

© The Chemical Society of Japan

Electron doping into Sr_2IrO_4 under epitaxial strain using hydrogen ion beam method

([1]Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ., [2]Grad. Sch. of Sci., Ochanomizu Univ.) ○Susumu Hirata[1], Mitsuhiko Maesato[1], Akira Chikamatsu[2], Hiroshi Kitagawa[1]

Keywords: Hydrogen Ion Beam, Iridium Oxide, Transport Property, Epitaxial Strain

Hydrogen (H) takes various charge states in solids, from −1 (hydride, H^-) to +1 (proton, H^+), and can drastically change the physical properties of solids as a dopant. The H doping also has an advantage that it is unlikely to cause a large lattice distortion. However, the conventional H doping methods such as exposure to hydrogen gas and electrolytic charging are applicable to limited materials, and the amount of doped H is generally small. Hydrogen ion beam irradiation is an excellent H doping method applicable to all materials. In addition, with our home-made apparatus, desorption of H is suppressed by a low-temperature irradiation, and a large amount of H doping can be realized[1].

A layered perovskite compound Sr_2IrO_4 is an exotic J_{eff} = 1/2 Mott insulator derived from spin-orbit coupling and on-site Coulomb interaction, and it is a candidate of novel superconductor due to its similarity to cuprate high-T_c superconductors. Theoretical studies have predicted the existence of superconducting phase[2,3], but it has not yet been observed. For observation of superconducting state, it is necessary to control carrier concentration by chemical doping or to control band structure by lattice distortion. However, it is difficult to decouple chemical doping and lattice distortion effects, because most of conventional doping methods such as fluorine doping[4] inevitably cause lattice distortion. Hydrogen ion beam irradiation method is expected to avoid this problem because it is unlikely to cause lattice distortion. In the previous research, it is already found that heavy carrier (electron) doping is possible in Sr_2IrO_4 by hydrogen ion beam irradiation without introducing the lattice distortion using $(LaAlO_3)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)_{0.7}$ (LSAT) substrate[5]. Therefore, lattice distortion and carrier concentration can be freely controlled by the combination of epitaxial strain and hydrogen ion beam irradiation. In this study, we report on an attempt of electron doping into Sr_2IrO_4 thin films grown on $LaAlO_3$ substrate which impose compressive epitaxial strain using hydrogen ion beam irradiation, and compare with the previous results for Sr_2IrO_4 thin films grown on LSAT substrate.

1) R. Nakayama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **2017**, *88*, 123904.
2) H. Watanabe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, *110*, 027002.
3) Z. Y. Meng *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, *113*, 177003.
4) T. Maruyama *et al.*, *J. Mater. Chem. C,* **2020**, *8*, 8268-8274.
5) Y. Yamashita *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2021**, *104*, L041111.

© The Chemical Society of Japan

新規ルテニウムリン化物の調製と構造解析

(名大院理[1]・名大物国セ[2]) ○中西 舞[1]・森山 拓海[1]・邨次 智[1]・唯 美津木[1,2]
Preparation and structural characterization of new ruthenium phosphide ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Research Center for Materials Science, Nagoya University*)
○Mai Nakanishi,[1] Takumi Moriyama,[1] Satoshi Muratsugu,[1] Mizuki Tada[1,2]

Metal phosphides are expected to be applied as catalysts, and ruthenium phosphide (Ru_2P) is reported to be highly active for the deoxygenation reaction of sulfoxides and hydrogen evolution reaction due to its tolerance to sulfur poisoning. We prepared new metal phosphides with the incorporation of another transition metal species to Ru_2P in order to develop new properties of metal phosphides, and Pt was incorporated into the Ru phosphides. New multi component ruthenium phosphide (denoted as **compound 1**) was prepared, and its XRD pattern suggested that its crystalline structure was similar to that of Rh_2P (a CaF_2-type structure). Detailed structural characterizations of **compound 1** through TEM, HAADF-STEM, XPS and XAFS are investigated.

Keywords：Metal phosphide, Ruthenium, Alloy

金属リン化物は触媒材料としての展開が期待される無機化合物群の一つであり、その中でもルテニウムリン化物 (Ru_2P, RuP_2) は、硫黄種に対する高被毒耐性に由来するスルホキシドの脱酸素化[1]や水素発生反応 (HER)[2]において高い触媒特性を示すことが近年報告されている。金属リン化物の更なる高機能化・新規触媒機能の開拓を志向し、本研究では、Ru_2P に対し第三の遷移金属元素を複合させた、新規ルテニウム-遷移金属複合リン化物の調製を目指した。第三の遷移金属元素として、酸素発生反応 (ORR) にも高い活性を示す白金 (Pt) を選択し、硫黄種に対する高被毒耐性を兼ね備えた HER/ORR 触媒の開発を目指した。

新規 Ru-Pt 複合リン化物の調製は、Ru_2P の調製法を基にして、Ru 塩前駆体に加えて Pt 塩前駆体も混合することで行った。調製条件を最適化して得られた固体粉末試料 (**compound 1** と略記) の XRD では、明瞭な回折パターンが観測された。この回折パターンは Ru_2P のそれとは一致せず、白金リン化物 (例 : PtP_2) とも異なる回折パターンであった (**図 1**)。既存の粉末結晶データーベースとの比較により、**compound 1** はロジウムリン化物 (Rh_2P) と同じ空間群 (*Fm*-3*m* (225))である CaF_2 型構造をもつことであることが推察された。**compound 1** の ICP-OES より、Pt/Ru/P がモル比 1/1/1 と求まり、組成比を考慮した粉末 XRD のシミュレーションにより、CaF_2 型構造であることを確認した。**compound 1** の構造について、TEM, HAADF-STEM による格子像、面間隔解析、XPS, XAFS による構成する元素の価数、局所配位構造解析を行ったので、併せて報告する。

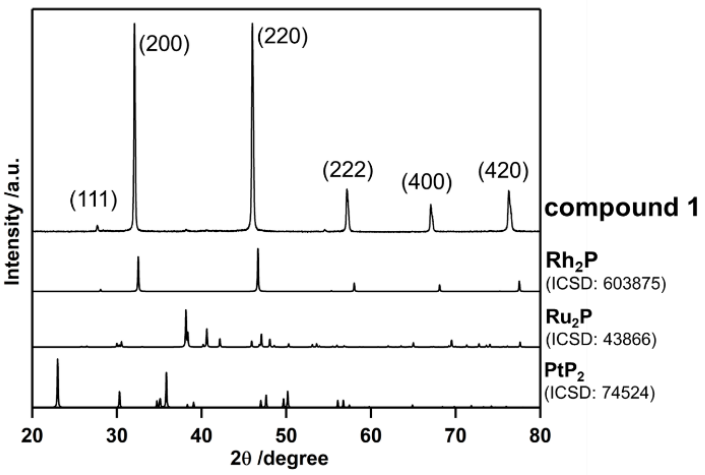


図 1 調製した Ru-Pt 複合リン化物の粉末 XRD。

[1] H. Ishikawa et al., *JACS Au*, **2022**, *2*, 419−427.
[2] Z. Pu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 11559–11564.

© The Chemical Society of Japan

ナノ多孔性 $EuTiO_3$ 薄膜における強磁性発現

（東京電機大）○鈴木孝宗
Appearance of ferromagnetism in nanoporous $EuTiO_3$ thin film
(*Tokyo Denki University*) ○Norihiro Suzuki

Although bulk $EuTiO_3$ is antiferromagnetic, it is known to exhibit ferromagnetism with its crystal lattice is distorted. In this study, the appearance of ferromagnetism in $EuTiO_3$ was attempted by facilely introduced crystal lattice distortion via chemically-synthesized nanopores.[1] Analysis of high-magnified TEM images around nanopores revealed that a biaxial strain sufficient to induce ferromagnetism was created inside the crystallized framework. When magnetism of synthesized nanoporous $EuTiO_3$ thin film was measured, the film showed ferromagnetism as expected. High-magnified TEM also revealed that the surface of the framework was amorphous, forming the core-shell structure. Because a previous study reported that amorphous $EuTiO_3$ had ferromagnetism,[2] the amorphous shell may also contribute to the appearance of ferromagnetism of synthesized nanoporous $EuTiO_3$ thin film.[3]
Keywords : Porous Materials; Nano-materials, Ferromagnetism, Crystal Lattice Distortion, Ceramics

$EuTiO_3$ はバルクでは反強磁性体であるが、結晶格子が歪むと強磁性体になる事が知られている。本研究では、化学的手法により作製したナノ細孔を用い、結晶格子歪みを簡易的に導入することで $EuTiO_3$ の強磁性発現を試みた [1]。ナノ細孔周辺の高倍率 TEM 画像を解析したところ、結晶化した細孔骨格内に強磁性発現に十分な結晶格子歪みがもたらされていることが明らかとなった。そこで、作製したナノ多孔性 $EuTiO_3$ 薄膜の磁性を測定したところ、狙い通り強磁性を示した。また、高倍率 TEM 画像から、細孔骨格表面はアモルファスであり、コア–シェル構造を形成していることも明らかとなった。先行研究よりアモルファス $EuTiO_3$ が強磁性をもたらす [2]ことが報告されていることから、アモルファス層の存在が、作製したナノ多孔性 $EuTiO_3$ 薄膜における強磁性の発現に寄与している可能性も考えられる [3]。

1) Synthesis of porous $EuTiO_3$ thin film and an attempt to achieve multiferroic properties, N. Suzuki *et al*., The 101st CSJ Annual Meeting (2021)［多孔性 $EuTiO_3$ 薄膜の作製とマルチフェロイック化への試み 日本化学会第 101 春季年会（2021）］
2) Ferromagnetism induce by lattice volume expansion and amorphization in $EuTiO_3$ thin films, K. Tanaka *et al.*, *J. Mater. Res.* **2013**, 28, 1031-1041.
3) Chemical synthesis of nanoporous $EuTiO_3$ thin film and induced ferromagnetism, N. Suzuki *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 615, 156421.

© The Chemical Society of Japan

ナノコロイドをコーティング液に用いたキャスト法による酸化鉄多孔質膜の作製

（関西大化学生命工[1]）○宮本 紗己子[1]・内山 弘章[1]・大洞 康嗣[1]
Fabrication of porous iron oxide films by a casting with nanocolloidal solution ([1]*Fac. Chem. Matl. & Bioeng., Kansai Univ.*) ○Sakiko Miyamoto,[1] Hiroaki Uchiyama,[1] Yasushi Obora[1]

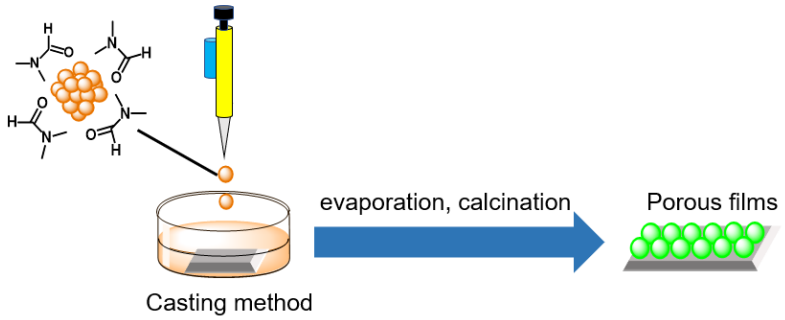
Coating of metal colloids is an effective method to fabricate porous films with applications in areas such as photocatalysis and photoelectrochemistry.[1]

We have reported a one-step synthesis of metallic nanoparticles using *N,N*-dimethylformamide (DMF) as a solvent, reductant and stabilizer.[2, 3] These nanocolloids have high catalytic activities for various organic transformations. In this presentation, we fabricated coating films by a casting method using DMF-stabilized iron oxide nanocolloids. The surface of the coating films was characterized by a FE-SEM. As a result, we have confirmed that nano-sized porous films are produced with uniformity and density.

Keywords : Porous films; Nanocolloid; Casting; Iron oxide

金属コロイドを用いたコーティングは多孔質膜を作製する有効な手法であり，多孔質膜は光触媒作用や光電気化学などの分野に応用されている [1].

当研究室では *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒，還元剤，保護剤として用いる簡易な合成法により安定な微小金属コロイドを合成し，それらを用いた触媒反応の開発を行ってきた [2,3]．本研究ではDMF 保護酸化鉄ナノ粒子をキャスト法により基板上にコーティングを行った．得られたコーティング膜を FE-SEM で解析した結果，ナノサイズの粒子が均一かつ緻密に基板上に成膜されている多孔質膜を確認した．



1) D. G. Shchukin, R. A. Caruso, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 789.
2) T. Nagata, Y. Obora, *ACS Omega*, **2020**, *5*, 98.
3) R. Azuma, S. Nakamichi, J. Kimura, H. Yano, H. Kawasaki, T. Suzuki, R. Kondo, Y. Kanda, K.-I., Shimizu, K. Kato, Y. Obora, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 2378.

© The Chemical Society of Japan

ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンの加水分解・縮合により得られる有機架橋型シロキサンオリゴマーの構造制御

(早大先進理工[1]・早大材研[2]) ○鈴木 麻由[1]・菊地 弥温[1]・林 泰毅[1]・松野 敬成[1,2]・下嶋 敦[1,2]

Structural Control of Organically Bridged Siloxane Oligomers Obtained by Hydrolysis and Condensation of Bis(triethoxysilyl)benzene ([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology, Waseda University*) ○ Mayu Suzuki,[1] Miharu Kikuchi,[1] Taiki Hayashi,[1] Takamichi Matsuno,[1,2] Atsushi Shimojima[1,2]

Organosiloxane-based materials have various applications because they exhibit high thermal stability and diverse properties depending on the structures and the types of organic groups. For precise structural control, it is important to prepare well-defined organosiloxane oligomers as building blocks. In this study, hydrolysis and condensation of 1,3-bis(triethoxysilyl)benzene in the presence of quaternary ammonium hydroxide was conducted to form well-defined organically bridged siloxane oligomers.

Keywords : Organosiloxanes; Organo-bridged alkoxysilane; Siloxane oligomer; Hydrolysis and condensation

[緒言]有機シロキサン材料は高い熱安定性を有し、構造や有機基の種類により多様な性質や機能を示す。フェニレン基などの有機基で架橋されたアルコキシシランの加水分解・重縮合反応により様々な多孔質材料が作製されており、特異な吸着能等の発現が報告されている [1,2]。本研究では、有機シロキサン骨格を分子レベルから精密に組み上げるためのビルディングブロック [3]として、構造が規定された有機架橋型シロキサンオリゴマーの合成について検討した。1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン(*m*-BTEB)の加水分解・縮合反応を第四級アンモニウムイオン存在下で行うことで、フェニレン架橋型シロキサンオリゴマーの構造制御に成功したので報告する。

[実験]水酸化テトラメチルアンモニウムの存在下で、*m*-BTEB の加水分解・縮合を行った。SiO^-/SiOH 基をトリメチルシリル化し、再結晶操作により精製することで生成物の詳細な分析を行った。

[結果]*m*-BTEB の加水分解溶液の ^{29}Si NMR スペクトルにおいて、主に T^1 と T^2 (T^n: –C_6H_4***Si***$(OSi)_n(OH \text{ or } O^-)_{3-n}$)環境の 2 本のシグナルを観測したことから、構造が規定されたオリゴマーの形成が示唆された。シリル化後の生成物の ^{29}Si NMR スペクトルより、M^1((SiO)***Si***Me_3)および T^3 環境のシグナルを観測し、その積分強度比は 1.0:1.0 であった。MALDI-TOF MS 分析より $Si_8O_8(C_6H_4)_4(OSiMe_3)_8$ に帰属されるピークを観測した。以上の結果から、8 つの頂点に–$OSiMe_3$ 基が修飾されたかご型 4 量体の形成が示唆された。

1) M. P. Kapoor and S. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2006**, *79*, 1463; 2) R. Millini and G. Bellussi, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2502; 3) H. Kuge *et al.*, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 600.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：田代 省平、日下 心平

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1231-1am-01]
スタニレン架橋パラジウムクラスターの合成と反応
○西浦 理佐[1]、砂田 祐輔[1,2,3] (1. 東大院工、2. 東大生研、3. JSTさきがけ)

日本語
9:10 ~ 9:20
[F1231-1am-02]
自己拡張する金属錯体ケージの合成とゲスト包接能
○大椙 悠斗[1]、西島 杏実[1]、植村 卓史[1] (1. 東大院工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1231-1am-03]
メタロペプチドの固相合成とSTEMを用いた構造可視化
○成田 侑亮[1]、安徳 七海、齋藤 彰吾[2]、田中 祐圭[2]、今岡 享稔[1]、大河内 美奈[2]、山元 公寿[1] (1. 東工大化生研、2. 東工大物質理工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1231-1am-04]
外面修飾$M_{60}L_{60}$ペプチドケージのフォールディング集合
○佐柄 直[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1231-1am-05]
頂点に配位サイトを有する立方体型ポルフィリンケージ分子の合成と錯形成挙動
○吉武 輝[1]、三原 のぞみ[1]、志賀 拓也[1]、二瓶 雅之[1] (1. 筑波大学)

英語
9:50 ~ 10:00
[F1231-1am-06]
磁気制御によるネットワーク錯体の構築
○姜 喬[1]、和田 雄貴[1]、Pavel Usov[1]、河野 正規[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[F1231-1am-07]
キラル[2.2]パラシクロファン配位子を用いたPdナノクラスターの合成
○高比良 祐太[1]、小野 篤輝[1]、三村 嶺[1]、山本 浩二[2]、重田 翼[1]、村橋 哲郎[1] (1. 東工大、2. 防衛大)

10:10 ~ 10:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

休憩

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1231-1am-08]
段階的反応を駆使した非対称型多核錯体の構築
○坂本 雅也[1]、友田 美紗[1]、グー ジラン[1]、嵯峨 裕[1]、神戸 徹也[1]、近藤 美欧[1,2,3]、正岡 重行[1] (1. 阪大院工、2. 東工大院理、3. JST さきがけ)

英語
10:30 ~ 10:40
[F1231-1am-09]
Synthesis and Structure of Silver Sulfide Nanoluster protected by thiolate and thiourea
○Zi Lang Goo[1], Masahiko Maekawa[1], Takayoshi Kuroda-Sowa[1], Kunihisa Sugimoto[1] (1. Kindai University)

日本語
10:40 ~ 10:50
[F1231-1am-10]
Rhパドルホイールを有する金属有機ケージ化合物の合成と性質
○内田 夏鈴[1]、奥田 佳那子[2]、北田 大樹[2]、嵯峨 裕[2]、神戸 徹也[2]、近藤 美欧[2,3,4]、正岡 重行[2] (1. 大阪大学、2. 阪大院工、3. 東工大院理、4. JSTさきがけ)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1231-1am-11]
逐次反応による異種金属を導入した配位ナノシートの創製
○伊藤 実祐[1]、福居 直哉[1]、髙田 健司[1]、前田 啓明[1]、長島 佐代子[1]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学)

英語
11:00 ~ 11:10
[F1231-1am-12]
βおよびγアミノ酸を導入したトリペプチドの金属誘起フォールディング集合
○陳 泓迅[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

英語
11:10 ~ 11:20
[F1231-1am-13]
欠損型ポリオキソメタレートとイミダゾール配位子からなる分子性複合体
○孫 浩然[1]、神保 篤弘[1]、李 赤峰、米里 健太郎[1]、鈴木 康介[1]、山口 和也[1] (1. 東京大学)

英語
11:20 ~ 11:30
[F1231-1am-14]
白金ジチオレンナノシートに対する金属イオンの逐次反応によるヘテロメタル化
○福居 直哉[1]、小宮 大輝[1]、鈴木 毬絵[1]、水野 克哉[1]、前田 啓明[1]、髙田 健司[1]、増永 啓康[2]、佐々木 園[3]、西原 寛[1] (1. 東京理科大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 京都工芸繊維大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

スタニレン架橋パラジウムクラスターの合成と反応

（東大院工[1]・東大生研[2]・JST さきがけ[3]）○西浦理佐[1]・砂田祐輔[1,2,3]

Synthesis and reactions of palladium cluster supported by organostannylene ligands ([1] *Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,* [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* [3]*JST PRESTO*) ○Risa Nishiura,[1] Yusuke Sunada[1,2,3]

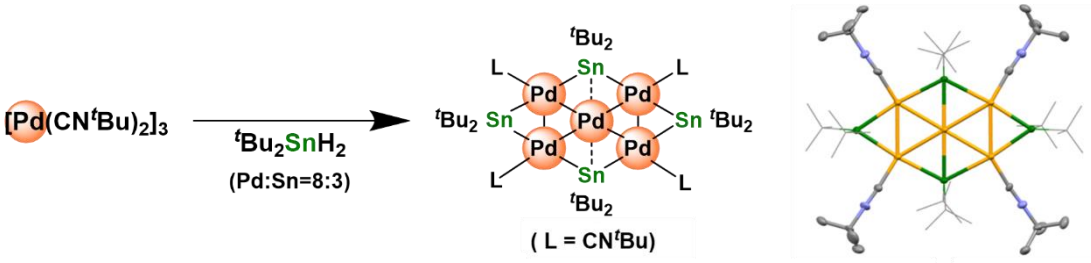
Group 14 element-based ligands are known to contribute to generate the coordinatively unsaturated metal complexes and clusters because they could effectively donate the electron(s) into the metal centers and show high *trans*-influence. We have recently synthesized a series of late transition metal clusters supported by organosilyl ligands. In addition, high catalytic performance of the obtained clusters has also been examined. In this presentation, we focused on the use of organotin ligands instead of organosilyl groups, and it was found that palladium clusters supported by organotin ligands could be facilely synthesized by the reactions of low valent palladium species such as $[Pd(CN^tBu)_2]_3$ and organotin reagents.

The reaction of $[Pd(CN^tBu)_2]_3$ with $^tBu_2SnH_2$ afforded pentanuclear palladium cluster supported by organostannylene ligands. Single-crystal XRD analysis revealed that this cluster has a planar structure that includes five palladium atoms as well as four bridging stannylene ligands.

Keywords：Palladium; Clusters; Organotin Compounds

14 族元素化合物は遷移金属に対する配位子として活用した場合、強い電子供与性と高いトランス影響を示すため、配位不飽和で高反応性を示す錯体およびクラスターの構築に寄与する。当研究室では、シリレンやシリル配位子などの有機ケイ素配位子を有する後周期遷移金属クラスターの合成と触媒機能開発に関する研究を行ってきた。本研究では、ケイ素と同族であり、高い電子供与性を示すスズ化合物を配位子として活用することに注目し、低原子価パラジウム前駆体と、有機スズ試薬との反応から、有機スズ配位子を持つクラスターの合成と機能開拓を指向した研究を行った。

パラジウム前駆体として$[Pd(CN^tBu)_2]_3$を用い、$^tBu_2SnH_2$と反応させることで、有機スタニレン配位子を持つ Pd5 核クラスターが生成することを見いだした。単結晶 X 線構造解析の結果、Pd5 核クラスターは Pd および Sn が高度に平面状に配列された構造を有することが明らかとなった。



© The Chemical Society of Japan

自己拡張する金属錯体ケージの合成とゲスト包接能

（東大院工[1]）○大椙 悠斗[1]・西島 杏実[1]・植村 卓史[1]
Synthesis and Guest Binding Properties of Metal–Organic Cage with Expandable Skeletons
([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yuto Osugi,[1] Ami Nishijima,[1] Takashi Uemura[1]

The structure of metal–organic cages (MOCs) is determined by the selection of metal ions and ligands, and expanding their inner space post-synthetically remains a challenge. Here we have established a novel method to generate a self-expandable MOC triggered by the selective C=C bond cleavage in the stilbene moiety whose benzene rings are connected by oligomeric chains. We synthesized a $Rh_6\mathbf{L}_6$ type MOC using stilbene-type ligand **L**. Subsequent ozonolysis reaction could dissociate the C=C bonds in **L**, leading to the successful synthesis of an expanded MOC (Figure 1a). Owing to its flexible backbone, the expanded MOC can encapsulate a guest molecule (2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine; **tpt**) whose size is larger than inner cavity of the original MOC, which was revealed by single-crystal X-ray analysis (Figure 1b).
Keywords: Metal-Organic Cages, Rhodium, Ozonolysis, Self-Assembly

通常、金属錯体ケージ (MOC) は剛直な配位子で構築され、合成後の内部空間の拡張は困難である。本研究では、短く剛直な配位子を使って元となる錯体骨格を形成したあと、長く柔軟な配位子へと変換することで、構造トポロジーを保ちつつ内部空間を大きく自己拡張する手法を開発した。オリゴマー鎖で二つのベンゼン環を結び付けたスチルベン型配位子 **L** を用い、$Rh_6\mathbf{L}_6$ 組成 の MOC を合成した。オゾン酸化により **L** 中の C=C 結合を切断することで、オリゴマー鎖を骨格とする拡張ケージを得た (Figure 1a)。得られた MOC はその柔軟な骨格を活かし、元の MOC の空孔よりもサイズの大きいゲスト (2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine; **tpt**) 効率的に捕捉できることを単結晶 X 線構造解析により明らかにした (Figure 1b)。

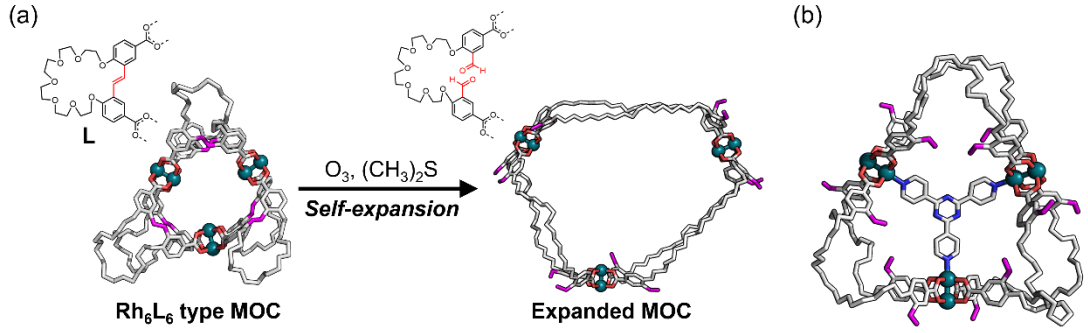


Figure 1. (a) Scheme of the self-expansion of a MOC (inset: the structural transformation of **L**). (b) Single crystal X-ray structure of the expanded MOC encapsulating **tpt**. Rh ions, N atoms, and O atoms coordinating to Rh ions are shown in green, blue, and red respectively. Olefin bonds and aldehyde groups are shown in magenta.

© The Chemical Society of Japan

メタロペプチドの固相合成と STEM による構造可視化

（東工大化生研[1]・東工大物質理工[2]）○成田 侑亮[1]・安徳 七海[1]・齋藤 彰吾[2]・田中 祐圭[2]・今岡 享稔[1]・大河内 美奈[2]・山元 公寿[1]

Solid-Phase synthesis of metallopeptide and its structure visualization by using STEM

([1]Labratory for chemistry and life science institute of innovative research, *Tokyo Institute of Technology*, [2]School of Materials and Chemical Technology, *Tokyo Institute of Technology*) ○ Yusuke Narita,[1] Nanami Antoku,[1] Shogo Saito,[2] Masayoshi Tanaka[2], Takane Imaoka[1], Mina Okouchi[2], Kimihisa Yamamoto[1]

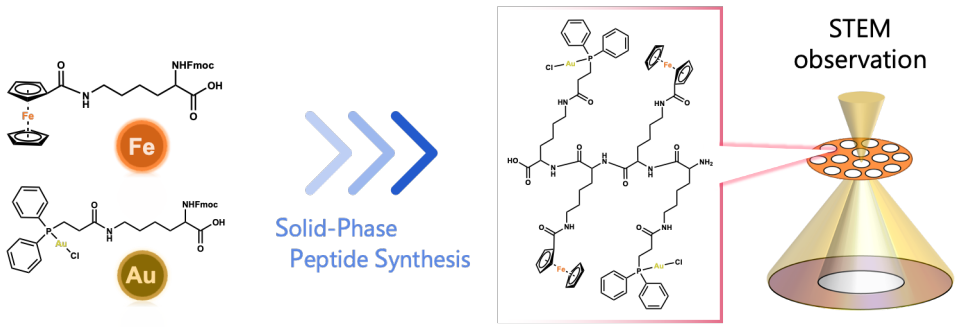
Polypeptide has various applications such as nanomaterial. In this work, to visualize single strand of polypeptide in real time, we focused on STEM, which has higher time and space resolutions. In STEM image, metal atoms are observed as bright points. To utilize this, we used metal complexes which introduced to side chain of peptide as labels to visualize. To synthesize metallopeptide, we have synthesized 5-element of metalated amino acids (M = Fe, Ru, Ir, Pt, Au) by conjecting metal complexes to natural amino acids. We condensed them by Solid-Phase Peptide Synthesis to synthesize various metallopeptides. After that, we conducted STEM observation and presumed whole structure according to positions of metal atoms by calculation.

In presentation, we will report about synthesize and method to visualize of metallopeptide which has Fe atoms and Au atoms in its side chain.

Keywords : Solid-Phase Peptide Synthesis, Metallopeptide, Scanning transmission electron microscope, Structure analysis of peptide

ポリペプチドは、ナノ材料等、幅広く応用されている。本研究では、走査型透過電子顕微鏡(STEM) の持つ高い時間・空間分解能に着目し、ポリペプチド一本鎖のリアルタイムでの構造可視化を目指した。STEM 像中では金属原子は輝点として観測されるため、側鎖に導入した金属錯体を可視化のためのラベルとして利用した。天然のアミノ酸に金属錯体を結合させ、5 元素のメタル化アミノ酸 (M = Fe, Ru, Ir, Pt, Au) を合成し、固相合成法によりそれらを縮合させ、様々なメタロペプチドを合成した。可視化されていない部分を含めた全体構造は、計算により推定した。

発表では、Fe 原子と Au 原子を側鎖にもつメタロペプチドの合成と、構造の可視化法について報告する。



(Figure) Flow of this work.

© The Chemical Society of Japan

外面修飾 $M_{60}L_{60}$ ペプチドケージのフォールディング集合

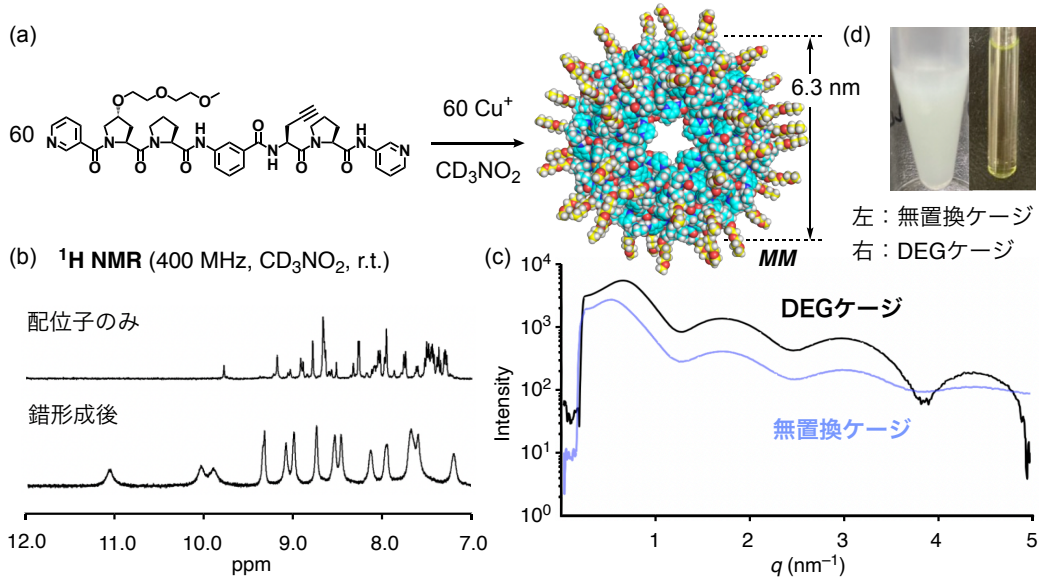
（東工大 化生研 [1], JST さきがけ [2]）○佐柄直 [1]・吉沢道人 [1]・澤田知久 [1,2]

Folding and assembly of an outer functionalized $M_{60}L_{60}$ peptide cage

([1]*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech,* [2]*JST PRESTO*) ○Nao Sagara,[1] Michito Yoshizawa,[1] Tomohisa Sawada[1,2]

We have previously reported diethylene glycol (DEG) group modification of the outer surface of a giant $M_{60}L_{60}$ peptide cage formed by folding and assembly of Cu(I) ions (M) and a tritopic peptide ligand (L) (Fig. a; The 103rd CSJ Annual Meeting K605-1vn-01). In this study, we conducted characterization of the outer functionalized cage (Fig. b). The complexation condition was optimized, and quantitative cage formation was confirmed by ^{1}H NMR from the condition of initial concentration of [M] = [L] = 100 mM. DOSY NMR analysis of the obtained solution confirmed formation of a *ca.* 7 nm-sized structure in solution, which was in good agreement with SAXS data of the solution (*ca.* 7 nm) (Fig. c). Solubility in chloroform/nitromethane mixed solvents was greatly improved compared to the unmodified cage (Fig. d).
Keywords: self-assembly, folding, peptide, coordination cage, chemical modification

Cu^+イオン(M)とペンタペプチド配位子(L)のフォールディング集合により $M_{60}L_{60}$ 組成の巨大ペプチドケージが形成する。我々は昨年、その外面へ 60 本のジエチレングリコール基修飾の方法を報告した(第 103 春季年会 K605-1vn-01；図 a)。今回、その外面修飾ケージの構造決定を行った。まず、錯形成条件を再検討し、初期濃度[M]=[L]=100 mM の条件から定量的なケージ形成を ^{1}H NMR 測定により確認した(図 b)。DOSY NMR 測定により直径約 7 nm の粒子を確認した。また SAXS 測定からも、溶液中で約 7 nm の粒子が確認された(図 c)。得られた外面修飾ケージは、クロロホルム/ニトロメタンの混合溶媒に対する溶解性が、無置換の場合に比べて大幅に向上した (図 d)。



© The Chemical Society of Japan

頂点に配位サイトを有する立方体型ポルフィリンケージ分子の合成と錯形成挙動

（筑波大院数物）○吉武 輝・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
Synthesis and coordination behavior of a cubic porphyrin cage with coordination sites at each vertex (*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*) ○Hikaru Yoshitake, Nozomi Mihara, Takuya Shiga, Masayuki Nihei

Arranging heterometal ions in the cavities of polyhedral organic cage molecules may lead to specific functions originating from cooperations of different metal centers. In this work, we report synthesis and coordination behavior of a new cubic porphyrin cage molecule, which is capable of site-selective arrangement of heterometal ions at the six porphyrin faces and the eight chelating vertices. Gold(III) porphyrin complex ([**PM-Au**]$^+$, Fig. 1) containing four salicylaldehyde units was obtained by a 5-step synthesis from 4-bromo-3-methoxybenzaldehyde. The cubic porphyrin cage ([**PBOX-Au**]$^{6+}$) with six chelating sites at each vertex was obtained by a dehydration condensation reaction between [**PM-Au**]$^+$ and **tren** (Fig. 1). Characterizations and coordination behavior of [**PBOX-Au**]$^{6+}$ will be presented.
Keyword: Cage Molecule, Porphyrin, Multinuclear Metal Complex

有機ケージ分子は、内部空間を利用した分子の捕捉や物質合成が可能であることから注目を集めている[1]。ここで、異種金属イオンを有機ケージ分子の内部空間に位置選択的に配置できれば、異種金属イオン間の協働性による機能創出が期待される。本研究では、面と頂点に異なる金属イオンを配置可能な立方体型ポルフィリンケージ分子を新規に合成し、その錯形成挙動について検討した。

ケージ分子の前駆体である 4 つのサリチルアルデヒド部位を有するポルフィリン Au(III)錯体([**PM-Au**]$^+$, Fig. 1)を、4-ブロモ-3-メトキシベンズアルデヒドから 5 段階の反応により全収率 7 %で得た。この[**PM-Au**]$^+$と **tren** との脱水縮合反応により、立方体型ケージ分子([**PBOX-Au**]$^{6+}$)を合成した(Fig. 1)。^{1}H NMR、質量分析、赤外分光法によりキャラクタリゼーションを行った結果、[**PBOX-Au**]$^{6+}$は立方体型構造を有し、6 つのポルフィリン Au(III)錯体が面を形成し、8 つの頂点には N_3O_3 型キレート部位が存在することが分かった。発表では、[**PBOX-Au**]$^{6+}$の錯形成挙動についても報告する。

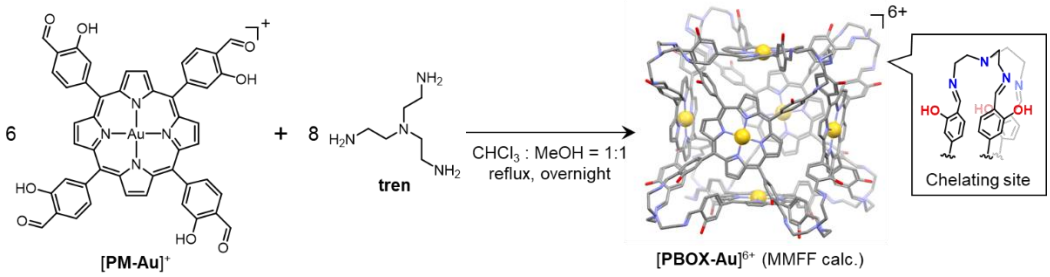


Fig. 1 Synthesis of [PBOX-Au]$^{6+}$

1) Francesconi *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6693-6696.

© The Chemical Society of Japan

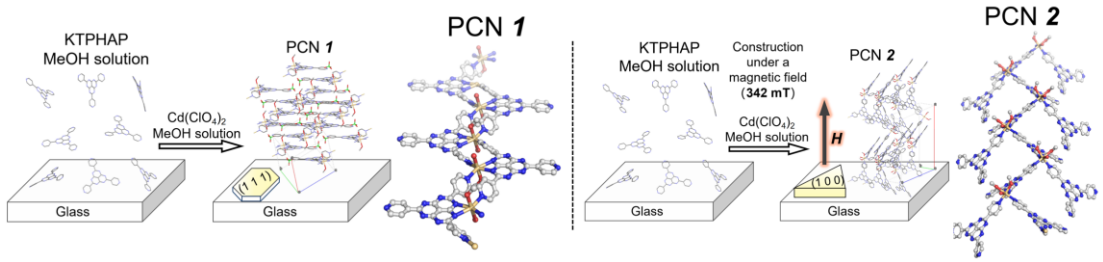
Magnetically Directed Assembly of Coordination Network

([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Qiao Jiang[1], Yuki Wada[1], Pavel Usov[1], Masaki Kawano[1]

Keywords: Metal-organic Framework; Crystal Structure; Magnetic Field; Guest Encapsulation

In self-assembly process of porous coordination networks (PCNs), there are many methods to modulate the structures, such as changing the synthesis temperature, substrate concentrations or solvents, etc., but there are few reports of magnetic modulation of PCNs. However, alignment or assembly within a magnetic field, which is a chemically benign, non-contacting and non-destructive method, cooperating with a thoroughly and controllably magnetic penetration,[1] is very prospective and accessible in construction and modulation of PCNs. This research aims to investigate the influence of a magnetic field on the crystallization and structural modulation of networks as well as to characterize and analyze the underlying mechanisms. Two kinds of Cadmium-based networks **1** and **2** were obtained by layer diffusion method [2] under an external magnetic field, while only **1** was obtained without a magnetic field. Network **2** had a larger pore size and pore volume, and the crystal shape and structure was totally different from **1**. The mechanism was elucidated by further experiment about the difference between these two phases. An external magnetic field can stabilize the unstable phase **2** while the relatively thermodynamically stable phase **1** is unfavorable in the magnetic field.[3] As a result, magnetically directed assembly of coordination networks was achieved in this research.

In addition, by changing the solvent, a new cadmium-based PCN was obtained under similar conditions. Furthermore, another cadmium-based PCN with higher porosity and stability synthesized by solvothermal method was used to encapsulate dyes. The construction and encapsulation of the above networks directed by magnetic fields are still under study and will be further discussed in this presentation.



[1] J. Cho, Y. Ishida, *Adv. Mater.,* **2017**, *29*, 1605974.
[2] K. Nakanishi, H. Ohtsu, G. Fukuhara, M. Kawano, *Chem. Eur. J.,* **2019**, *25*, 15182 – 15188.
[3] L. Pauling, *J. Chem. Phys*, **1936**, *4*, 673.

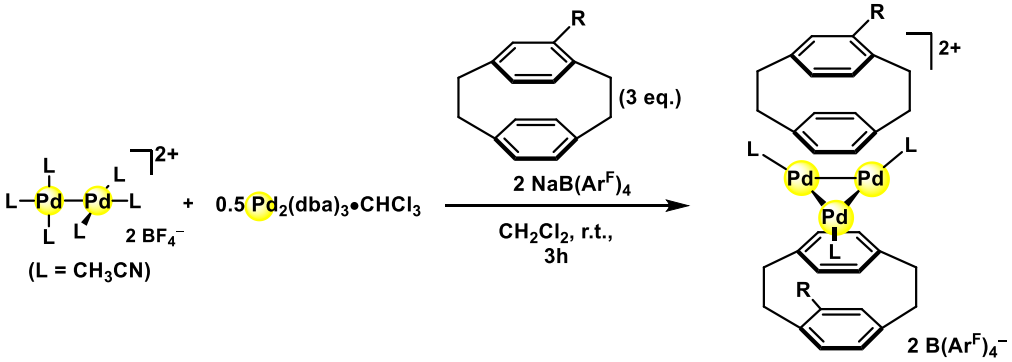
© The Chemical Society of Japan

キラル[2.2]パラシクロファン配位子を用いた Pd ナノクラスターの合成

（東工大物質理工[1]・防衛大応化[2]）○高比良 祐太[1]・小野 篤輝[1]・三村 嶺[1]・山本 浩二[2]・重田 翼[1]・村橋 哲郎[1]
Synthesis of Pd Nanoclusters Coordinated by Chiral [2.2]Paracyclophane Ligands ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*) ○Yuta Takahira,[1] Atsuki Ono,[1] Rei Mimura,[1] Koji Yamamoto,[2] Tsubasa Omoda,[1] Tetsuro Murahashi [1]

Our group has developed three-dimensional organometallic nanoclusters by using cyclic unsaturated hydrocarbons ligands. For example, we recently reported synthesis of Pd_{13} and Pd_{17} nanoclusters supported by [2.2]paracyclophane ligands.[1] Herein, we report synthesis of Pd clusters coordinated by chiral [2.2]paracyclophane ligands.
Keywords : Coordination Chemistry; Palladium; Nanoclusters

我々は環状不飽和炭化水素を架橋配位子として用いた 3 次元塊状ナノクラスターの開発を行っている。最近、[2.2]パラシクロファンを配位子として有する Pd13 核及び 17 核クラスターが合成できることを明らかにしている[1)]。今回我々は、面不斉をもつモノ置換[2.2]パラシクロファン配位子を有した Pd クラスターを合成できることを明らかにしたので、報告する。



1) T. Murahashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 15030.

© The Chemical Society of Japan

段階的反応を駆使した非対称型多核錯体の構築

(阪大院工[1]・東工大院理[2]・JST さきがけ[3]) ○坂本 雅也[1]・友田 美紗[1]・Goo Zi Lang[1]・嵯峨 裕[1]・神戸 徹也[1]・近藤 美欧[1,2,3]・正岡 重行[1]
Construction of unsymmetric multinuclear complexes using stepwise metal arrangements (*[1]Osaka Univ., [2]Tokyo Tech., [3]JST PRESTO*) ○Masaya Sakamoto[1]・Misa Tomoda[1]・Goo Zi Lang[1]・Yutaka Saga[1]・Tetsuya Kambe[1]・Mio Kondo[1,2,3]・Shigeyuki Masaoka[1]

Heterometallic multinuclear complexes can exhibit specific functions including reactivities, magnetic properties, and optical properties depending on the kinds of metal ions that compose the complexes. Therefore, control over the kinds and arrangement of metal ions in the pentanuclear scaffold is a challenging target with significance. In this work, we have introduced three kinds of metal ions into the scaffold by using a stepwise reaction to arrange the metal ions.

Keywords : Multinuclear Complex; Heterometallic System; Stepwise Synthesis

異種金属多核錯体は、金属イオンの種類・配置に応じて、特異な酸化還元特性・磁気特性・光化学的特性・反応性等を示す魅力的な分子群である。したがって、異種金属多核錯体において、その金属イオンの種類や配置を自在に制御することは、機能性材料創出の観点から非常に意義深い。当研究室ではこれまでに、多座配位子である 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole（Hbpp）ならびに Ru イオンにより合成した単核錯体 $[Ru(Hbpp)_3](ClO_4)_2$ と第一遷移金属イオンにより構築される２種金属配合５核錯体、$[Ru_2M_3(X)(bpp)_6]^{3+}$（**Ru_2M_3** （M = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, X = O, OH））の選択的合成手法を開発した[1]。本研究では、前述の合成手法を応用することで、金属５核錯体に３種類の異なる金属イオンを導入した非対称型３種配合５核錯体の合成に成功したため、その詳細について報告する。

単核オスミウム錯体$[Os(Hbpp)_3](ClO_4)_2$ と単核ルテニウム錯体$[Ru(Hbpp)_3](ClO_4)_2$ を酢酸銅一水和物と NMP 中 80 ºC で 12 時間反応させ、３種配合５核錯体 **$OsRuCu_3$** の生成を確認した。しかし、目的化合物である **$OsRuCu_3$** と副生成物である２種金属配合５核錯体、**Os_2Cu_3** および **Ru_2Cu_3** の分離が困難であった。そこで、３種金属配合５核錯体の目的化合物と副生成物の分子サイズ・極性を変化させることを考え、Hbpp 配位子にベンジル基を導入した新規単核錯体$[Ru(HbppBn)_3]^{2+}$の合成を行った。これを駆使した **$OsRuCu_3$** の合成と単離についても検討したので報告する(Figure 1)。

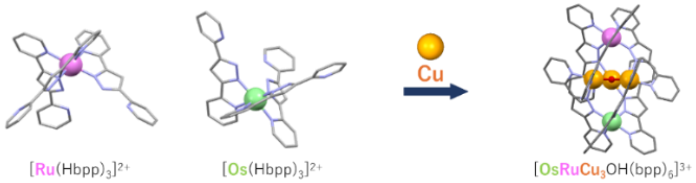


Figure 1. 非対称型３種配合５核錯体の合成スキーム

1) H. Izu *et al.*, *ChemRxiv Preprint*, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-n3jtl.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Structure of Silver Sulfide Nanoclusters protected by thiolate and thiourea

([1]*Department of Chemistry, Kindai University*, [2]*Reserach Institute for Science and Technology, Kindai University*) ○Zi Lang Goo,[1] Kunihisa Sugimoto,[1] Masahiko Maekawa,[2] Takayoshi Kuroda-Sowa[1]

Keywords: Silver nanocluster; Synthesis; Structure

Silver sulfide clusters are known to exhibit quantum confinement effects, where the cluster size influences the band gap of the cluster.[1] The study of ligand effect towards the silver sulfide nanocluster shape and size had led to the numerous reports of silver sulfide nanoclusters. The synthesis and isolation of silver sulfide nanocluster is generally challenging due to the rapid reaction of silver ions and sulfide, resulting in the immediate precipitation of insoluble silver sulfide particles. To overcome this hurdle, synthetic chemists often employ organic protecting ligands such as thiols or phosphines and a slow sulfur-releasing agent as the sulfide source in the silver sulfide nanocluster synthesis.[2] The choice of the protecting ligand and sulfur source determine the shape and size of the resulting silver sulfide nanocluster. Among them, thiolates (RS^-) are frequently chosen as protecting ligands as they often yield stable nanoclusters due to the strong Ag-S bond and their ability to act as a sulfide source. Conversely, thioketone groups remain relatively unexplored as protecting ligand.

In this work, we explore the synthesis of silver sulfide nanocluster with a combination of thiolate and thioketone protecting ligands. The reaction of silver thiolato complex AgS^tBu, Ag^+ ions, and thiourea (*tu*) yielded 20-nuclear and 63-nuclear silver sulfide nanoclusters. While silver sulfide nanocluster of similar nuclearity were reported, SCXRD analysis reveals the different core structure of the 20-nuclear and 63-nuclear silver sulfide cluster synthesized in this study compared to those previously reported. The synthesis, characterization, and effects of ligand towards the cluster core structure will be discussed.

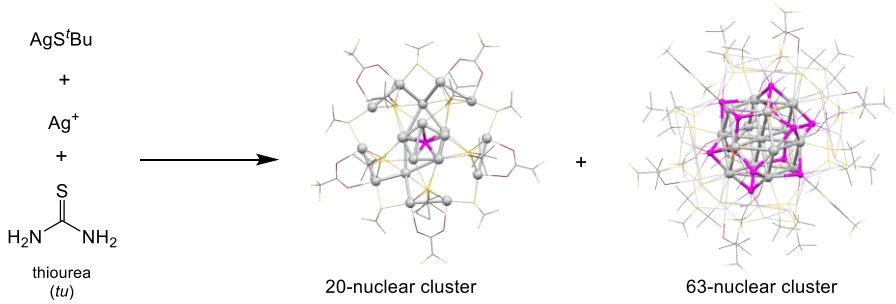


Figure 1. Synthetic scheme of silver sulfide nanoclusters

1) D. Brühwiller, C. Leiggener, S. Glaus, G. Calzaferri, *J. Phys*. Chem. B **2002**, *106*, 3770. 2) Y.-P. Xie, J.-L. Jin, G.-X. Duan, X. Lu, T. C. W. Mak, *Coord. Chem. Rev*. **2017**, *331*, 54.

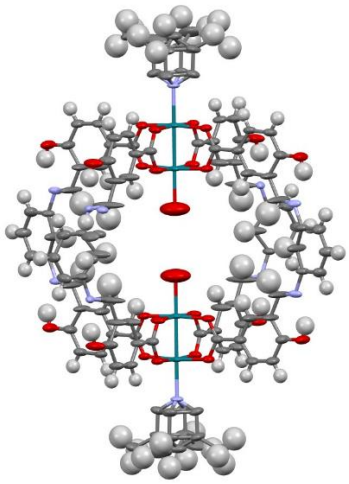
© The Chemical Society of Japan

Rh パドルホイールを有する金属有機ケージ化合物の合成と性質

(阪大院工 [1]・東工大院理 [2]・JST さきがけ [3]) ○内田 夏鈴 [1]・奥田 佳那子 [1]・北田 大樹 [1]・嵯峨 裕 [1]・神戸 徹也 [1]・近藤 美欧 [1,2,3]・正岡 重行 [1]
Synthesis and Properties of Metal Organic Cages with Rh Paddle-Wheel Dimers (*[1]Graduate School of Engineering, Osaka Univ.; [2]School of Science, Tokyo Institute of Technology; [3]JST PRESTO*) Karin Uchida[1], Kanako Okuda[1], Masaki Kitada[1], Yutaka Saga,[1] Tetsuya Kambe[1] Mio Kondo,[1,2,3] Shigeyuki Masaoka[1]

Metal-organic cages (MOCs), which are constructed by self-assembly of metal ions and organic ligands, are molecular compounds with internal spaces. Due to their unique structures, various applications, such as gas adsorption/desorption and separation, and chemical sensors, have been reported. In particular, the inclusion of reactive substrates by utilizing this inner space is expected to lead to the control of reactivity, and is attracting attention as a new group of catalysts. However, a method for freely introducing catalytically active sites into MOCs has not yet been established. In this study, we synthesized MOCs with Rh-complex-based catalytic active sites and will report their structures and properties.
Keywords : MOCs; internal cavity; Metal Free; Rh paddlewheel; Catalytically Active Sites

金属イオンと有機配位子の自己組織化によって構築された金属有機ケージ（Metal-organic cages (MOCs)）は、内部空間を有した分子性の化合物である。この内部空間を活用し反応基質を包摂することは、反応性の制御に繋がると期待されているが [1]、MOCs への触媒活性点の自在導入法は未だ確立されていない。そこで本研究では、Rh パドルホイール錯体由来の触媒活性点をもつ MOCs を合成し、その構造・性質・反応性について調査することを目指した。



目的とする MOCs の合成は以下の手段に従い行った。まず、酢酸ロジウムに対する 3-ホルミル安息香酸の配位子交換によって得られるアルデヒド基を有する Rh パドルホイール錯体（**Rh-CHO**）を合成した。次に、得られた **Rh-CHO** と *m*-フェニレンジアミンの DMA 溶液に酢酸を加え、75 ℃で一晩オーブン内にて加熱することで、Rh パドルホイール錯体からなる MOC を得た。得られた MOCs は、いずれも単結晶 X 線構造解析により同定した（Figure）。加えて、**Rh-CHO** への置換基導入、ジアミン誘導体を変化させることで、多様な MOCs の合成も試みた。当日は、得られた MOCs の構造・物性・反応性について報告する予定である。

Figure 1. Rh パドルホイールを有する MOCs の構造

1) M. Yoshizawa, J-K. Klosterman, and M. Fujita *Angew. Chem. Int. Ed.***2009**,*48*, 3418 – 3438.

© The Chemical Society of Japan

逐次反応による異種金属を導入した配位ナノシートの創製

（東理大院創域理工[1]・東理大総研[2]）○伊藤　実祐[1]・福居　直哉[2]・高田　健司[2]・前田　啓明[2]・長島　佐代子[2]・　西原　寛[1,2]

Synthesis of heterometallic coordination nanosheets by sequential reactions

（[1]*Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science,* [2]*Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*）○Miyu Ito[1], Naoya Fukui[2], Kenji Takada[2], Hiroaki Maeda[2], Sayoko Nagashima[2], Hiroshi Nishihara[1,2]

Coordination nanosheets (CONASH) are two-dimensional coordination polymers comprising metal ions and planar organic molecules. NiBHT is an electrically conductivity CONASH composed of benzenehexathiol (BHT) and nickel ion[1)]. Two chemical structures, porous $Ni_{1.5}BHT$[1)] and nonporous Ni_3BHT[2)], have been reported. However, it remains unclear whether a nonporous Ni_1M_2BHT[3)] can be obtained by adding metal ions after synthesizing the porous $Ni_{1.5}BHT$. In this study, we synthesized Ni_3BHT by sequentially reacting Ni^{2+} ions to $Ni_{1.5}BHT$. UV-Vis-NIR and Raman spectroscopy showed that a sequential metal ion introduction reaction was achieved. Ni_3BHT was formed by adding Ni ions to $Ni_{1.5}BHT$. Furthermore, heterometallic nanosheets, Ni_1M_2BHT（M = Cu, Mn, Zn）, were also synthesized by the addition of another kind of metal ions to $Ni_{1.5}BHT$

Keywords : Complex; Coordination nanosheets

配位ナノシート(CONASH)は金属イオンと平面形の有機分子により形成される二次元錯体ポリマーである。ベンゼンヘキサチオール(BHT)とニッケルイオンから合成されるビス(ジチオレン)ニッケルナノシート(NiBHT)は、二次元構造に広がるπ共役系に由来する電気伝導性を示す[1)]。NiBHT には空孔のある $Ni_{1.5}BHT$[1)] と空孔のない Ni_3BHT[2)]が知られている。しかし、$Ni_{1.5}BHT$ に金属イオンと配位子を反応させることで、Ni_1M_2BHT[3)]が生成するかはわかっていない。本研究では、$Ni_{1.5}BHT$ 分散液に、Ni^{2+} イオンを加え Ni_3BHT を合成した。この反応液の UV-Vis-NIR, Raman スペクトルは、従来手法で合成した Ni_3BHT のピーク位置が一致しており、$Ni_{1.5}BHT$ 合成後の Ni^{2+} イオン添加による逐次的な Ni_3BHT 生成を確認した。さらに別種金属を反応させて二種類の金属イオンを組み込んだ Ni_1M_2BHT（M = Cu, Mn, Zn）の合成にも成功した。

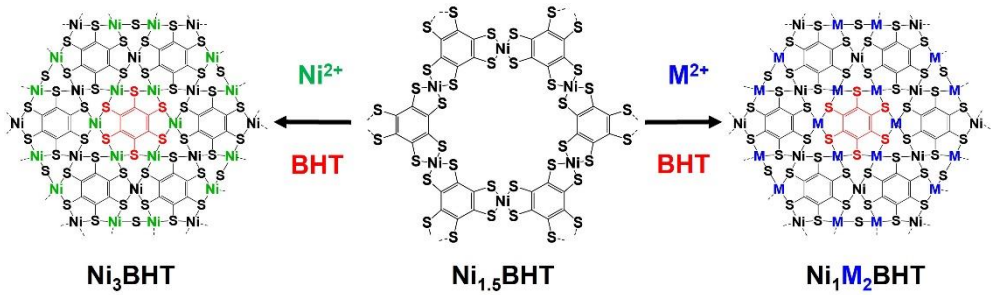


図. Ni_1M_2BHT の合成。

1) T. Kambe *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462. 2) H. Banda *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2021,** *143,* 5, 2285–2292. 3) R. Toyoda *et al., Adv. Mater.* **2022**, *34*, 210620.

© The Chemical Society of Japan

Metal-induced folding and assembly of tripeptides containing β- and γ-amino acids

([1]Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech; [2]JST-PRESTO) ○Hongxun Chen,[1] Michito Yoshizawa,[1] and Tomohisa Sawada[1,2]

Keywords: peptide; knot molecule; β-amino acid; γ-amino acid

Inducing molecular entanglements can be a key synthetic strategy for constructing a well-defined nanostructure from a flexible building block. Based on such an idea, we have explored metal-induced folding and assembly of short peptide ligands to generate highly entangled nanostructures.[1] Previous studies revealed a pyridine-tethered tripeptide ligands such as GGG and GPP (G: glycine, P: L-proline) sequences formed highly entangled knot or networked structures through complexation with silver (I) ions.[1] In this work, we examined complexation behaviors of flexible peptide sequences containing β-alanine ($^{\beta}$Ala) and γ-aminobutyric acid ($^{\gamma}$Aba) residues. New tripeptide ligands bearing a $^{\beta}$AlaGG, $^{\gamma}$AbaGG, $^{\beta}$AlaPP, or $^{\gamma}$AbaPP sequence (Fig. 1a) were synthesized and their complexations were examined with silver(I) ions, respectively. ^{1}H and DOSY NMR studies revealed that, in case of the $^{\gamma}$AbaPP-based ligand, two types of 2 nm-sized self-assembled structures (log *D* = –9.45 and –9.50) are obtained as an equilibrium mixture (Fig. 1b).

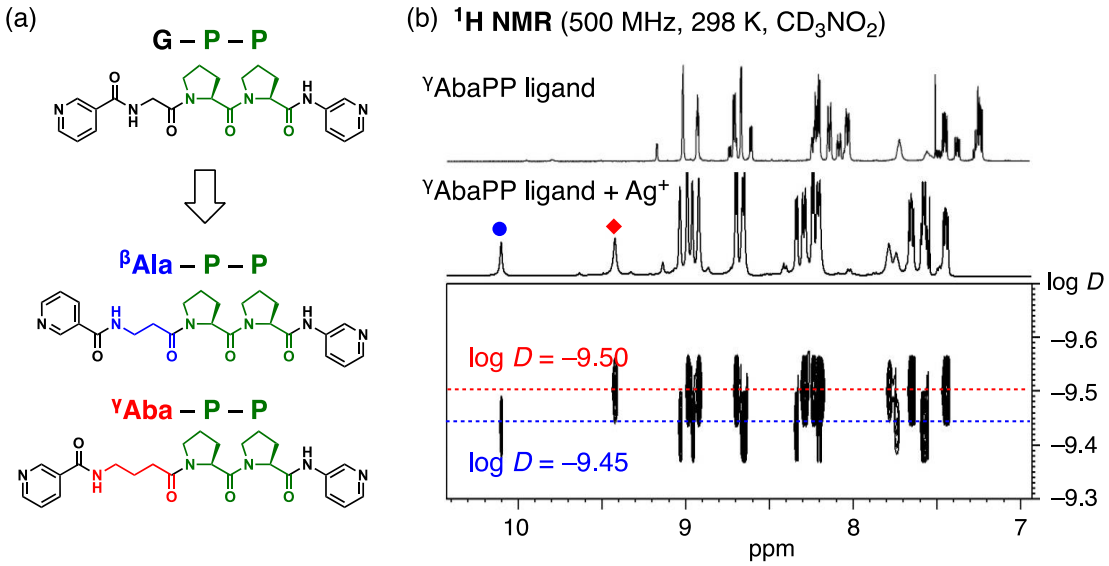


Figure 1. (a) New tripeptide ligands and (b) ^{1}H and DOSY NMR spectra before and after the complexation of $^{\gamma}$AbaPP ligands with Ag(I) ions.

[1] T. Sawada and M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2342.

© The Chemical Society of Japan

Molecular Hybrids of Lacunary Polyoxometalates and Imidazole Ligands

(*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Haoran Sun, Atsuhiro Jimbo, Chifeng Li, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

Keywords: *Polyoxometalate, Inorganic-organic hybrid, Self-assembly, Imidazole*

Polyoxometalates (POMs) represent a class of anionic metal oxide clusters, whose physical and chemical properties can be readily tailored. In particular, lacunary POMs, in which one or more [MO_x] units are removed from the plenary structure, provide well-defined and highly reactive sites for the coordination of multiple organic ligands. The direction and number of coordination sites as well as physical or chemical properties can be finely adjusted by selecting the lacunary POMs. As a result, lacunary POMs hold great potential as building units for creating inorganic–organic hybrids with distinctive structures and properties.

Our group has recently developed a synthetic method to create POM–organic hybrids by employing pyridine ligands and Keggin-type lacunary phosphomolybdates (tri-vacant $[PMo_9O_{34}]^{9-}$, di-vacant $[PMo_{10}O_{36}]^{7-}$).[1] Expanding this method to other POM structures and ligands opens possibilities for novel structures and functionalities. Among various connection units, imidazole ligands stand out as one of the most promising ligands owing to their stronger Lewis basicity and coordination with metal ions compared to pyridine ligands. Moreover, the pentagonal structure of imidazole ligands can lead to the formation of new hybrid structures different from those using pyridine ligands. In this study, we developed a synthetic method to fabricate POM–organic hybrids using imidazole ligands and pyridine-coordinating tri-vacant lacunary phosphomolybdate $[PMo_9O_{31}(pyridine)_3]^{3-}$ (Figure 1). Through the reaction of $[PMo_9O_{31}(pyridine)_3]^{3-}$ and various imidazole ligands in organic solvents, we successfully synthesized several POM–organic hybrids, including capped monomer (**I**), pillared dimer (**II**), and tetrahedral tetramer (**III**) structures.

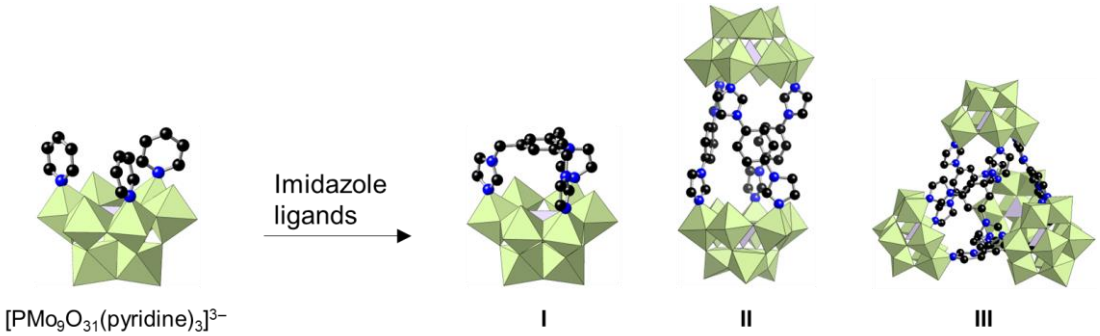


Figure 1. Synthesis of POM–organic hybrids **I**–**III**.

[1] a) C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687; b) C. Li, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6960.

© The Chemical Society of Japan

Heterometallic Coordination Nanosheet Synthesized by Sequential Reaction of Metal Ions to Platinum Dithiolene Nanosheet

([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI),* [3]*Kyoto Institute of Technology*) ○Naoya Fukui[1], Hiroki Komiya[1], Marie Suzuki[1], Katsuya Mizuno[1], Hiroaki Maeda[1], Kenji Takada[1], Hiroyasu Masunaga[2], Sono Sasaki[3], Hiroshi Nishihara[1]

Keywords: Coordination Nanosheet; Dithiolene Complex; Two-dimensional Material

Platinadithiolene nanosheet (PtDT) is a coordination nanosheet (CONASH) composed of benzenehexathiol (BHT) and platinum, forming a π-conjugated two-dimensional structure.[1)] It possesses tunable electrical conductivity and hydrogen evolution reaction catalytic activity. Recent studies have been addressed to the exploration of heterometallic coordination nanosheets in which two or more types of metals are involved since their chemical or physical properties can be better than the corresponding homometallic CONASH.[2)] Heterometallic CONASHs are usually synthesized by letting different metal ions coexist in a reaction solution. However, this method is difficult to apply to Pt-based heterometallic CONASH because PtDT is synthesized in a much different manner from other metalladithiolene CONASHs.

Therefore, in order to obtain Pt-based heterometallic CONASH, we focused on the structure of PtDT featured with a 1-nm pore in diameter surrounded by sulfur atoms, to which further reaction with metal ions may take place. We first synthesized PtDT and then sequentially immersed it in a copper salt aqueous solution and a BHT dichloromethane solution (Figure). The resulting nanosheet (PtCuBHT) contained Pt and Cu, showing the successful synthesis of heterometallic CONASH. We also successfully introduced silver ions to form PtAgBHT using the same procedure. We revealed that metal ions such as copper and silver ions react to PtDT, leading to a change in their atomic and electronic structures.

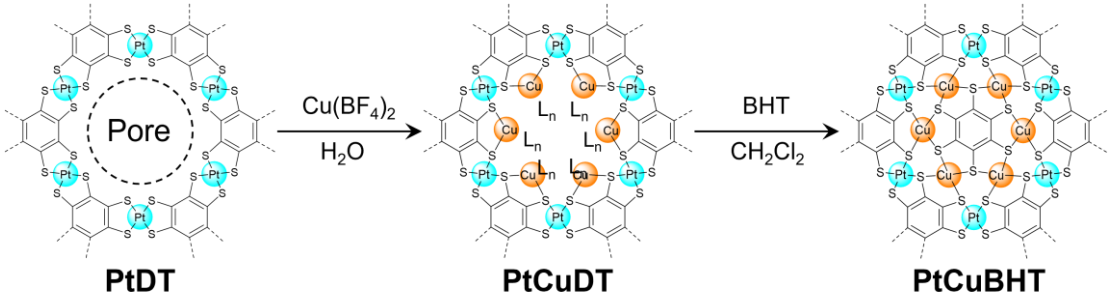


Figure. Synthesis of Pt-based heterometallic CONASH.

1) T. Pal *et al.*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5218-5225. 2) R. Toyoda *et al.*, *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, 2106204.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：西本 能弘、中薗 孝志

日本語
9:00 ~ 9:10
[F1232-1am-01]
塊状金属ナトリウムおよびグルコースを用いた空気下で実施可能なメカノケミカルバーチ還元

○近藤 恵祐[1]、久保田 浩司[1,2]、伊藤 肇[1,2] (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

英語
9:10 ~ 9:20
[F1232-1am-02]
アルミニウム錯体を用いたアリールクロリドの可視光変換反応

西本 能弘[1,2]、○高橋 亮太[1]、宮村 琢磨[3]、小阪田 泰子[2,4,5]、藤塚 守[2,5]、安倍 学[3]、安田 誠[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 広島大院先進理工、4. 阪大高等共創研究院、5. 阪大産研)

日本語
9:20 ~ 9:30
[F1232-1am-03]
ヒドラジニルイソキノリン骨格を利用したテトリレノイド移動反応の開発

○溝田 強[1]、Zhengwei Chen[1]、大西 玲央[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学大学院)

英語
9:30 ~ 9:40
[F1232-1am-04]
トリアジン前駆体を用いる1,3-ジエンへの還元的SiR_2/GeR_2移動反応

○Zhengwei Chen[1]、溝田 強[1]、大西 玲央[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1232-1am-05]
塩基による様々なアルケニルオリゴシランの[1,2]-シリル転位反応

○菅野 研一郎[1]、須永 泰広[1]、江川 咲希[1]、久新 荘一郎[1] (1. 群馬大学大学院理工学府)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1232-1am-06]
フェナレニル骨格を配位子に有する３価ガリウム錯体の光反応性

○向井 虹渡[1]、兒玉 拓也[1,2]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

英語
10:00 ~ 10:10
[F1232-1am-07]
Introducing reactive metal centres into coordination cage cavities via a hexaanionic capping ligand

© 2024 公益社団法人日本化学会

○Matthew Wootten[1], Hiroki Takezawa[1], Makoto Fujita[1,2] (1. University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science)

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1232-1am-08]
可視光が促進するアルキルチタン錯体によるN−メチルアニリンのsp^3炭素ー水素結合アルキル化反応

○黒田 悠[1]、草本 哲朗[1]、劔 隼人[1] (1. 阪大院基礎工)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[F1232-1am-09]
シリル–NHCキレート鉄錯体の合成およびアルケンのヒドロホウ素化に対する触媒活性

○石渡 望[1]、小室 貴士[1]、橋本 久子[1] (1. 東北大院理)

英語
10:40 ~ 10:50
[F1232-1am-10]
One-pot Iron-catalyzed Cross-Coupling of Propargyl Electrophiles with Alkenyl Bromides

○Beiling WU[1], Siming LU[1], Satoshi AOKI[1], Katsuhiro ISOZAKI[1], Francesca PINCELLA[1], Masaharu NAKAMURA[1] (1. KYOTO UNIVERSITY)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1232-1am-11]
電気化学測定法を用いた鉄クロリンによる水の酸化反応機構の検討

○光田 凌[1]、橋本 和樹[1]、中薗 孝志[2]、山田 裕介[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪公大人工光合成セ)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1232-1am-12]
N3S3型三脚配位子を有する鉄錯体によるメタノールのホルムアルデヒドへの酸化反応メカニズム

○久保 匡輝[1]、中根 大輔[2]、和佐田 祐子[1]、小澤 智宏[1]、猪股 智彦[1]、増田 秀樹[3] (1. 名工大院工、2. 東理大理、3. 愛工大工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1232-1am-13]
ビタミンB_{12}の自己増感作用を利用したCo(I)種生成と光駆動型アミド化反応への利用

○七條 慶太[1]、藤塚 守[2]、嶌越 恒[1] (1. 九大院工、2. 阪大産研)

日本語
11:20 ~ 11:30
[F1232-1am-14]
ビタミンB_{12}構造改変錯体とWO_3による豊富な電子源を用いた可視光駆動型有機合成

○笹倉 大史[1]、七條 慶太[2]、星野 友[2]、嶌越 恒[2] (1. 九州大学、2. 九大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1232-1am-15]
電子蓄積型新規コバルトNHC錯体の合成と二酸化炭素還元特性
○千綿 晃史郎[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

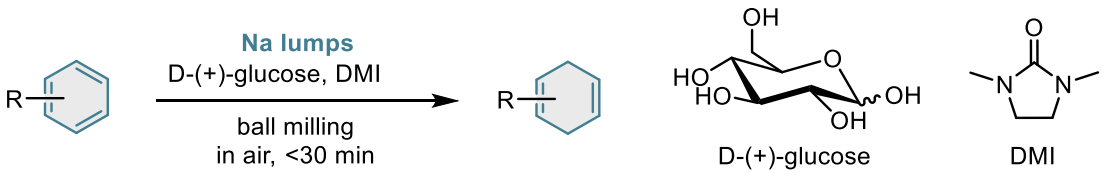
© 2024 公益社団法人日本化学会

空気下で実施可能なバルク状金属ナトリウムおよびグルコースを活用したメカノケミカルバーチ還元

（北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]）○近藤 恵祐[1]・久保田 浩司[1,2]・伊藤 肇[1,2]
Air-tolerant mechanochemical Birch reduction using sodium lumps and glucose ([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*) ○Keisuke Kondo,[1] Koji Kubota,[1,2] Hajime, Ito[1,2]

Birch reduction employing solidum metal has recently attracted attention as an economical and sustainable alternative to conventional methods using lithium, which has limited resources.[1,2] However, due to the poor reactivity of sodium lumps, activated sodium sources such as sodium dispersion, which is relatively expensive and poor shelf-stable, have been required for efficient reduction.[2] In this study, we discovered that a mechanochemical protocol allows using cheap and easy-to-handle sodium lumps for air-tolerant and ammonia-free Birch reduction.[3] This reaction is fast and a diverse array of aromatic compounds were efficiently reduced in 30 minutes. The key to success of this reaction is the use of glucose as a proton source, which solidifies the reaction mixture in bulk state, enhancing the efficiency of the in-situ mechanical activation of sodium lumps by ball milling.
Keywords : Mechanochemistry; Birch reduction; Sodium; Ball mill; Glucose

近年、金属ナトリウムを用いたバーチ還元が、資源量の限られている金属リチウムを用いた従来法に対して、安価かつ持続可能な代替法として注目されている [1, 2]。しかし、塊状金属ナトリウムの反応性は乏しいため、金属ナトリウム分散体などの高価かつ保存性が低い、事前活性化されたナトリウム源を用いる必要があった [2]。本研究では、メカノケミカル法を用いることで、安価かつ取り扱い容易な塊状金属ナトリウムによる、アンモニアフリーかつ空気下で実施可能なバーチ還元の開発に成功した [3]。この反応は速やかに進行し、種々の芳香族化合物の還元が 30 分以内に完結した。本反応では、やわらかい金属ナトリウムのメカニカルな活性化を促進するために、プロトン源としてグルコースを用い、反応混合物を効率よく撹拌することが重要であった。



○ cheap and high shelf stability of sodium source　○ air tolerant and room temperature

1) Gao, Y.; Kubota, K.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217723.
2) a) Asako, S.; Takahashi, I.; Kurogi, T.; Murakami, Y.; Llies, L.; Takai, K. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 38. b) Lei, P.; Ding, Y.; Zhang, X.; Adijiang, A.; Li, H.; Ling, Y.; An, J. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3439.
3) Kondo, K.; Kubota, K.; Ito, H. *under revision.*

© The Chemical Society of Japan

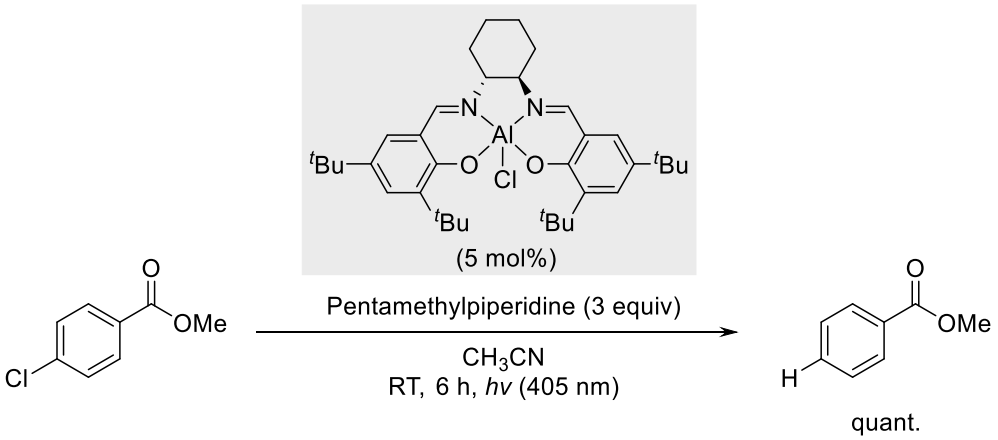
Visible-Light-Mediated Transformation of Aryl Chlorides Catalyzed by Aluminum Complexes

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka University*, [3]*SANKEN (The Institute of Scientific and Industrial Research), Osaka University*, [4]*Graduate School of Advanced Science and Engineering Hiroshima University*) Yoshihiro Nishimoto[1], ○ Ryota Takahashi[1], Takuma Miyamura[4], Yasuko Osakada[2,3], Mamoru Fujitsuka[3], Manabu Abe[4], Makoto Yasuda[1]

Keywords: Aluminum Complex; Photoredox catalysis; Reduction

Photoredox catalysis has become a powerful tool for non-classical transformations and has attracted much attention in organic chemistry. Transition metal complexes such as $Ir(ppy)_3$ and $Ru(bpy)_3^{2+}$ have been widely used as photocatalysts. Organic dyes have been also exploited in many reactions as photocatalysts. However, main group metal complexes have been rarely applied to photoredox catalysis.[1] Aluminum is a particularly abundant, less toxic, and inexpensive metal. It is demanded to use the readily available Al complexes for photoredox catalysis. In this study, we explored the ability of Al complexes as photoredox catalysts.

Visible-light-mediated reductive transformation of aryl chlorides catalyzed by aluminum complexes has been achieved. Various aryl chlorides were reduced using a trialkylamine as a terminal reductant to give hydrodechlorinated products. *In situ* generated aryl radicals also underwent the reaction with diboron to give borodechlorinative products. UV-vis transient absorption spectroscopy and pulse radiolysis were carried out to reveal the reaction mechanism.



1) (a) A. Gualandi, M. Marchini, L. Mengozzi, H. T. Kidanu, A. Franc, P. Ceroni, P. G. Cozzi, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *10*, 1486. (b)C. Onneken, T. Morack, J. Soika, O. Sokolova, N. Niemeyer, C. Mück-Lichtenfeld, C. G. Daniliuc, J. Neugebauer, R. Gilmour, *Nature* **2023**, *621*, 753.

© The Chemical Society of Japan

ヒドラジニルイソキノリン骨格を利用したテトリレノイド移動反応の開発

（京大院工 [1]）○溝田強 [1]・Zhengwei Chen[1]・大西玲央 [1]・Huiying Mu[1]・三木康嗣 [1]・大江浩一 [1]

Tetrylenoid transfer reactions using a precursor having hydrazinylisoquinoline structure

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Tsutomu Mizota, Zhengwei Chen, Leo Onishi, Huiying Mu, Koji Miki, Kouichi Ohe

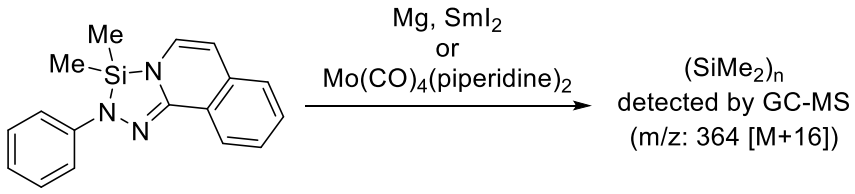
Silylene and germylene are recognized as high-period analogs of carbenes, forming complexes with groups 8, 9, and 10 transition metals. There have been reports of catalytic reactions involving these complexes. However, in comparison to carbenes, the methods for generating and applying these active species are restricted and further research is needed with the development of new precursors.

Nitrene transfer reactions involving CO_2 release by fragmentation of cyclic compounds have been developed and reported. In this study, we investigated the generation of tetrylenoids of silicon and germanium utilizing the fragmentation method of cyclic structures, where a new silicon precursor **PIQS** was synthesized from hydrazinylisoquinoline. Reductive reaction of **PIQS** with SmI_2 gave silicon-oligomers. Other catalytic reactions were also examined.

Keywords：　Tetrylenoid precursor, Hydrazinylisoquinoline, Fragmentation

カルベンの高周期類縁体としてシリレンやゲルミレンが知られており、第 8、9、10 族遷移金属との錯体形成やこれらを活用する触媒反応が報告されている。しかし、カルベンの化学と比べてこれら活性種の発生法や応用例は限られており、新しい前駆体の創製も含めてさらなる研究の余地がある。

当研究室では、環状化合物のフラグメンテーションによる CO_2 の脱離を伴うニトレン移動反応を開発している [1)]。今回、環状構造のフラグメンテーション法を活用したケイ素やゲルマニウムのテトリレノイド発生法を検討した。新たにヒドラジニルイソキノリンを主骨格とするケイ素化合物 （**PIQS**）を合成し、SmI_2 による還元的反応条件に付したところ Si-Si 結合形成を伴うオリゴマーを得た。また、0 価のモリブデン錯体との反応においても同様のオリゴマーを得た。



1) Okamoto, K.; Oda, T.; Kohigashi, S.; Ohe, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11470–11473.

© The Chemical Society of Japan

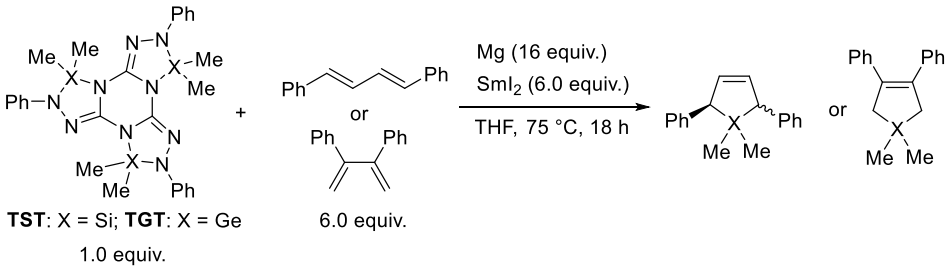
Reductive Transfer of SiR_2/GeR_2 Units to 1,3-Dienes Using Tris(sila/germatriazolo)triazines as Precursors

(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Zhengwei Chen, Tsutomu Mizota, Leo Onishi, Huiying Mu, Koji Miki, Kouichi Ohe

Keywords: Tetrylene Transfer Reaction; Samarium Diiodide

As one of the most attractive methods, a direct transfer of silylene (SiR_2) or germylene (GeR_2) moieties to unsaturated organic compounds using specific precursors is desired to synthesize sila- or germacarbocycles.

Tris(silatriazolo)triazines (**TST**) were firstly reported in 1975, while their utility as SiR_2 surrogates still remains untouched.[1] Given the potential in cleaving Si-N bonds, we envisioned that **TST** could be a prospective source of SiR_2 units. Inspired by Ogawa's study on the reductive coupling of organochlorosilanes, we chose metal/SmI_2 mixed system for the cleavage of Si-N bonds in **TST**.[2] When **TST** was treated with Mg/SmI_2 at 75 °C in THF, SiR_2 units could be trapped by 1,3-butadienes. Unlike usual silylene cycloaddition to (*E*,*E*)-1,4-diphenyl-1,3-butadiene, in which *cis*-isomers are dominantly formed, **TST** reacts with the same butadiene to afford *trans*-2,5-diphenyl-1-silacyclopent-3-ene with high selectivity. To broaden the reaction scope, we synthesized a germanium derivative of **TST**, tris(germatriazolo)triazine (**TGT**), as a germylene precursor. Reductive germa-cycloaddition to butadiene proceeds smoothly under the same condition to afford dihydrogermoles in moderate to good yields.



1) S. V. Sunthankar, S. T. Mahadik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, *8*, 281. 2) Z. Li, K. Iida, Y. Tomisaka, A. Yoshimura, T. Hirao, A. Nomoto, A. Ogawa, *Organometallics* **2007**, *26*, 1212.

© The Chemical Society of Japan

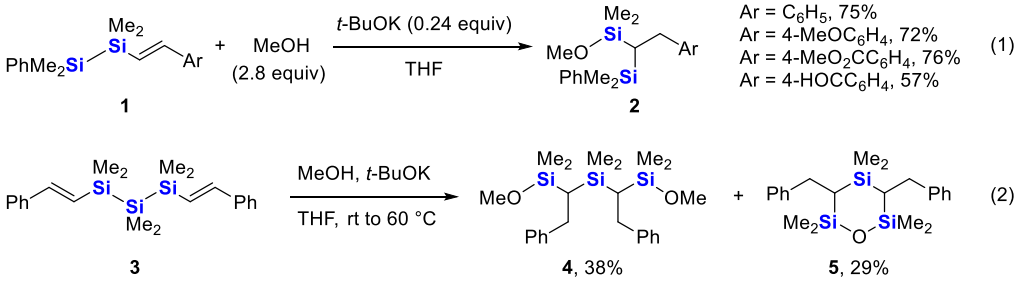
塩基による様々なアルケニルオリゴシランの[1,2]-シリル転位反応

（群馬大院理工）○菅野 研一郎・須永 泰広・江川 咲希・久新 荘一郎
Base-Promoted [1,2]-Silyl Migration of a Series of Alkenyloligosilanes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Ken-ichiro Kanno, Yasuhiro Sunaga, Saki Egawa, Soichiro Kyushin

In the presence of a base, a series of alkenyldisilanes **1** reacted with alcohols via [1,2]-silyl migration to furnish the corresponding 1,1-disilylethane derivatives **2** (eq. 1). The reaction rate was significantly affected by the employed solvent as well as the electronic effects of the functional group on the alkenyl moieties. When bis(alkenyl)oligosilane **3** was subjected to the reaction, the double migration occurred to afford the corresponding oligocarbosilane derivative **4** along with **5** which was formed via hydrolysis of **4** followed by intramolecular dehydration (eq. 2).
Keywords : Silyl Migration; Oligosilane; Carbosilane; Base Catalyst

熊田転位反応として知られるポリシラン類の[1,2]-シリル転位反応は、カルボシラン骨格の構築法として有用である。その例のほとんどは 400 °C を超える高温条件や、強酸の存在下で実施される。本研究では、アルケニルオリゴシランとアルコールが塩基の存在下で新規な[1,2]-シリル転位を伴って反応し、対応する 1,1-ジシリルエタン誘導体を与えることを見出した。

アルケニルオリゴシランはルテニウム触媒を用いたアルキンのヒドロシリル化反応により合成した[1,2]。*t*-BuOK の存在下、ジシラン **1** と MeOH を混合すると[1,2]-シリル転位生成物 **2** が良好な収率で生成した（式 1）。溶媒には THF が最適であり、トルエンや MeOH 中では反応速度が著しく低下した。また、アルケニル基上に官能基をもつ誘導体でも同様の生成物 **2** が得られた。このとき、OMe 基のような電子供与基は反応速度を低下させたが、CO_2Me および CHO 基などの電子求引基は反応を加速した。ビス(アルケニル)オリゴシラン **3** を用いると二重の転位反応が起こり、カルボシラン **4** と、その加水分解および分子内脱水縮合生成物 **5** が得られた（式 2）。



1) K. Kanno, Y. Aikawa, S. Kyushin, *Tetrahedron Lett*. **2020**, *61*, 152274.
2) K. Kanno, S. Noguchi, Y. Ono, S. Egawa, N. Otsuka, M. Mita, S. Kyushin, *J. Organomet. Chem*. **2022**, *961*, 122234.

© The Chemical Society of Japan

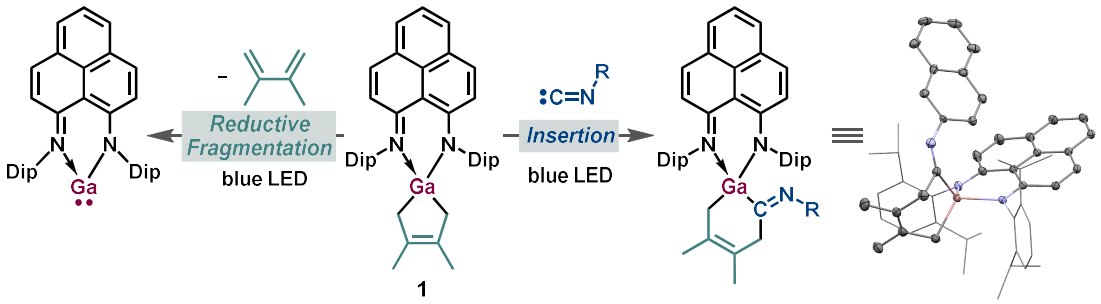
フェナレニル骨格を配位子に有する３価ガリウム錯体の光反応性

(阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]) ○向井 虹渡[1]・兒玉 拓也[1,2]・鳶巣 守[1,2]
Photoreactivity of Gallium(III) Complexes Bearing a Phenalenyl-Based Ligand (*[1]Graduate School of Engineering, Osaka Univ., [2]ICS-OTRI, Osaka Univ.)*
○Nijito Mukai,[1] Takuya Kodama,[1,2] Mamoru Tobisu[1,2]

Organogallium compounds have been used as Lewis acid catalysts and alkyl or allyl transfer reagents.[1,2] In contrast, photo-reactivities of organogallium compounds are less explored.[3] Recently, our group reported gallium complexes bearing a phenalenyl-based ligand, which displayed an absorption band at visible light region.[4] We report herein that reductive fragmentation and insertion reactions proceed at the gallium center under blue LED irradiation.

Keywords : Main Group Elements, Group 13 Element, Gallium, Low-Valent Complex, Visible Light

有機ガリウム化合物はルイス酸触媒、アルキル化あるいはアリル化剤として有機合成に用いられてきた。[1,2] 一方、有機ガリウム化合物の光照射下における反応挙動に関する研究は限られている。[3] 最近われわれが開発したフェナレニル型二座配位子を有するガリウム錯体は、可視光領域に吸収を有する。[4] 検討の結果、遮光下では進行しない還元的脱離および挿入反応が青色光照射により進行することを明らかにした。本発表では、その詳細について報告する。



1) S. Araki, T. Hirashita, *Comprehensive Organometallic Chemistry III* **2007**, *9*, 649.
2) C. Bour, V. Gandon, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *279*, 43.
3) Selected example: H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9793.
4) T. Kodama, N. Mukai, M. Tobisu, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 6554.

© The Chemical Society of Japan

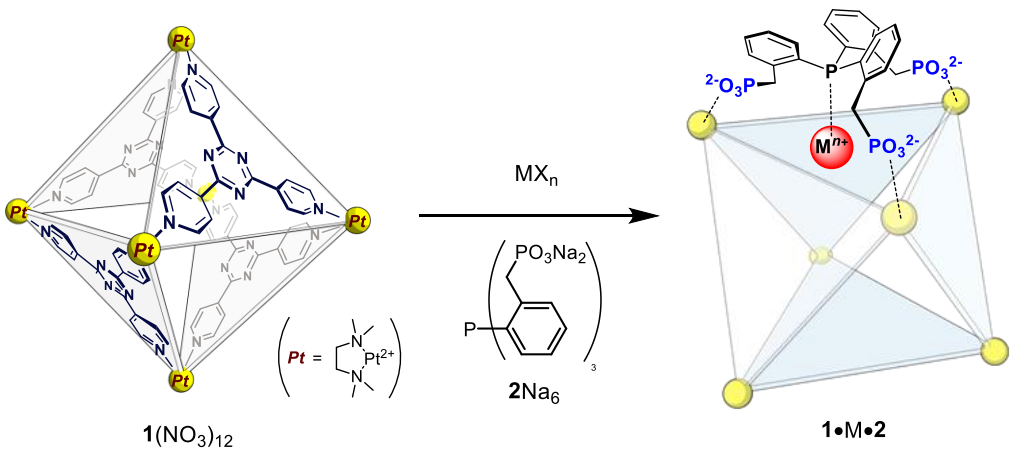
Introducing reactive metal centres into coordination cage cavities via a hexaanionic capping ligand

([1]*Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo*, [2]*Division of Advanced Molecular Science, Institute for Molecular Science,* [3]*UTIAS, The University of Tokyo*)
○Matthew Wootten,[1] Hiroki Takezawa,[1] Makoto Fujita,[1,2,3]
Keywords: Cage-mediated reactions; water-soluble phosphine; capping ligand

Metalloenzymes possess cationic metal cofactors that can act as ligand binding sites or as a reactive site for metal-catalysed reactions. Over the last couple of decades, much effort has been devoted to the development of "synthetic enzymes" using metal-organic coordination cages, whose cavities mimic the binding pocket of an enzyme.[1]

Previous work in our group has shown that the cavity of cationic M_6L_4 coordination cages such as $\mathbf{1}^{12+}$ can confer diverse and unusual reactivity to encapsulated guests.[2-4] However, metal-catalysed reactions of guests within such cages are challenging. Electrostatic repulsion inhibits association of a cationic metal catalyst with a cationic cage, and simultaneous encapsulation of a catalyst and substrate(s) within the relatively small cavity is sterically unfavourable.

To overcome these problems, we have developed a novel hexaanionic phosphine ligand $\mathbf{2}^{6-}$, which can bind a catalytically active metal cation M^{n+} (e.g. Pd^{2+}) to give an overall negatively charged complex. The phosphate groups of $\mathbf{2}^{6-}$ are electrostatically attracted to the Pt^{2+} vertices of $\mathbf{1}^{12+}$, allowing the metal catalyst to be brought in close proximity to the cage cavity in the ternary complex **1**●M●**2**. The three-fold symmetry of the ligand is commensurate with the triangular portals of the cage, while the *ortho* substituted aryl groups of $\mathbf{2}^{6-}$ ensure that a phosphine-bound metal is directed towards the cage cavity.



1$(NO_3)_{12}$ **1**●M●**2**

1) Y. Xue, X. Hang, J. Ding, B. Li, R. Zhu, H. Pang, Q. Xu, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 430, 213656; 2) H. Takezawa, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2351–2369; 3) G. R. Genov, H. Takezawa, H. Hayakawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 17013–17017; 4) K. Iizuka, H. Takezawa, M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 25971–25975

© The Chemical Society of Japan

可視光が促進するアルキルチタン錯体による *N*−メチルアニリンの sp^3 炭素ー水素結合アルキル化反応

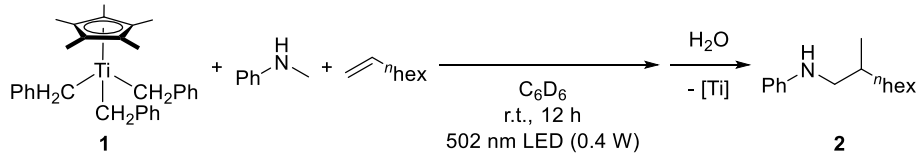
（阪大院基礎工）○黒田 悠・草本 哲郎・劔 隼人

Visible Light-induced C(sp^3)−H Bond Alkylation of *N*-Methylaniline by Alkyltitanium Complexes (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yu Kuroda, Tetsuro Kusamoto, Hayato Tsurugi

Photo-irradiation of organotransition metal complexes promotes homolytic cleavage of the metal-carbon bonds to give photo-reduced metal complexes along with organic radicals.[1] For example, irradiation of organotitanium(IV) complexes with UV or visible light induced release of radicals derived from the alkyl ligands.[2,3] Unique reactivity of photo-excited organometallic complexes have been recently reported as a new catalytic behavior that is largely different from that of the ground state species.[4] Herein, we report that Cp*Ti(CH_2Ph)$_3$ (**1**) reacted with excess amounts of *N*-methylaniline and 1-octene under green light irradiation to afford the hydroaminoalkylated product **2** in quantitative yield with respect to the amount of **1**. In contrast, no reaction was observed under dark or by the use of Ti(CH_2Ph)$_4$. Formation of Cp*Ti(NMePh)$_3$ from **1** and excess amounts of *N*-methylaniline under green light irradiation indicates that excitation of the titanium-carbon bond is required for N−H bond activation of *N*-methylaniline. Effect of the photo-excitation on the reaction progress and DFT study on the photo-responsivity of **1** are disclosed in this presentation.

Keywords: *Titanium Complex; Alkyl Complex; Photo-Excitation; C−H Bond Activation; DFT Calculation*

有機遷移金属錯体に対する光照射は、金属ー炭素結合の均等開裂を促進して光還元された錯体を与える[1]。例えば 4 価有機チタン錯体に紫外光や可視光を照射すると、アルキルラジカルを放出することが報告されている[2,3]。また最近では、光励起された有機金属錯体が、基底状態とは異なる反応性を示すことが報告され[4]、光励起種による新たな触媒作用として注目を集めている。今回われわれは、過剰量の *N*ーメチルアニリンと 1ーオクテンの存在下、シクロペンタジエニル配位子を有するトリベンジルチタン錯体 **1** に室温で緑色光を 12 時間照射することで、1ーオクテンのヒドロアミノアルキル化体 **2** がチタン錯体に対して定量的に得られることを見出した。暗所下ではこの反応はほとんど進行せず、また、シクロペンタジエニル配位子を持たないテトラベンジルチタン錯体では緑色光の照射下でも化合物 **2** は得られない。さらに、錯体 **1** は光照射下でのみ、過剰量の *N*ーメチルアニリンと反応して Cp*Ti(NMePh)$_3$ を与えることから、チタンー炭素結合の光励起が *N*ーメチルアニリンの N−H 結合活性化に必須であることが分かった。脱プロトン化反応やアルケン挿入反応に対する光励起の影響や DFT 計算による錯体 **1** の光応答性の考察についても発表する。



1) Juliá, F. *ChemCatChem*, **2022**, *14*, e202200916 2) Zucchini, U.; Albizzati, E.; Giannini, U. *J. Organometal. Chem.*, **1971**, *26*, 26357-372. 3) Leushukou, A. A.; Krech, A. V.; Hurski, A. L. *Org. Lett.*, **2022**, *24*, 6277-6281. 4) Cheung, K. P. S.; Sarkar, S.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.*, **2022**, *122*, 1543-1625.

© The Chemical Society of Japan

シリル–NHC キレート鉄錯体の合成およびアルケンのヒドロホウ素化に対する触媒活性

（東北大院理）○石渡 望・小室 貴士・橋本 久子

Synthesis of Silyl–NHC Chelate Iron Complexes and Their Catalytic Activity toward Hydroboration of Alkenes (*Graduate School of Science, Tohoku University*)

○Nozomu Ishiwata, Takashi Komuro, Hisako Hashimoto

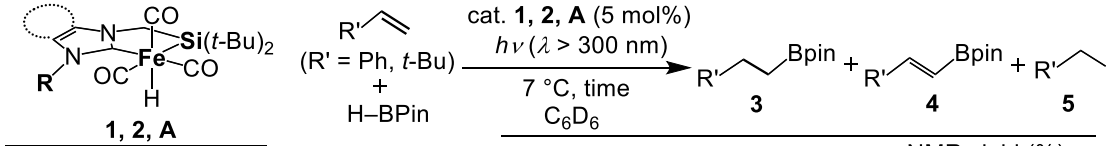
The development of highly active catalysts based on ubiquitous 3d transition metals such as iron is of great importance in sustainable chemistry. Recently, our group has synthesized an iron complex **A** bearing Si,C-bidentate ligands with a silyl group and *N*-heterocyclic carbene (NHC) as strong σ-donors, which acted as a catalyst for double hydroboration of nitriles.[1]

In this study, we investigated catalytic activity of **A** and newly synthesized analogous complexes **1** and **2** toward hydroboration of alkenes, revealing the substituent effect of their NHC moieties on the selectivity of the reaction pathways. Treatment of alkenes with pinacolborane (HBpin) in the presence of **1** and **2** upon irradiation gave borylalkanes **3** in moderate to high yields via hydroboration (Fig.1), whereas the use of complex **A**[1] with a bulky substituent mainly afforded dehydrogenative borylation product **4** and hydrogenation product **5**.

Keywords : Hydroboration; Dehydrogenative borylation; N-Heterocyclic carbene; Silyl complex; Iron catalyst

鉄などの資源豊富な 3d 遷移金属を利用した高活性な触媒の開発は，持続可能な化学の観点から注目されている。最近，当研究室では，強いσ供与性を示すシリル基と *N*-複素環式カルベン(NHC)を配位部位とする二座キレート配位子をもつ鉄錯体 **A** を合成し，これがニトリルの二重ヒドロホウ素化の触媒として働くことを見出した[1)]。

本研究では，A と新規に合成した鉄錯体 **1** および **2** のアルケンの触媒的ヒドロホウ素化反応に対する触媒活性を調べ，NHC 部位の置換基効果を見出した。触媒量の **1** あるいは **2** を用いて，光照射下でアルケンとピナコールボランとを反応させると，ヒドロホウ素化が進行し，ボリルアルカン **3** が中程度から高い収率で生成した(Fig. 1)。一方で NHC 部位に嵩高い置換基を持つ錯体 **A**[1)]を使用すると，脱水素ホウ素化生成物 **4** と水素化生成物 **5** が優先して得られた。



1, 2, A

	R	
1	Me	H H
2	Me	
A		Me Me

cat.	R'	time (h)	NMR yield (%) **3**	**4**	**5**
1 (R = Me)	Ph	2	50	10	17
1 (R = Me)	*t*-Bu	2	95	0	0
2 (R = Me)	Ph	2	46	11	16
A (R = Dipp)	Ph	4	9	45	43

Fig. 1 Silyl–NHC chelate iron complexes and their catalysis

1) K. Hayasaka, T. Komuro, H. Hashimoto, The Japan Society of Coordination Chemistry 72nd Annual Symposium, **2022**, 1D-04.

© The Chemical Society of Japan

One-pot Iron-catalyzed Cross-Coupling of Propargyl Electrophiles with Alkenyl Bromides

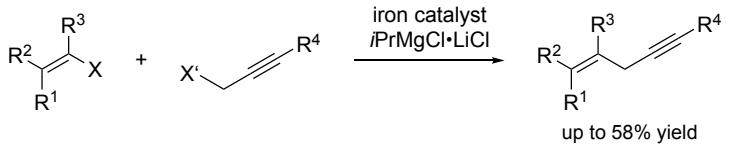
([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Beiling WU,[1,2] Siming LU,[1,2] Satoshi AOKI,[1] Francesca PINCELLA,[1,2] Masaharu NAKAMURA[1,2]

Keywords: Cross-Coupling Reaction; Iron Catalyst; Urushiol; Stereoselectivity; Total Synthesis

1,4-Enyne is a versatile synthetic building block due to its ability to be further transformed into complex molecules and, thus, has been used to construct the complex molecular frameworks of natural and non-natural bioactive compounds. Various syntheses of a 1,4-enyne structure have been developed to date, among which the transition-mental-catalyzed cross-coupling reactions between alkenylmetal reagents and propargyl electrophiles became important methods for stereochemical control in synthesizing a diverse array of 1,4-enynes.[1]

We previously successfully developed the first iron-catalyzed Suzuki–Miyaura coupling of lithium alkenylborates with propargyl electrophiles to afford the corresponding 1,4-enynes in a regioselective and stereospecific manner.[2] However, the reaction was commenced from alkenylboronate, whose preparation involved the use of heavy metal catalysts of certain environmental risks. On the other hand, it is well known that alkenyl bromides, a class of highly versatile compounds, can be synthesized by environmentally benign routes and, therefore, could serve as the starting materials to develop a promising green method. Taking this knowledge into account, we envisioned a new one-pot iron-catalyzed cross-coupling synthetic process of 1,4-enynes would be feasible by utilizing alkenyl bromide as the starting substrate.

When propargyl electrophile and alkenyl bromide were treated with one equivalent of turbo Grignard reagent, catalytic amounts of iron salt and ligand in tetrahydrofuran at room temperature for several hours, the cross-coupling reaction proceeded to form a new carbon-carbon bond and give the corresponding 1,4-enyne product in up to 58% NMR yield. The method allowed for a greener and easier-processing access to the 1,4-enyne structure. Furthermore, the control experiment studies indicate the absence of the alkenylmetal intermediate in the reaction system, which suggests a reductive cross-coupling mechanism.



1) a) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999,** *576,* 147. b) Negishi, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007,** *80,* 233. 2) Agata, R.; Siming, L.; Matsuda, H.; Isozaki, K.; Nakamura, M. *Org. Biomol. Chem*. **2020**, *18*, 3022.

© The Chemical Society of Japan

電気化学測定法を用いた鉄クロリンによる水の酸化反応機構の検討

(阪公大院工[1]・阪公大人工光合成セ[2]) ○光田 凌[1]・橋本 和樹[1]・中薗 孝志[2]・山田 裕介[1,2]

Mechanism of Water Oxidation Catalyzed by Iron Chlorin Complexes Investigated by Electrochemical Measurements ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University*) Ryo Mitsuda,[1] Kazuki Hashimoto,[1] Takashi Nakazono,[2] Yusuke Yamada[1,2]

A highly active water oxidation catalyst is essential for an efficient water splitting system. An iron complex with chlorin derivative ligand (Fe^{II}(Ch)) was found to exhibit extremely high activity for photocatalytic water oxidation using $[Ru(bpy)_3]^{2+}/S_2O_8^{2-}$, in which the turnover number and turnover frequency reached 7000 and 21 s^{-1}, respectivery. The mechanism of the water oxidation catalyzed by Fe^{II}(Ch) was scrutinized by electrochemical methods and kinetic studies. Cyclic voltammetry suggested that the active species for water oxidation was four-electron oxidized Fe^{II}(Ch). Furthermore, kinetic and spectro-electrochemical studies indicated that the oxygen-oxygen bond formed via the interaction of two metal-oxo species of $O=Fe^{IV}(Ch^{2+})$.

Keywords : Water Oxidation Catalyst; Iron Chlorin Complex; Reaction Mechanism

可視光による水分解の達成には、水から 4 電子及び 4 プロトンを引き抜く酸素発生反応の高効率化が必要である。演者らは、鉄クロリン錯体 (Fe^{II}(Ch), Figure 1) が、光増感剤に$[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$、犠牲酸化試薬に $S_2O_8^{2-}$を用いた可視光駆動による水の酸化反応において、分子触媒として最も高い触媒回転数 (7000) および触媒回転頻度 (21 s^{-1}) を示す極めて高活性な酸素発生触媒である事を明らかにした。本研究では、その水の酸化反応機構の解明を目的として、電気化学的および速度論的手法を用いて検討を行った。

Fe^{II}(Ch)のアセトニトリル溶液に少量の水を添加し、サイクリックボルタンメトリーを行ったところ、1.05 V までに Fe^{II}(Ch)は四電子の酸化を受け、酸素が発生することが明らかになった (Figure 2)。また、分光電気化学測定によって Fe^{II}(Ch)の四電子酸化体は、中心金属と配位子がそれぞれ二電子酸化された $Fe^{IV}(Ch^{2+})$であることが分かった。反応初速度の触媒濃度依存性は 2 次であることから、律速段階である酸素-酸素結合形成は、$Fe^{IV}(Ch^{2+})$のオキソ種 2 分子によるカップリング反応で進行していることが示唆された。

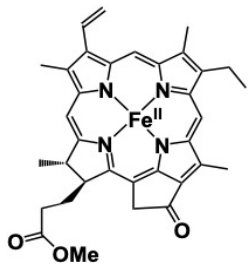


Figure 2. Structure of Fe^{II}(Ch)

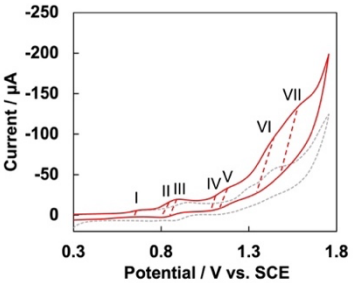


Figure 2. Cyclic voltammograms of Fe^{II}(Ch) in acetonitrile/water. Water concentrations: 0% (gray dashed line) and 3% (red solid line).

© The Chemical Society of Japan

N3S3 型三脚配位子を有する鉄錯体によるメタノールのホルムアルデヒドへの酸化反応メカニズム

(1. 名工大院工、2. 東理大理、3. 愛工大工)　○久保 匡輝[1]、中根 大輔[2]、和佐田 祐子[1]、小澤 智宏[1]、猪股 智彦[1]、増田 秀樹[3]
Mechanism of Oxidation of Methanol to Formaldehyde Catalyzed by Iron Complex with N3S3-type Tripodal Ligand ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, [2]*Tokyo University of Science,* [3]*Aichi Institute of Technology,*) ○Masaki Kubo,[1] Daisuke Nakane,[2] Yuko Wasada,[1] Tomohiro Ozawa,[1] Tomohiko Inomata,[1] Hideki Masuda[3]

Non-heme iron enzymes in nature catalyze important reactions in biological processes with high efficiency through high-valent iron(IV) species that was generated by molecular dioxygen [1]. The high efficiency of the natural enzymes has led scientists to develop artificial oxidation catalysts. In this study, a non-heme mononuclear iron(III) complex (**1**) with an N3S3-type ligand was synthesized and characterized for the substrate oxidation mechanism by dioxygen. The reaction of the complex **1** with O_2 was structurally, spectroscopically and electrochemically studied for the generation of HCHO from CH_3OH. We found that complex **1** was oxidized to Fe(IV) species by dioxygen during the oxidation process. In CV measurement, a catalytic wave was observed in the presence of excess CH_3ONa in CH_3OH, after the Fe(III)/Fe(IV) oxidation process occured (**Fig.1**). In this presentation, we will discuss the methanol oxidation mechanism by **1** via the Fe(IV) species.
Keywords : Fe complex, air oxidation, methanol oxidation

自然界に存在する非ヘム鉄酵素は大気中の酸素分子を用いることで生成した高原子価鉄(IV)種を利用して生物学的プロセスにおいて重要な反応を高効率で触媒する[1]。このような天然酵素を規範として、人工的な酸化触媒の開発が進められている。本研究では、N3S3 型配位子を持つ非ヘム型単核鉄(III)チオラト錯体（**1**）を合成し、酸素との反応追跡と外部基質の酸化反応の評価を行った。

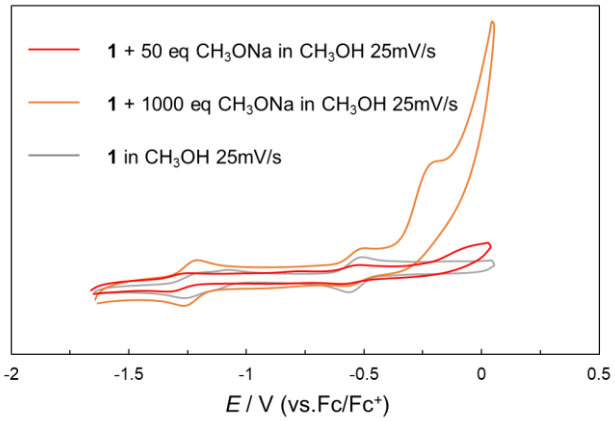


Fig. 1. CVs of complex **1** in the presence of excess methoxide in CH_3OH under Ar.

錯体 **1** は、CH_3OH 中で O_2 と反応してホルムアルデヒドを生成し、構造学的、分光学的、電気化学的に研究された。この酸化反応中で錯体 **1** は酸素分子によって Fe(IV)種を生成していることが確認された。また、CH_3OH 中、CH_3ONa 存在下で錯体 **1** の CV を測定すると、Fe(III)/Fe(IV)の酸化波の後に触媒波が観察された（**Fig. 1**）。本発表では、Fe(IV)種の生成を含めた錯体 **1** によるメタノール酸化反応のメカニズムについて報告する。

[1] L. Que *et al., Chem. Rev.,* **2004**, *104*, 939–986

© The Chemical Society of Japan

ビタミン B_{12} の自己増感作用を利用した Co(I)種生成と可視光駆動型アミド化反応への利用

（九大院工[1]・阪大産研[2]）○七條 慶太[1]・藤塚 守[2]・嶌越 恒[1]
Self-Photosensitizing Vitamin B_{12} Catalyst for Visible Light-Driven Amide Synthesis from Various R-CCl_3s. ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*SANKEN, Osaka University*) ○Keita Shichijo,[1] Mamoru Fujitsuka,[2] Hisashi Shimakoshi[2]

The self-photosensitizing catalyst which shows dual functions as catalyst and photosensitizer provides a significant strategy for light-driven organic synthesis. Our group have reported the effect of self-photosensitizing vitamin B_{12} on formation of catalytically active Co(I) under UV light irradiation[1]. Herein, we will report a light-driven amide synthesis from various R-CCl_3s promoted by self-photosensitizing vitamin B_{12} (Fig. 1). To investigate self-photosensitizing vitamin B_{12} for Co(I) formation, UV-vis spectra change was monitored under UV light irradiation. The characteristic absorption of Co(I) species was appeared at 390 nm under UV light irradiation. The UV light-driven amide formation from R-CCl_3s were performed by self-photosensitizing vitamin B_{12} catalyst. The desired amides were produced in good yield. The visible light-driven amide synthesis also proceeded as well as UV light-driven amide synthesis.
Keywords : Vitamin B_{12}; Cobalt Complex; Visible Light; Self-Photosensitizing

金属錯体の自己増感作用によって触媒活性種を生成する方法は、別途光増感剤を加える必要がなく、単一分子によって光駆動型有機合成を促進できる優れた方法である。我々は、現在までに紫外光照射下におけるビタミン B_{12} の自己増感作用によって触媒活性種の Co(I)種を生成可能であることを見出している [1]。そこで本研究では、新たにビタミン B_{12} の自己増感作用による Co(I)種生成を利用した光駆動型のアミド合成反応を開発した（Fig. 1）。ビタミン B_{12} の自己増感作用による、Co(I)種生成を UV-vis 吸収スペクトルにより調査した。紫外光を照射すると Co(II)由来の 480 nm のピークが減少し、新たに 390 nm に Co(I)種に特徴的なピークが生じた。これは、光照射下でビタミン B_{12} の自己増感作用により Co(I)種を与えることを支持した。このビタミン B_{12} 自己増感作用を利用して紫外光駆動型のトリクロロメチル化合物のアミド化を実行した。その結果、目的のアミドを良好な収率で与えた。可視光駆動型のアミド化も実行したところ、紫外光駆動型反応と同様に反応が進行することを見出した。

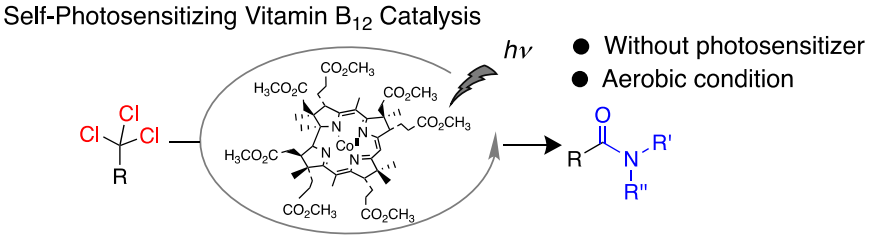


Fig. 1 ビタミン B_{12} の自己増感作用を利用する光駆動型アミド化反応

1) H. Shimakoshi *et al, Chem. Commun.* **2011**, *47,* 10921–10923.

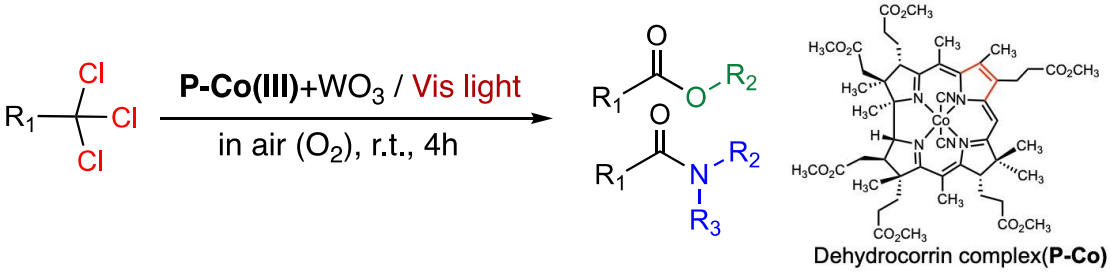
© The Chemical Society of Japan

ビタミン B_{12} 構造改変錯体と WO_3 による豊富な電子源を用いた可視光駆動型有機合成

(九大工[1]・九大院工[2]) ○笹倉 大史[1]・七條 慶太[2]・星野 友[2]・嶌越 恒[2]
Visible Light-Driven Organic Synthesis Using Abundant Electron Source with Vitamin B_{12} Structure-Modified Complexes and WO_3 (1. Kyushu University, 2. Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ.) ○Taishi Sasakura[1], Keita Shichijo[2], Yu Hoshino[2], Hisashi Shimakoshi[2]

We achieved a visible light-driven organic synthesis reaction using alcohols as an electron source. This reaction performed by combining a vitamin B_{12} structure-modified complex and WO_3. The ligand of the vitamin B_{12} complex, corrin, was converted to dehydrocorrin which shifts its reduction potential to positive direction. This enables the use of WO_3 which has weak reducing power. This reaction is the first organic synthesis reaction using dehydrocorrin complexes. This study is expected to lead to the development of sustainable organic synthesis with bio-derived catalysts.
Keywords：Vitamin B_{12}, Photo Catalyst, Structure-modified complex, Cobalt, Dehalogenation

ビタミン B_{12} は生体内で脱ハロゲン化反応などを触媒する補酵素として働く。また、その活性中心を取り出したビタミン B_{12} 誘導錯体は光触媒との組み合わせにより持続可能な光エネルギーを駆動力として有機ハロゲン化物を有用化成品へと合成することができる。しかし、このような触媒系では、可視光と豊富な電子源である水やアルコールの同時利用が困難であった。本研究では、ビタミン B_{12} 構造改変錯体と WO_3 を組み合わせ、可視光駆動かつアルコールを電子源する有機合成反応を達成した。WO_3 は可視光駆動かつ電子源としてアルコールを利用可能な光触媒であるが還元力が弱く、既存の B_{12} 錯体を還元することができなかった。そこで B_{12} 錯体の配位子であるコリンをデヒドロコリンに変換することで、B_{12} 錯体の Co(II)から Co(I)への還元電位を貴に変化させ、還元力の弱い WO_3 の利用を可能にした[1)]。本反応はデヒドロコリン錯体を用いた初の有機合成であり、生体由来触媒での持続可能な有機合成の発展が期待できる。実際にメタノールを電子源としたトリクロロメチルベンゼンのエステル化の実験では、収率 80 %で目的物の安息香酸メチルが生成した。



Dehydrocorrin complex(**P-Co**)

1) K. Shichijo *et al, Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 11785–11795.

© The Chemical Society of Japan

電子蓄積型新規コバルト NHC 錯体の合成と二酸化炭素還元特性

（九大 [1]）○千綿晃史郎 [1]、山内幸正 [1]、酒井 健 [1]

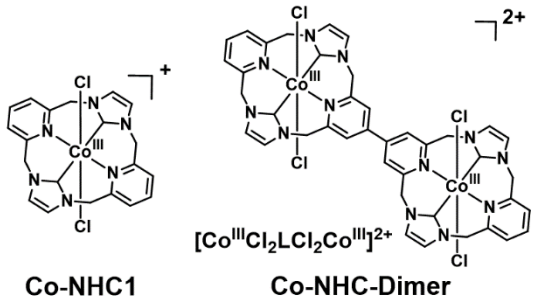
Electron-accumulating New Co-NHC Catalysts for CO_2 Reduction

([1]*Kyushu Univ.*) ○Koshiro Chiwata,[1] Kosei Yamauchi,[1] Ken Sakai[1]

We have previously reported that the N-heterocyclic carbene cobalt complex **Co-NHC1**[1] promotes CO_2 reduction. The present study focuses on the development of new CO_2 conversion system into methanol and methane. Specifically, we designed a novel dinuclear cobalt complex **Co-NHC-Dimer** having a redox-active 4,4'-bipyridine bridging ligand to enhance multi-electron CO_2 reduction reactions.

Keywords : N-heterocyclic carbene; CO_2 reduction reaction

脱炭素社会の実現を目標として、地球温暖化の主要因とされる CO_2 の多電子還元反応に注目が寄せられている。当研究室では以前、N-ヘテロ環状カルベン（NHC）配位子を有するコバルト錯体触媒 **Co-NHC1**[1] が二酸化炭素還元反応を駆動することを明らかにした。本研究では、錯体触媒による CO_2 の多電子還元に基づくメタノールやメタンへの変換系の構築を志向した。具体的には、架橋部位にレドックス活性な 4,4'-ビピリジン骨格を有する新規コバルト二核錯体 **Co-NHC-Dimer** を設計し、その CO_2 還元触媒機能評価を目的とした。



ケリダム酸を出発物質として、新規環状配位子 **1** の合成に成功した（Figure 1）。現在、**1** のホモカップリングに基づく二核化配位子 **L** の合成、並びに **Co-NHC-Dimer** の合成反応を進めているところである。

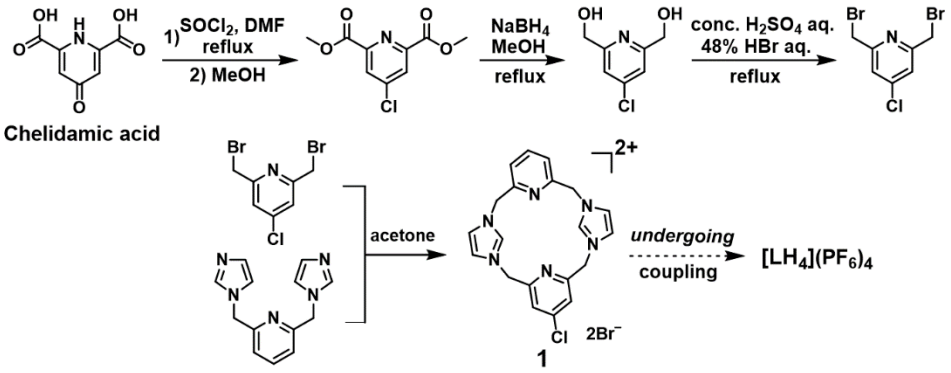


Figure 1. 新規 NHC 二核化配位子の合成スキーム

1. K. Kawano, K. Yamauchi, and K. Sakai, *Chem. Commun*. **50**, 9872-9875 (2014).

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:40 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：高坂 亘、燒山 佑美

英語
9:30 ~ 9:40
[F1233-1am-01]
シアノ架橋[Fe_2Co_2]四角型錯体を基盤とした四段階相転移を示す分子結晶の開発
○池田 泰輔[1]、蘇 勝群[1]、佐藤 治[1] (1. 九州大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1233-1am-02]
有機カチオンを用いた極性一次元シアノ金属錯体の合成と物性
○木村 紗彩[1]、大谷 亮、大場 正昭 (1. 九州大学)

英語
9:50 ~ 10:00
[F1233-1am-03]
面内ひずみを利用した二次元配位高分子の極性変換
○宋 衍慶[1]、 大谷 亮[1]、大場 正昭[1] (1. 九州大学)

英語
10:00 ~ 10:10
[F1233-1am-04]
オキザレート架橋$Mn^{II}Cr^{III}$二次元結晶における超分子の動的挙動
○呉 佳冰[1,2]、黄 瑞康[1,2]、高橋 仁徳[1,2]、眞邉 潤[3]、西原 禎文[3]、野呂 真一郎[2,4]、中村 貴義[1,2] (1. 電子科学研究所　北海道大学、2. 環境科学院　北海道大学、3. 大学院先進理工系科学研究科　広島大学、4. 地球環境科学研究院　北海道大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[F1233-1am-05]
ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジブロミド錯体の合成、結晶構造および吸着特性
○菊谷 博斗[1]、戸田 智之[2]、岡崎 雅明[3]、太田 俊[3] (1. 弘前大理工、2. 長岡技科大院工、3. 弘前大院理工)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1233-1am-06]
テトラチアゾール骨格を有するフォトクロミック四座配位子の遷移金属錯体形成挙動と光反応
○高畑 海渡[1]、野澤 真佑子[1]、山田 美穂子[1]、河合 壯[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1233-1am-07]
高い溶解性を持つルテニウム錯体の合成とプロトン共役電子移動を利用した熱化学電池の構築
○土屋 大河[1]、氏田 瑞葉[1]、周 泓遥[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東京大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[F1233-1am-08]
核医学応用に向けた高周期pブロック元素のDOTAM錯体合成とその理論的研究
○青戸 宏樹[1]、永田 光知郎[1]、金子 政志[1]、前田 遥香[1]、川岸 英峻[2]、笠松 良崇[1] (1. 阪大院理、2. 阪大理)

日本語
11:00 ~ 11:10
[F1233-1am-09]
芳香環カプセルの空間修飾を目指した新配位子設計
○村松 快飛[1]、遠藤 匡哉[1]、Catti Lorenzo[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
11:10 ~ 11:20
[F1233-1am-10]
外面糖修飾した芳香環カプセルのらせんホスト機能
○笹渕 颯[1]、上田 真祐子[1]、岸田 夏月[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

英語
11:20 ~ 11:30
[F1233-1am-11]
【講演取り下げ】Formation of Supramolecules with a Saddle-Distorted Porphyrin and Ruthenium(II)-Polypyridyl Complexes and Its Photocatalysis
○ZIXIAO LIU[1]、TOMOYA ISHIZUKA[1]、HIROAKI KOTANI[1]、TAKAHIKO KOJIMA[1] (1. University of Tsukuba)

日本語
11:30 ~ 11:40
[F1233-1am-12]
多座配位子設計に基づく金属・ペプチド集合構造の低対称化
○小熊 蒼汰[1]、澤田 知久[2,3]、藤田 誠[1,4,5] (1. 東京大学大学院、2. 東工大・化生研、3. JST さきがけ、4. 東大国際高等研、5. 分子研)

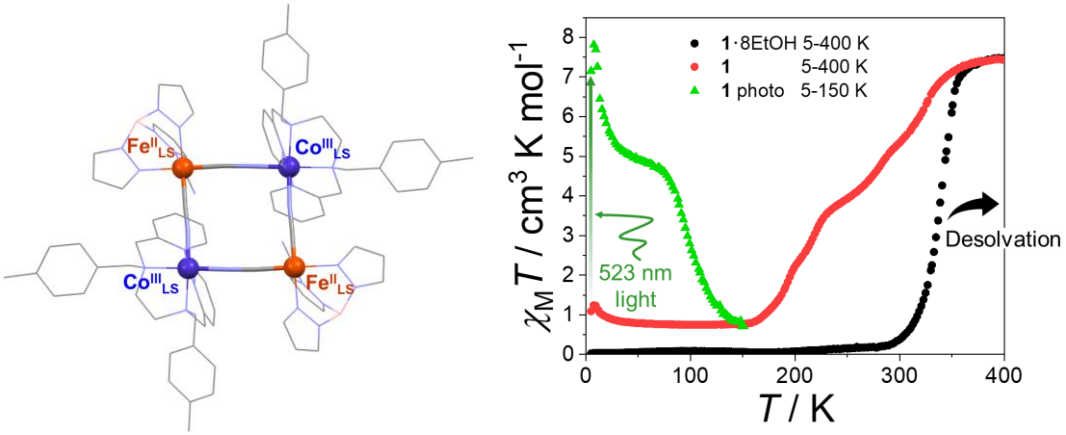
© 2024 公益社団法人日本化学会

Development of Molecular Crystal with Four-step Transition Based on Cyano-bridged [Fe_2Co_2] Square Complex

([1]*Graduate School of Science, Kyushu University*, [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Taisuke Ikeda,[1] Shengqun Su,[1,2] Osamu Sato[1,2]
Keywords: cyano-bridged complex; multi-step transition; spin transition; electron transfer

Molecular materials with multi-step transition have attracted great interest because of their potential application for functional molecular devices with high density. For the development of multi-step transition, cyano-bridged [FeCo] complex is valid candidate since it has been widely studied as system that exhibits electron transfer coupled spin transition (ETCST) responding to various stimuli. From the first discovery of two-step ETCST in 2010, two and three-step transitions were studied in [Fe_2Co_2] square systems.[1] Currently, four-step transition, which has been rarely reported and is under exploring, was developed in a cyano-bridged [FePd] two-dimensional polymer.[2] Here, a cyano-bridged square complex [Fe_2Co_2] (compound **1**) was synthesized as a molecular crystal that exhibits four-step transition.

The magnetic property revealed that **1** exhibits thermal induced four-step ETCST only after desolvation of 8EtOH. In addition, **1** exhibited photo induced ETCST also. Moreover, these transitions were turned off again by air exposure forming **1**·$3H_2O$. Variable-temperature IR spectrum and UV-vis spectrum also supported thermal induced ETCST. Furthermore, the variable-temperature IR spectrum suggested a model of four-step transition that **1** changes the ratio of [$Fe^{II}_{LS2}Co^{III}_{LS2}$] and [$Fe^{III}_{LS2}Co^{II}_{HS2}$] units via temperature change (LS: low spin, HS, high spin).



1) a) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami and H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 978. b) M. Nihei, Y. Yanai, I.-J. Hsu, Y. Sekine and H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 591. 2) D. J. Mondal, A. Mondal, A. Paul and S. Konar, *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 4572.

© The Chemical Society of Japan

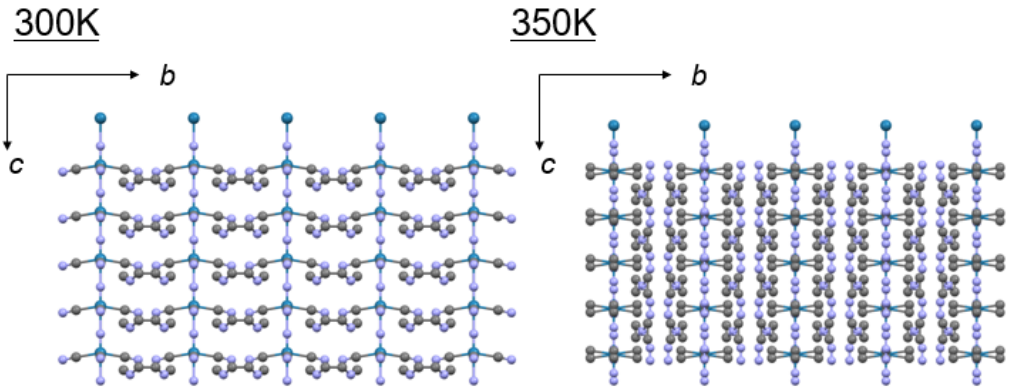
有機カチオンを用いた極性一次元シアノ金属錯体の合成と物性

（九州大学）○木村紗彩・大谷亮・大場正昭
Synthesis and physical properties of a cyanido-based polar material (*Kyushu University*) ○ Saaya Kimura, Ryo Ohtani, Masaaki Ohba

Our group investigates polar materials constructed by cyanido-based metal complexes. In this study, we investigated a newly synthesized polar luminescent compound $(NH_2Me_2)_2[ReN(CN)_4]$ (**NH_2Me_2Re**). **NH_2Me_2Re** consist of a one-dimensional chain-type structure formed via nitride-bridging of Re units. Below 300K, **NH2Me2Re** has a polar nature but undergoes a polar-nonpolar transition around 350K. This structural transition provides drastic changes of dielectric responses, confirmed by impedance measurements. Furthermore, luminescent properties of NH2Me2Re are now studied.

Keywords : Polarity, Cyanide, Luminescence

我々のグループでは、シアノ金属錯体をベースとした極性材料開発を行っている。本研究では有機カチオンである $NH_2Me_2^+$ と発光性 $[ReN(CN)_4]^{2-}$ を組み合わせた $(NH_2Me_2)_2[ReN(CN)_4]$（**NH_2Me_2Re**）を合成した。100 K での単結晶構造解析の結果、**NH_2Me_2Re** は Re 錯体がニトリド基を介して架橋した一次元鎖構造を持ち、極性空間群 Cmm2 で結晶化していた。一方で、350 K では空間群が Cmmm となり、すなわち無極性構造へ構造相転移することが分かった。インピーダンス測定から、この極性－無極性構造相転移による明らかな誘電応答の変化が観測された。現在 **NH_2Me_2Re** の発光特性についても評価を進めており、当日報告する予定である。



© The Chemical Society of Japan

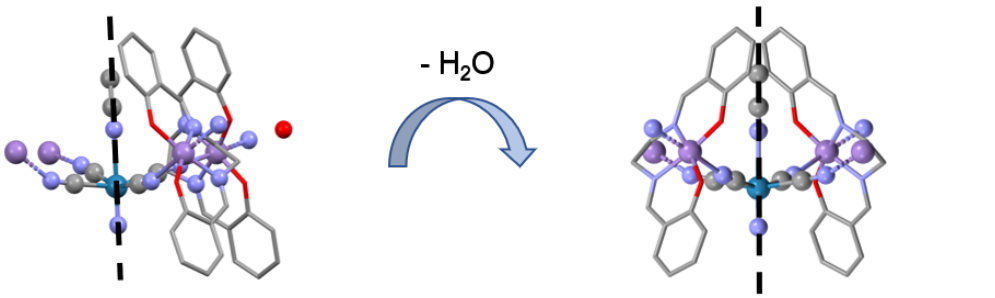
Polarity switching of a two-dimensional coordination polymer via in-plane distortion controls

([1]*Kyushu University*) ○Yanqing Song,[1] Ryo Ohtani,[1] Masaaki Ohba[1]

Keywords: Polarity; cyanido; proton conduction; coordination polymer

Two-dimensional materials have been widely researched due to its various physical properties based on large anisotropy of layered structures. Our group has reported a series of $[Mn(salen)]_2[M(CN)_4]\cdot xH_2O$ (M = Pt, PtI_2, and MnN) that exhibit anisotropic thermal expansion behavior.[1] Based on such previous works, we herein synthesized a new compound $[Mn(salen)]_2[ReN(CN)_4(MeCN)]\cdot H_2O$ ($1\cdot H_2O$) by slow mixing of water solutions of Mn(salen)Cl and acetonitrile solutions of $(PPh_4)_2[ReN(CN)_4]$. $1\cdot H_2O$ is composed of undulating and distorted layers, which crystalized in a Pna21 group. Thus, $1\cdot H_2O$ has a polar nature. Furthermore, $1\cdot H_2O$ exhibited a characteristic polarity switching via removal of lattice waters by temperature increases up to 400 K. Uniquely, the polarity switching by the in-plane distortion control was not occurred in an analog of $[Mn(salen)]_2[ReN(CN)_4]\cdot H_2O$.

Moreover, we also investigated proton conductivity of $1\cdot H_2O$. We found anisotropic proton conduction by detailed impedance measurements for single crystals of $1\cdot H_2O$.



1) R. Ohtani, R. Yamamoto, T. Aoyama, A. Grosjean, M. Nakamura, J. K. Clegg, S. Hayami, *Inorg. Chem*. **2018**, *57*, 11588–11596.

© The Chemical Society of Japan

Dynamic supramolecules in 2D oxalate-bridged $Mn^{II}Cr^{III}$ crystals

([1]*RIES., Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Env. Science, Hokkaido University,* [3]*Graduate School of Advance Science and Engineering, Hiroshima University,* [4]*Faculty of Env. Earth Science, Hokkaido University*) ○Jia-bing Wu,[1,2] Rui-Kang Huang,[1,2] Kiyonori Takahashi,[1,2] Jun Manabe,[3] Sadafumi Nishihara,[3] Shin-ichiro Noro,[2,4] Takayoshi Nakamura[1,2]

Keywords: Supramolecular motion; dielectric relaxation; ferromagnetic; negative thermal expansion

Developing chemical compounds with molecular motions to replicate dynamic systems in nature is an attractive approach for fostering distinct functional properties, spanning mechanical, optical, magnetic, and electrical characteristics.[1] The bimetallic oxalate-bridged system, $[M^{II}M^{III}(oxalate)_3]^-$, where M^{II} = Mn, Fe. Co, Ni, Cu, M^{III} = Cr, Fe, Ru, forms intriguing two-dimensional networks capable of accommodating cations with diverse properties.[2] Exploring the interplay between cation functionalities and their inherent magnetism within this system offers a promising avenue for chemical researches.

This study aims to integrate dynamic supramolecular structures into the $[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)_3]^-$ system. A series of hybrid crystals, (*x*-fluorophenyl)ethan-1-aminium(18crown-6)$[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)_3]$, where *x* = *o*, *m*, and *p*, were synthesized, and different supramolecular cations exhibited diverse supramolecular motions including 180° flip-flop rotation, "snake charming"-like swing, and "merry-go-round" motion facilitated by the flexible structures (Figure 1). The crystal structures, dynamic properties, molecular motion-induced negative thermal expansion, and their magnetic properties will be discussed.

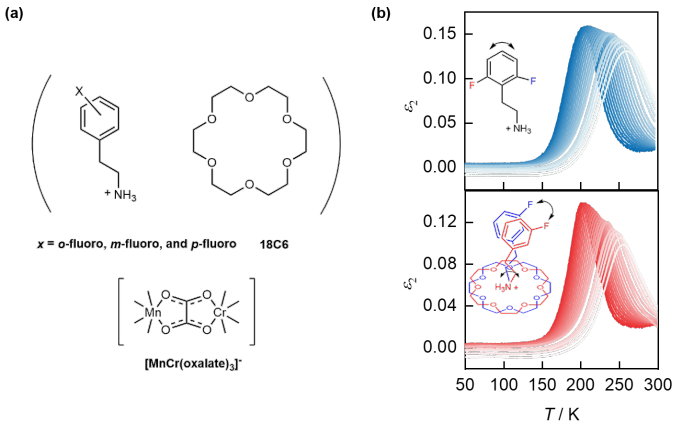


Figure 1. (a) Chemical structures of supramolecular cations and the anion. (b) 180° flip-flop rotation of *o*-FEAM cation, and swinging of *m*-FEAM cation, which induced significant dielectric relaxation responses.

1) Balzani, Vincenzo, et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 3348-3391.
2) Clemente-León, Miguel et al., *Chemical Society Review* **2011**, *40*, 473-497.

© The Chemical Society of Japan

ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジブロミド錯体の合成、結晶構造および吸着特性

(弘前大理工[1]・長岡技科大院工[2]・弘前大院理工[3]) ○菊谷 博斗[1]・戸田 智之[2]・岡崎 雅明[3]・太田 俊[3]

Synthesis, Crystal Structure, and Adsorption Properties of a Bis(benzimidazole)-coordinated Nickel Dibromido Complex ([1]*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*, [2]*Department of Materials Science and Bioengineering, Nagaoka University of Technology*, [3]*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Hiroto Kikuya,[1] Tomoyuki Toda,[2] Masaaki Okazaki,[3] Shun Ohta[3]

Bis(benzimidazole)-coordinated nickel dibromido complex **1** (Fig. 1a) was synthesized and its crystal structure was analyzed based on a single-crystal X-ray diffraction study to find the presence of pores (Fig. 1b). The pores are formed by the intermolecular N–H···Br hydrogen bonds and the π-π interactions, and in an as-synthesized state, they are occupied by solvated acetone molecules, which were removed by heating at 150 ºC under reduced pressure (Fig. 1c). The desolvated solid adsorbed acetone vapor to regenerate the acetone-incorporated form.

Keywords : Nickel Complex, Hydrogen Bond, π-π Interaction, Single Crystal X-ray Structure Analysis, Adsorption

我々は、Fig. 1a に示す錯体 **A** の結晶が、主に N–H···Cl 水素結合によって形成される細孔を持ち、水素結合受容部位を持つ有機化合物の蒸気を吸着することを報告している[1]。本研究では、錯体 **A** のクロリド配位子をブロミドに変更した錯体 **1** (Fig. 1a) を新たに合成し、その結晶構造を調べた。また、錯体 **1** の結晶の吸着特性も調べた。

フェニルビス(ベンゾイミダゾリル)メタンと臭化ニッケル(II)水和物との反応により得られた紫色粉末を、酢酸エチル、アセトニトリル、アセトンの 10:3:3 混合液に浸すことで、結晶 **1**·(acetone)を作製した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、この結晶が錯体 **A** の結晶と同タイプの細孔を持ち、細孔内にアセトンを取り込んでいることが分かった (Fig. 1b)。また、減圧条件下、150 °C に加熱することで、**1**·(acetone)からアセトンを取り除くことができ、その後、アセトン蒸気にさらすことで、**1**·(acetone)へと戻すことができることを粉末 X 線回折測定により確認した。

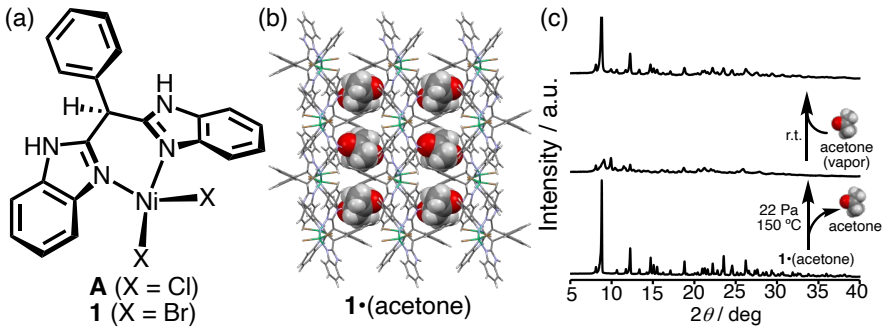


Fig. 1 (a) Structures of complexes **A** and **1**. (b) Crystal structure of **1**·(acetone). (c) Changes of PXRD patterns by the desorption of acetone from **1**·(acetone), followed by the adsorption of acetone vapor.

1) Ohta, S. *et al. Growth Des.* **2020**, *20*, 4046–4053.

© The Chemical Society of Japan

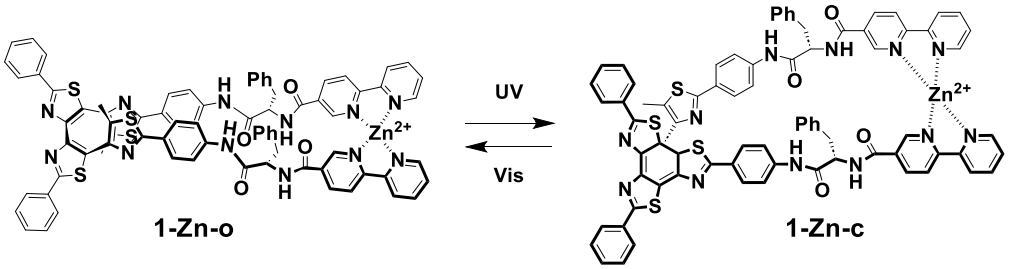
テトラチアゾール骨格を有するフォトクロミック四座配位子の遷移金属錯体形成挙動と光反応

(奈良先端大物質[1])○高畑 海渡[1]・野澤 真佑子[1]・山田 美穂子[1]・河合 壯[1]
Transition Metal Complexation Behavior and Photoresponsivity of a Tetradentate Photochromic Ligand ([1]*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○Kaito Takahata,[1] Mayuko Nozawa,[1] Mihoko Yamada,[1] Tsuyoshi Kawai[1]

Tetrathiazole, which is a photochromic compound based on a reversible photocyclization and photocycloreversion, has been studied as a promising motif to control functions due to its drastic structural change. We have recently delivered the photochromism of a tetradentate photochromic ligand with bipyridines attached to both ends of the tetrathiazole and its copper complex. In this work, the photoresponsivity of its zinc complex (**1-Zn-o**) was investigated aiming for the control of photoinduced functions.
Keywords : Photochromism; Tetrathiazole; Photoresponsivity; Transition Metal Complexes; Control of Photoinduced Function

テトラチアゾールは、可逆的な光閉環/開環によって分子構造が大きく変化するため、光誘起機能制御への利用が期待される[1)]。我々は最近テトラチアゾール骨格の両末端にビピリジンを結合した 4 座配位双腕型フォトクロミック配位子 **(1)** およびその銅錯体のフォトクロミズムを明らかにした。本研究では、光誘起機能制御を目指して、配位子の遷移金属錯体形成挙動および亜鉛錯体の光応答性について検討した。

配位子 **1** のメタノール溶液に Zn^{II} を滴定し、吸収スペクトル測定で追跡したところ、スペクトル変化が観測されたことから錯体形成が示唆された。また、この過程で **1** :Zn^{II}=1:1 および 2:1 に帰属される ESI-MS シグナルが観測されたことから、複数の亜鉛錯体が形成することが分かった。1:1 亜鉛錯体（**1-Zn-o**）のメタノール溶液に紫外光を照射することで、吸収スペクトルの可視光領域に新たな吸収帯が現れた。その後、可視光を照射することで、現れた吸収帯が消滅したことからフォトクロミズムが示された。当日は得られた亜鉛錯体の光応答性と構造についても議論する。



1) Y. Hashimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, *9*, 2151–2157.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of ruthenium complex with high solubility and development of a thermocell using proton-coupled electron transfer

(*Department of Chemistry, The University of Tokyo*) ○Taiga Tsuchiya, Mizuha Ujita, Zhou Hongyao, Teppei Yamada

Keywords: Ruthenium; Thermocell; Seebeck coefficient; Electrochemistry; Redox reaction

Thermocells generate electricity by using the temperature dependence of the redox potential of the redox species. According to the previous study,[1] the ruthenium complex consisting of a ruthenium redox center coordinated by three biimidazole ligands exhibits proton-coupled electron transfer (PCET) reaction, resulting in a large entropy change and a high Seebeck coefficient (S_e, the voltage generated per temperature difference). However, the poor solubility of the ruthenium complex has significantly limited the maximum current output obtainable from the thermocell. In this study, we aim to synthesize a ruthenium complex with improved solubility in various solvents by attaching a hexyl group to the biimidazole ligand, and its electrochemical properties are evaluated.

[Ru(hexyl biim)$_3$](PF$_6$)$_2$ (Figure 1) was synthesized and was found to have high solubility in various organic solvents such as acetonitrile and methanol. Square-wave voltammetry was carried out in a 2:1 (v/v) mixture of acetonitrile and aqueous buffer adjusted to various pH values. Pourbaix diagram of [Ru(hexyl biim)$_3$](PF$_6$)$_2$ (Figure 2a) shows a one-electron three-proton ($1e^-$–$3H^+$) PCET reaction at pH7.3~9.3. The largest S_e value of –3.76 mV/K was observed at pH7.4, where the $1e^-$–$3H^+$ PCET reaction takes place (Figure 2b), showing the large entropy change induced by the proton exchange can boost the S_e value of thermocells.

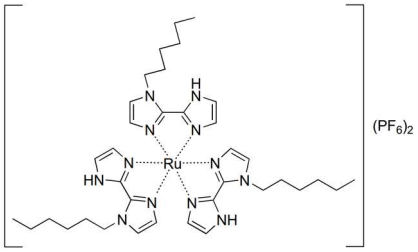


Figure 1. Structure of [Ru(hexyl biim)$_3$](PF$_6$)$_2$.

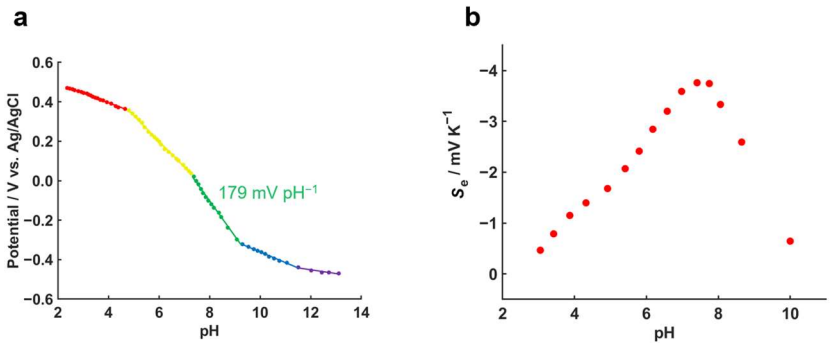


Figure 2. Pourbaix diagram (a) and pH dependence of the S_e (b) of [Ru(hexyl biim)$_3$](PF$_6$)$_2$.

1) T. Kobayashi, T. Yamada et al. *Chem, Eur. J.* **2021**, *27*, 4287–4290.

© The Chemical Society of Japan

核医学応用に向けた高周期 p ブロック元素の DOTAM 錯体合成とその理論的研究

(阪大院理[1]・阪大理[2]) ○青戸 宏樹[1]・永田 光知郎[1]・金子 政志[1]・前田 遥香[1]・川岸 英峻[2]・笠松 良崇[1]

Synthesis and theoretical study of heavier p-block metal DOTAM complexes for nuclear medicine therapy ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*School of Science, Osaka University*) ○ Hiroki Aoto,[1] Kojiro Nagata,[1] Masashi Kaneko,[1] Haruka Maeda,[1] Eishun Kawagishi,[2] Yoshitaka Kasamatsu[1]

Pb and Bi have both alpha-particle emitting isotopes with relatively short half-lives: ^{212}Pb and ^{212}Bi, and gamma-ray emitting isotopes suitable for diagnosis: ^{203}Pb and ^{206}Bi. Therefore, these elements are expected to be applied for nuclear medicine therapy that allows efficient cancer therapy and diagnosis. 6p-block metal complexes, which have valence $6s^2$ electrons, are known to have distortion of coordination geometries caused by 6s electron's inert-pair effect. However, the quantitative discussion about the relationship is hardly performed. In this study, we synthesized new Sn^{2+}, Tl^+ and Bi^{3+} complexes with DOTAM, which is a macrocyclic chelate ligand, and characterized the stereochemical distortion. We found the increase of the O-M-O bite angle in the order of the complexes with Bi^{3+}, Pb^{2+}, and Tl^+. We also report the increase of the metal 6s orbital fraction of HOMO in the same order, by quantum chemical calculation. Finally, we relate quantitatively the 6s electron's inert pair effect to the geometrical distortion.
Keywords : p-block metal complexes; Stereochemically active; quantum chemical calculation

α線放出核種である ^{212}Pb および ^{212}Bi は、その短い半減期や検査に適した同位体の存在によってがんの効率的、低コストな診断、治療への応用が期待されている。Pb^{2+} など、最外殻に $6s^2$ 電子を持つ 6p ブロックイオン錯体は、不活性電子対効果により生じた非共有電子対が配位構造に歪みを与えるとされる[1]。しかし、その歪みについては未だ定性的な理解に留まっており、歪みに関与する配位原子、軌道の相互作用、配位数などの統一的な理解は得られていない。そこで本研究では、高周期 p ブロック元素に見られるこの立体化学的な歪みの度合いを系統的に評価するため、大環状キレート配位子 DOTAM を用い、Pb^{2+} と同族の Sn^{2+} や、Pb^{2+} と等電子体である Tl^+ や Bi^{3+} を用いた Fig. 1 に示される新規錯体を合成した。得られた結晶構造を同周期の元素間で比較したところ、向かい合うアミド酸素との配位挟角(O-M-O)の大きさが、Bi^{3+}、Pb^{2+}、Tl^+の順に増大しており、これは他元素錯体では観察されない現象であった。加えて量子化学計算により、同様の順に最高被占軌道における 6s 軌道の割合の増加が確認され、$6s^2$ 電子の不安定化により配位の歪みが大きくなる可能性が示唆された。

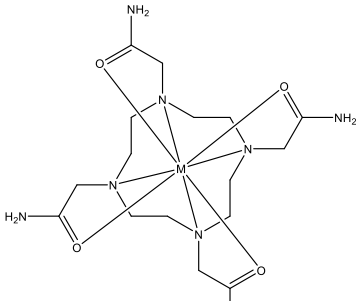


Fig. 1 DOTAM 錯体の構造式

(1) Chappell, L. L. et al. Nuclear Medicine and Biology 2000, 27 (1), 93-100.

© The Chemical Society of Japan

芳香環カプセルの空間修飾を目指した新配位子設計

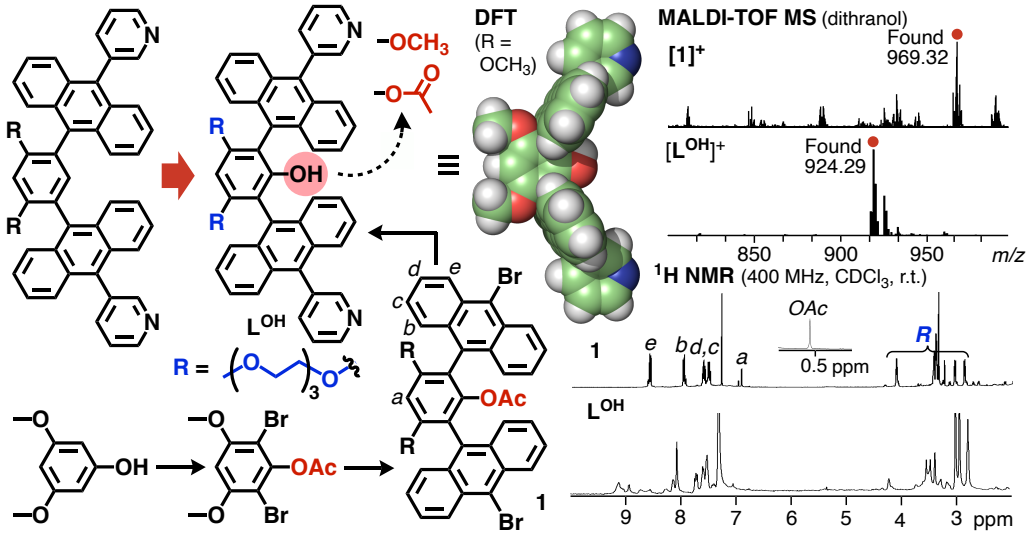
（東工大 化生研）○村松快飛・遠藤匡哉・Lorenzo Catti・吉沢道人

Design of New Ligands for the Cavity Modification of Polyaromatic Capsules (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Kaito Muramatsu, Masaya Endo, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

For the cavity modification of an M_2L_4 polyaromatic capsule, here we report the design of a new bent bispyridine ligand with a *meta*-dianthrylbenzene framework, by introducing a changeable functional handle on the benzene ring between the anthracene moieties. A hydroxy-functionalized ligand is synthesized in 7 steps starting from 3,5-dimethoxyphenol, including Negishi coupling and selective phenol deprotection as the key steps. Formation of an internally functionalized M_2L_4 capsule from the ligands and metal ions is suggested by NMR and MS analyses.
Keywords: Bent bispyridine ligand, Polyaromatic capsule, Changeable functional handle, Cavity modification, Anthracene

メタ-ジアンスリルベンゼン骨格を含む湾曲型ビスピリジン配位子は、幅広いホスト機能を持つ M_2L_4 組成の芳香環カプセルを構築できる（*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404）。今回、このカプセルの空間修飾を目指して、そのベンゼン部位に変換可能な官能基を導入した新配位子を合成したので報告する。

OH 基を持つ配位子 L^{OH} は、3,5-ジメトキシフェノールを出発原料として、根岸カップリングおよび選択的なフェノールの脱保護を含む 7 段階で合成した。L^{OH} の合成は、NMR および MS より確認した。また、得られた ^{1}H NMR スペクトルは、前駆体のブロモ体 **1** と比較して、回転異性体の存在により複雑なシグナルパターンを示した。L^{OH} の DFT 計算(R = OCH_3)では、V 型の芳香環骨格を有しており、OH 基は 2 つのアントラセンパネルに挟まれた構造を持つ。さらに、その配位子と金属イオンから、空間修飾された芳香環カプセルの形成が ESI-TOF MS より示唆された。



© The Chemical Society of Japan

外面糖修飾した芳香環カプセルのらせんホスト機能

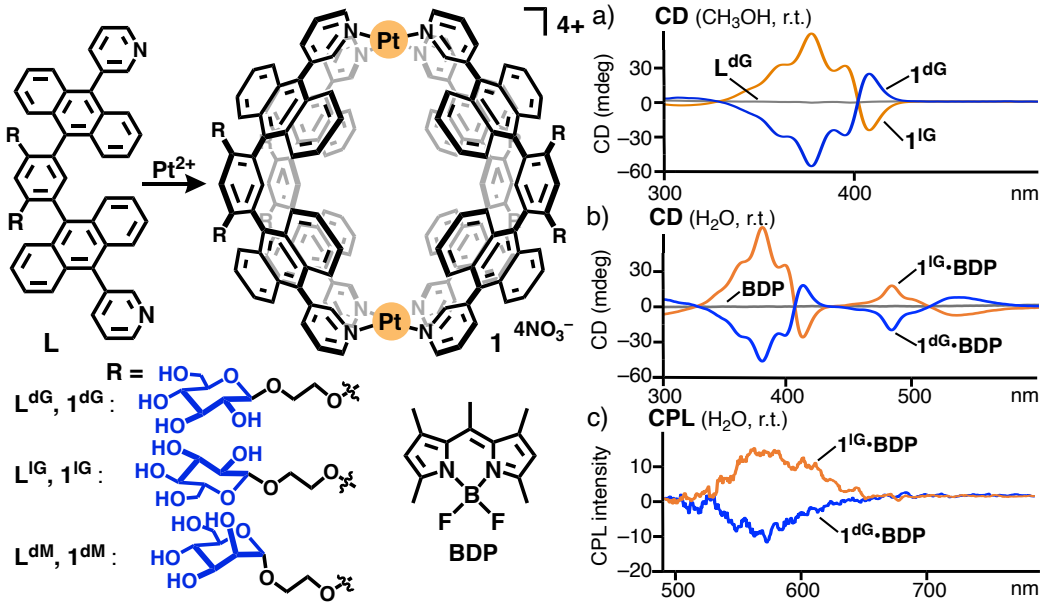
（東工大 化生研）○笹渕颯・上田真祐子・岸田夏月・吉沢道人

Host Function of Helical Polyaromatic Capsules with Saccharide Side Chains (Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech) ○Hayate Sasafuchi, Mayuko Ueda, Natsuki Kishida, Michito Yoshizawa

A helical M_2L_4 polyaromatic capsule is formed from metal ions and ligands bearing saccharide side chains. Here we report that the capsule exhibit strong Cotton effect, attributed to the anthracene panels, depending on the side chains. A D-glucose-attached capsule displays clear CD bands, whose intensity is more than 50 times stronger than that of the free ligand. The capsule encapsulates achiral hydrophobic dyes (e.g., BODIPY) in water and the resultant host-guest complexes show CD and CPL bands, derived from the host-to-guest chiral transfer.
Keywords: aromatic capsule, chiral cavity, encapsulation, CPL, chiral transfer

らせんは多くの生体分子（DNA, アミロース等）に見られる重要な構造であり、人工的な模倣が幅広く研究されている。８つのアントラセン環を有する M_2L_4 型芳香環カプセルは、外面への糖側鎖導入によってカプセル骨格がらせん誘起される。今回、糖側鎖に依存したらせん誘起と内包分子へのキラル転写を達成したので報告する。

D-グルコース側鎖を導入した芳香環カプセル 1^{dG} は CD スペクトルにおいて、配位子単独と比べて 50 倍以上の強いコットン効果を示した（下図 a)。また、L-グルコース誘導体 1^{lG} は鏡像のスペクトルを示した。カプセル 1^{dG} と BODIPY(BDP)などの疎水性蛍光分子を水中で加熱撹拌することで、1:1 内包体が定量的に生成することを ^{1}H NMR および MS 分析で確認した。さらに、内包されたアキラル分子にカプセル骨格のキラリティが転写されることを CD および CPL スペクトルで明らかにした（下図 b,c)。



© The Chemical Society of Japan

Formation of Supramolecules with a Saddle-Distorted Porphyrin and Ruthenium(II)-Polypyridyl Complexes and Their Photocatalysis

(*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)○Zixiao Liu, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima

Keywords: Photoinduced Electron Transfer, Ruthenium Complex, Distorted Porphyrin, Photocatalytic Oxidation, Supramolecule

Inspired by photosynthesis, a variety of artificial photosensitizer-catalyst systems have been developed in the past decades, using porphyrin and its derivatives as photosensitizers based on their strong absorbance in the visible-light region.[1] We have reported a hydrogen-bonded (HB) supramolecule based on a diprotonated saddle-distorted dodecaphenylporphyrin (H_4DPP^{2+}) and a Ru^{II}-polypyridyl complex having a carboxy group.[2] In this work, we have used the HB-supramolecule of H_4DPP^{2+} with a Ru^{II} complex for photocatalytic substrate oxidation (Figure 1). When H_2DPP was treated with 2 equiv of $[Ru^{II}(tpy)(bpy\text{-}COOH)(H_2O)](ClO_4)_2$ (Ru^{II}-COOH) at room temperature, a 1 : 2 HB- supramolecule (**1**) was formed in acetone. The UV-Vis titration of H_2DPP with Ru^{II}-COOH indicated the 1: 2 association constant, K, for the formation of **1** as $(12.5 \pm 0.7) \times 10^9$ M^{-2}. White light irradiation to a solution containing **1**, benzyl alcohol as an organic substrate, and $Na_2S_2O_8$ as a sacrificial oxidant for 8 h under Ar afforded benzaldehyde as an oxidation product with TON = 250. Herein, we will report details of the photodynamics of **1** and the photocatalytic substrate oxidation by **1**.

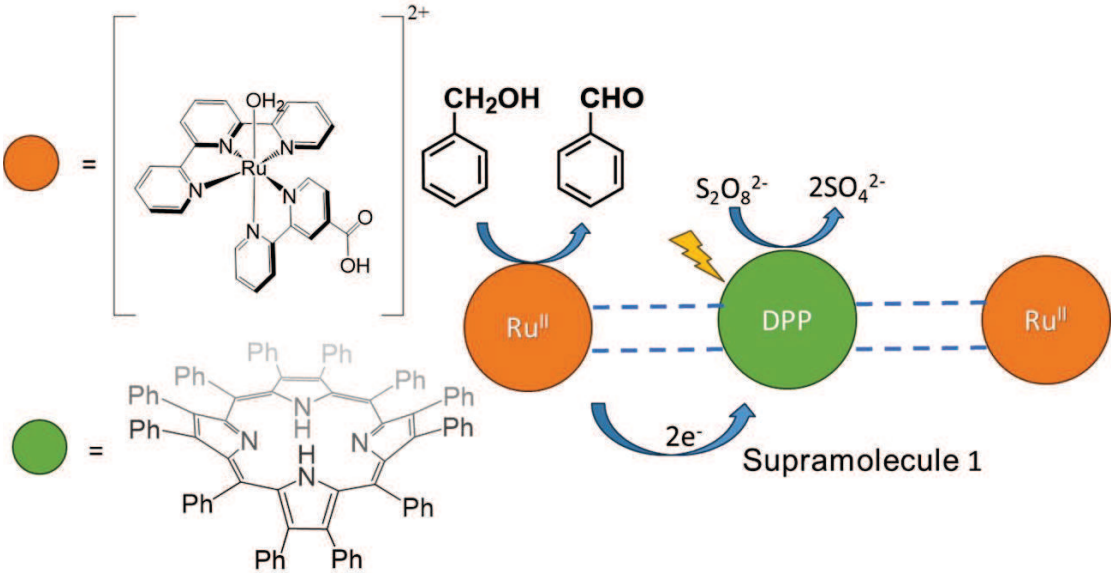


Figure 1. Photocatalytic substrate oxidation by a hydrogen-bonding supramolecule of H_2DPP and a carboxy-installed Ru^{II}-polypyridyl complex (**1**).

1) S. Fukuzumi and coworkers, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 308-341. 2) T. Kojima and coworkers, *J. Phys. Chem. C.* **2019**, *123*, 11529-11538.

© The Chemical Society of Japan

多座配位子設計に基づく金属・ペプチド集合構造の低対称化

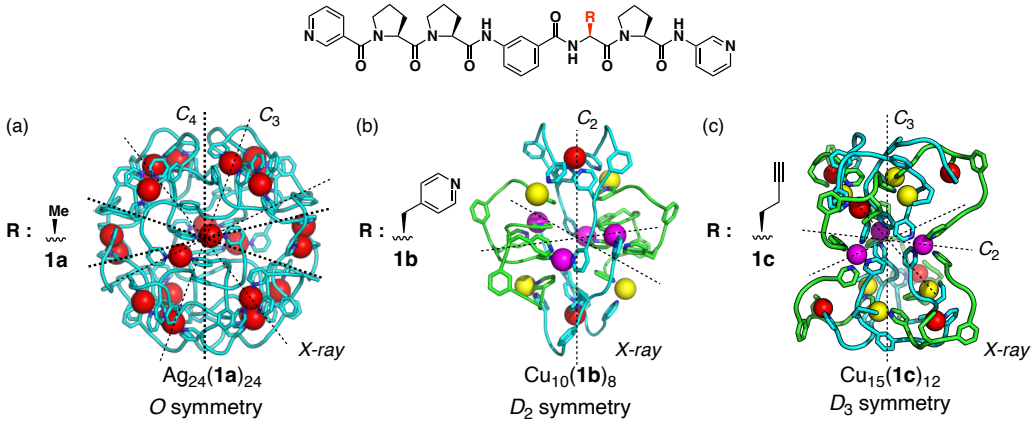
(東大院工[1]・東工大・化生研[2]・JST さきがけ[3]・東大国際高等研[4]・分子研[5]) ○小熊 蒼汰[1]・澤田 知久[2,3]・藤田 誠[1,4,5]

Low symmetrization of metal–peptide assemblies via multi-topic ligand design ([1]*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, [3]*JST PRESTO*, [4]*UTIAS, The University of Tokyo*, [5]*IMS*) ○ Sota Oguma,[1] Tomohisa Sawada,[2,3] Makoto Fujita[1,4,5]

In coordination-driven self-assembly, rigid and symmetric ligand designs are generally used, which afford highly symmetric assemblies. Even when utilizing flexible C_1-symmetric peptide ligands, only highly symmetric assemblies have been obtained to date. For example, folding and assembly of Ag(I) ions and ditopic peptide ligand **1a** forms an *O*-symmetric spherical assembly with the Ag_{24}(**1a**)$_{24}$ composition (Fig. a)[1]. Here, we introduced a coordinating side chain into the peptide and employed Cu ions with various coordination modes to obtain a lower symmetric assemblies by increasing the number of interaction points. Complexation of Cu(II) ions and ligand **1b** with 4-pyridylmethyl sidechain resulted in a Cu_{10}(**1b**)$_8$ complex with D_2-symmetry (Fig. b). Furthermore, complexation of Cu(I) ions and ligand **1c** with butynyl sidechain yielded a Cu_{15}(**1c**)$_{12}$ complex with D_3-symmetry (Fig. c). Thus, low-symmetric assemblies were successfully constructed via the multi-topic peptide ligand design.

Keywords: peptide; self-assembly; symmetry; copper ion

配位駆動自己集合では、一般に剛直で対称的な配位子設計により、高対称性の集合構造が構築される。柔軟で C_1 対称のペプチド配位子を利用した場合であっても、これまで高対称性の集合構造が得られてきた。たとえば、銀イオンと二座ペプチド配位子 **1a** のフォールディング集合によって、Ag_{24}(**1a**)$_{24}$ 組成の球状集合構造（*O* 対称）が形成する(図 a)[1]。本研究では、ペプチド配位子の相互作用点を増加させ、多様な配位様式をとる銅イオンと組み合わせることで、集合構造の低対称化を検討した。まず、4-ピリジルメチル基を側鎖に有する配位子 **1b** と Cu(II)イオンとの錯形成からは、D_2 対称性の Cu_{10}(**1b**)$_8$ 錯体が形成した（図 b）。さらに、ブチニル基を側鎖に持つ配位子 **1c** と Cu(I)イオンの錯形成からは、D_3 対称性の Cu_{15}(**1c**)$_{12}$ 錯体が得られた（図 c）。以上、多座ペプチド配位子の設計により、低対称性の集合構造の構築に成功した。



[1] *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5687.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:40 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-1am] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：岩崎 孝紀、石田 真太郎

日本語
9:30 ~ 9:40
[F1234-1am-01]
新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランの選択的合成
○石川 朋樹[1]、石田 真太郎[1]、岩本 武明[1] (1. 東北大院理)

日本語
9:40 ~ 9:50
[F1234-1am-02]
新規ペルシラ[*n*]スタファンの合成
○森野 透広[1]、石田 真太郎[1]、岩本 武明[1] (1. 東北大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[F1234-1am-03]
ペルメチルオリゴシランの薄膜形成に及ぼすケイ素原子数の効果
○木暮 将宏[1]、田中 智大、久新 荘一郎[1] (1. 群馬大学)

英語
10:00 ~ 10:10
[F1234-1am-04]
Comparing and Contrasting Alumanyl Complexes of Early Transition Metals
○Pavel Zatsepin[1], Takumi Moriyama[1], Chaoqi Chen[1], Satoshi Muratsugu[1], Mizuki Tada[1], Makoto Yamashita[1] (1. Nagoya University)

英語
10:10 ~ 10:20
[F1234-1am-05]
フェナレニル骨格を基盤とする三座配位子を有するニッケル1価錯体の物性と反応性
○野口 輝[1]、兒玉 拓也[1,2]、吉川 聡一[3]、山添 誠司[3]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 東京都立大学大学院理学研究科)

日本語
10:20 ~ 10:30
[F1234-1am-06]
フェナレニル骨格を基盤とする二座配位子を有するニッケル1価錯体の合成、物性、および反応性
○有馬 大貴[1]、兒玉 拓也[1,2]、吉川 聡一[3]、山添 誠司[3]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI、3. 東京都立大学大学院理学研究科)

10:30 ~ 10:40
休憩

日本語
10:40 ~ 10:50

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1234-1am-07]
シクロヘキサン環を骨格構造とした三脚型シッフ塩基配位子を用いた 3d 金属錯体の合成および性質

○大川 真輝[1]、髙原 一真[2]、磯部 寛[3]、三橋 了爾[4]、鈴木 孝義[3] (1. 岡山大院環境生命自然、2. 岡山大院自然、3. 岡山大基礎研、4. 金沢大国際基幹教育院)

日本語
10:50 ~ 11:00

[F1234-1am-08]
トリス(ビフェニルジイル)金属錯体の合成，構造および光物性

○原 正宜[1]、廣岡 佑子、岩崎 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東大院工)

日本語
11:00 ~ 11:10

[F1234-1am-09]
窒素上に強力な電子求引基を持つ新規π受容性NHCおよび遷移金属錯体の合成と性質

○荒巻 侑夏[1]、古久保 穂孝[2]、道上 健一[1,2]、植田 光洋[1,2]、大橋 理人[1,2] (1. 阪公大院理、2. 阪府大院理)

日本語
11:10 ~ 11:20

[F1234-1am-10]
テトラピラゾリルエテンを架橋配位子とする異種二核錯体の合成

○川俣 壮慶[1]、武政 雄大[2]、岩﨑 孝紀[2]、野崎 京子[2] (1. 東京大学工学部、2. 東京大学大学院工学系研究科)

日本語
11:20 ~ 11:30

[F1234-1am-11]
ビス（ピナコラトボリル）メチル基を有する種々の11族金属錯体の求電子試薬に対する反応性

○松崎 光真[1]、真島 和志[2]、草本 哲郎[1]、劔 隼人[1] (1. 阪大院基礎工、2. 阪大院薬)

日本語
11:30 ~ 11:40

[F1234-1am-12]
亜鉛（II）イオンによるシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の分解および異性化反応

○東條 敏史[1]、Surajit Haldar[1]、中村 光希[1]、山田 泰之[3]、佐藤 玄[4]、青木 伸[1,2] (1. 東理大院薬、2. 東理大総研院、3. 名古屋大院理、4. 山梨大院総合研究部)

© 2024 公益社団法人日本化学会

新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランの選択的合成

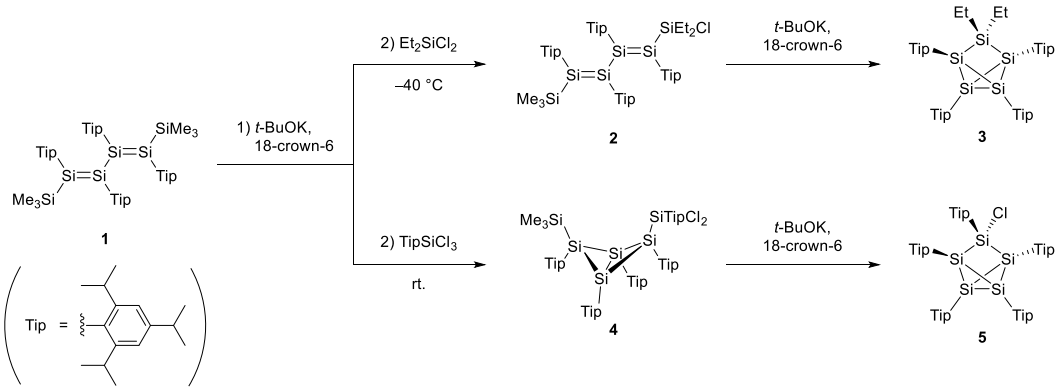
（東北大院理）○石川 朋樹・石田 真太郎・岩本 武明
Selective Synthesis of New Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilanes (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Tomoki Ishikawa, Shintaro Ishida, and Takeaki Iwamoto

Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilane is one of the intriguing molecular silicon clusters featuring a highly distorted silicon skeleton. The introduction of functional groups on the silicon framework makes it a useful precursor to new saturated and unsaturated molecular silicon clusters. Herein we report selective synthesis of new tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentasilanes **3** and **5** via functionalization of stable tetrasila-1,3-diene **1**. The molecular structures, electronic properties, and some reactivity of the new silicon clusters will be discussed.
Keywords : Silicon Chemistry; Tetrasila-1,3-diene; Silicon Cluster

有限個のケイ素原子により構成されるクラスター（分子状ケイ素クラスター）は、その特徴ある構造や電子状態が注目されている。特に官能基を持つ分子状ケイ素クラスターはさらなる反応により、さらに複雑な分子状ケイ素クラスターの前駆体になる可能性を秘めている。そのような分子状ケイ素クラスターの中でも、トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランは、ビシクロ[1.1.0]テトラシランの 2,4 位がシリレンで架橋された高度に歪んだケイ素骨格を持つ化合物であり、これまでにいくつかの例が報告されている [1]。

最近、テトラシラ-1,3-ジエン **1** の官能基化反応を検討している途上、新規トリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタシランを **3** 及び **5** を、それぞれ異なる合成方法で合成した(Scheme 1)。本発表では、これらの化合物の合成、構造と反応性の詳細について述べる。

Scheme 1.



1) a) V. Ya. Lee, T. Yokoyama, K. Takanashi, A. Sekiguchi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8401. b) T. M. Klapötke, S. K. Vasisht, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *3256*. c) Y. Heider, P. Willmes, V. Huch, M. Zimmer, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19498. d) J. Keuter, A. Hepp, C. G. Daniliuc, M. Feldt, F. Lips, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21761.

© The Chemical Society of Japan

新規ペルシラ[*n*]スタファンの合成

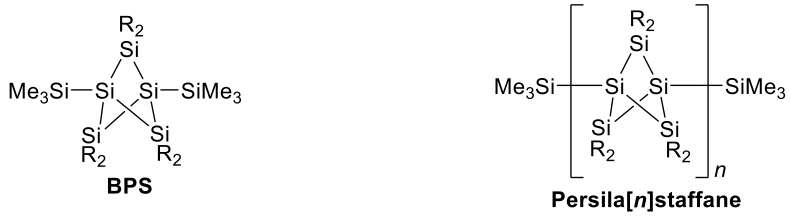
（東北大院理 [1]）○森野　透広 [1]・石田　真太郎 [1]・岩本　武明 [1]
Synthesis of New Persila[*n*]staffanes ([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*)
○Yukihiro Morino,[1] Shintaro Ishida,[1] Takeaki Iwamoto[1]

Bicyclo[1.1.1]pentasilanes (BPS) are characteristic σ-conjugation units and their oligomers (persila[*n*]staffane) exhibit characteristic σ conjugation due to the substantial interactions between the BPS moieties.[1,2] However, persila[*n*]staffanes with more than three BPS units (*n* ≥ 4) remain unknown due to their low solubility. Herein we synthesized new BPS units substituted by longer alkyl chains to improve the solubility of the resulting persila[*n*]staffanes. Using the new BPSs, we examined the synthesis of new persila[*n*]staffanes.
Keywords : Oligosilane, Oligomerization, Synthesis, Solubility

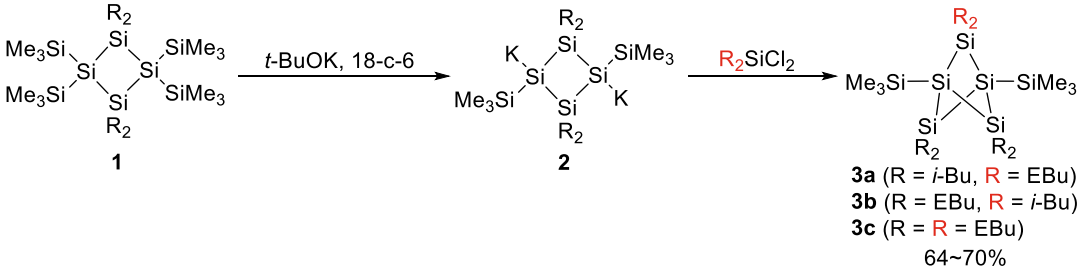
ケイ素ーケイ素単結合を主鎖に持つオリゴシランは結合電子が主鎖上で非局在化する σ 共役を示し、この σ 共役はケイ素主鎖の配座の影響を大きく受けることが知られている。当研究室はケイ素ーケイ素結合が三次元的に固定されたビシクロ[1.1.1]ペンタシラン (BPS)をユニットとした直線状オリゴシラン（ペルシラ[*n*]スタファン）を合成し、BPS ユニットの増加とともに効率的に σ 共役が拡張することを明らかにしている [1,2]。しかし、BPS ユニットの増加とともに著しく溶解性が低下し、BPS ユニットが 4 以上のペルシラ[*n*]スタファンの合成は達成されていなかった。

本研究では、長鎖ペルシラ[*n*]スタファンの合成を目指し、溶解性を向上させた新規 BPS **3** を合成した。側鎖として長鎖アルキル基を用いることで、溶解性がこれまでに合成したものより著しく向上した。この溶解性が向上した BPS を用いたペルシラ[*n*]スタファンの合成も述べる。

Chart 1



Scheme 1 (EBu = 2-ethylbutyl)



1) Iwamoto, T.; Tsushima, D.; Kwon, E.; Ishida, S.; Isobe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2340–2344. 2) Yokouchi, Y.; Iwamoto, T. *Organometallics* **2020**, *39*, 3301–3305.

© The Chemical Society of Japan

ペルメチルオリゴシランの薄膜形成に及ぼすケイ素原子数の効果

（群馬大院理工）○木暮 将宏・田中 智大・久新 荘一郎
Effects of the Number of Silicon Atoms on the Formation of Thin Films of Permethyloligosilanes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○ Masahiro Kogure, Tomohiro Tanaka, Soichiro Kyushin

We reported that permethyldecasilane and -hexadecasilane easily form monolayers and bilayers. In this study, we attempted the formation of thin films using permethyloligosilanes with four to eight silicon atoms. We found that the formation and behavior of these thin films are different, depending on the number of silicon atoms. The calculations of the intermolecular interaction energies of the oligosilanes show the reason for the difference in the behavior of the thin films.
Keywords : Permethyloligosilane; Thin Film

当研究室では、ペルメチルデカシランやヘキサデカシランが容易に単分子膜や二分子膜を形成することを見出した [1)]。今回、ケイ素原子数が 4〜8 個のペルメチルオリゴシランを用いて薄膜の作製を検討したところ、ケイ素原子数によって薄膜の形成や挙動に違いがあることを見出した。

ケイ素原子数が 4〜8 個のペルメチルオリゴシランを用いて薄膜作製を行い、薄膜を針で動かしたときの挙動を観察した。ケイ素原子数が 8 個のとき、薄膜はその形を保ちながら水面を滑るように動く。5〜7 個では水面を滑らず、薄膜の形が変形する。また 5 個のとき、薄膜は徐々に収縮した。4 個のときは薄膜を形成しなかった。二分子が平行に配列したときの分子間相互作用エネルギーを計算したところ、鎖長に比例することがわかった（図 1）。次に、ケイ素原子数が 5 個の分子を用いて、四分子の菱形配列に上から近づけるモデルを用いて分子の末端同士の分子間相互作用エネルギーの計算を行った（図 2）。この結果から薄膜が収縮する理由を考察する。

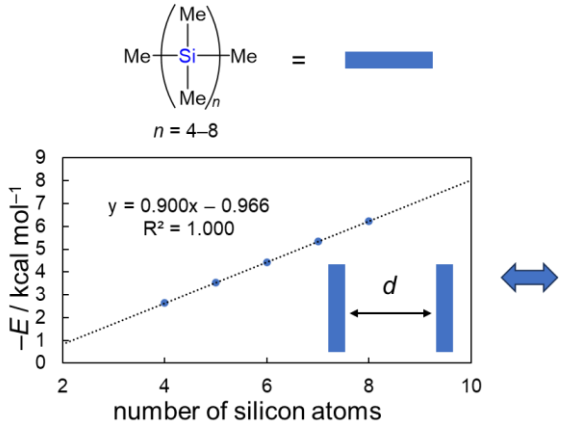


図 1. 分子の側面方向の分子間相互作用エネルギー.

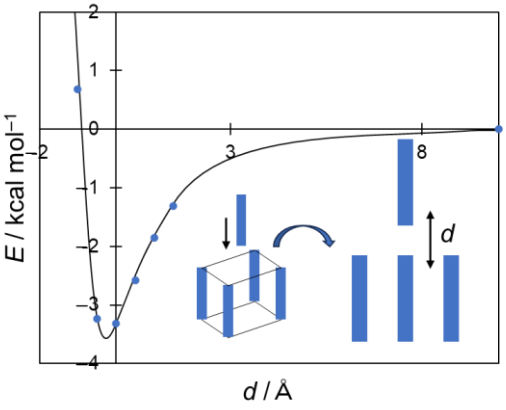


図 2. 分子の末端同士の分子間相互作用エネルギー.

1) 田中智大, 久新荘一郎, 日本化学会第 101 春季年会, オンライン開催, A15-2am-07, **2021**.

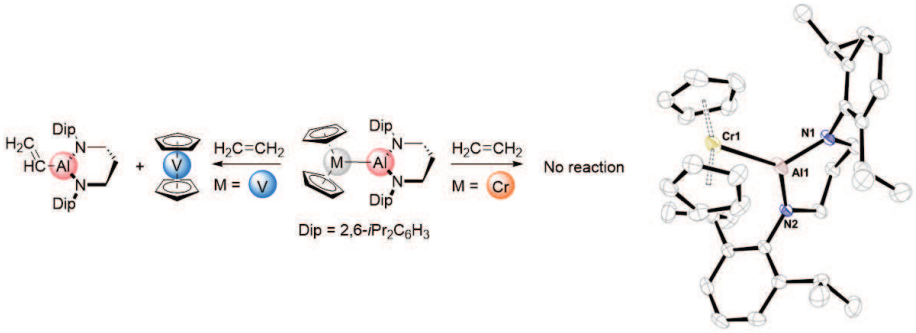
© The Chemical Society of Japan

Comparing and Contrasting Alumanyl Complexes of Early Transition Metals

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Pavel Zatsepin, Takumi Moriyama, Chaoqi Chen, Satoshi Muratsugu, Mizuki Tada, Makoto Yamashita
Keywords: Aluminium, Alumanyl Ligand, Vanadium, Chromium, Metal-Metal Bonding

Alumanyl anions, Al-based X-type ligands bonding to the d-block elements, have become associated with imparting unprecedented patterns of reactivity. For example, alumanyl complexes of late transition metals (TMs) exhibit a nucleophilicity at the TM centre,[1] that is in contrast to the usual electrophilicity of TMs in metal-ligand bonds. In our own recent work, it was demonstrated that a vanadium alumanyl could participate in a dehydrogenative C–H alumanylation of ethylene and 1-octene.[2] Furthermore, we disclosed a new route to TM alumanyls by a photolytic cleavage of the Al–Al bond in a dialumane(4) and this reaction could be one of the elementary reactions in the aforementioned catalytic alumanylation. Considering that this was a rare mode of reactivity in an early, first-row TM species, we explored closely related species.

In this work, we present not only new findings regarding vanadocene-based alumanyl complexes [Cp_2VAl(NN)] (**1**) (NN = *N,N'*-(2,6-diisopropylphenyl)propylenediamide) and 1-electron-reduced counterpart [Cp_2VAl(NN)][K(crypt)] (**2**) (crypt = [2.2.2]cryptand) but also a new chromium variant, [Cp_2CrAl(NN)] (**3**). Despite only being distinguished by an electron and/or one nuclear mass, each species yields remarkably different results when exposed to ethylene. A study of the characteristics of these complexes, in an effort to unravel mystery of their markedly different reactivity despite superficial structural similarity, will be discussed in this presentation.



Refs: 1. a) Hicks, J.; Vasko, P.; Goicoechea, J. M.; Aldridge, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1702–1713. b) Coles, M. P.; Evans, M. J. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 503–519.
2. Zatsepin, P.; Moriyama, T.; Chen, C.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Yamashita, M. *ChemRxiv*, **2023**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-d1q75

© The Chemical Society of Japan

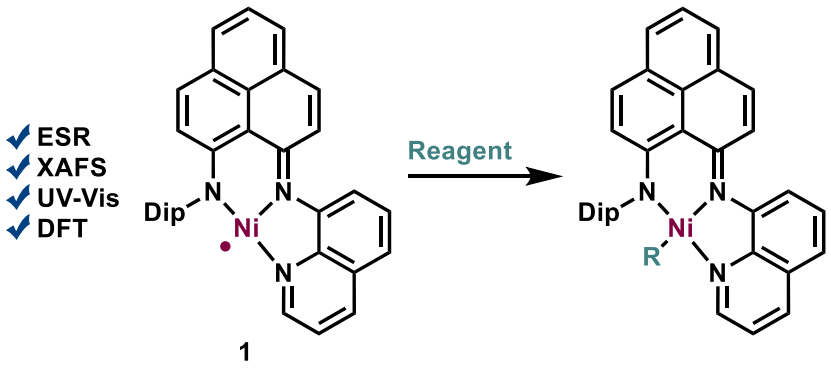
Properties and Reactivity of Nickel(I) Complex Bearing a Phenalenyl-Based Tridentate Ligand

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University.* [2]*ICS-OTRI, Osaka University.* [3]*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Hikaru Noguchi,[1] Takuya Kodama,[1,2] Soichi Kikkawa,[3] Seiji Yamazoe,[3] Mamoru Tobisu[1,2]

Keywords: Phenalenyl; Nickel(I) Complex; Tridentate Ligand; Metalloradical; XAFS Spectroscopy.

Nickel(I) complexes are known to be involved in a diverse area of chemistry such as catalytic transformations and metalloenzymes.[1] Nickel(I) complexes that adopt T-shaped geometry have attracted great attention because of their unique metalloradical reactivity originating from the unpaired electron accommodated in their destabilized $d_{x^2-y^2}$ orbital.[2] However, discrete T-shaped nickel(I) complexes are less explored due to their instability and paramagnetic feature. Therefore, developing a new ligand for T-shaped nickel(I) complexes that improve their stability is an important subject in the field of organometallic chemistry.

Previously, we reported on the synthesis of a new nickel(I) complex **1** bearing a PLY-based tridentate ligand.[3] Herein we report on physical properties of **1** based on spectroscopy (ESR, XAFS, UV-vis) as well as its metalloradical reactivity.



1

(1) A selected review on nickel(I) species, see: Lin, C.-Y.; Power, P. P. *Chem. Soc. Rev*. **2017**, *46*, 5347.
(2) A selected review on T-shaped metalloradicals, see: Ott, J. C.; Bürgy, D.; Guan, H.; Gade, L. H. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 857.
(3) Noguchi, H.; Kodama, T.; Tobisu, M. *The 103rd CSJ Annual Meeting*, K503-2vn-14 (**2023**).

© The Chemical Society of Japan

フェナレニル骨格を基盤とする二座配位子を有するニッケル 1 価錯体の合成、物性、および反応性

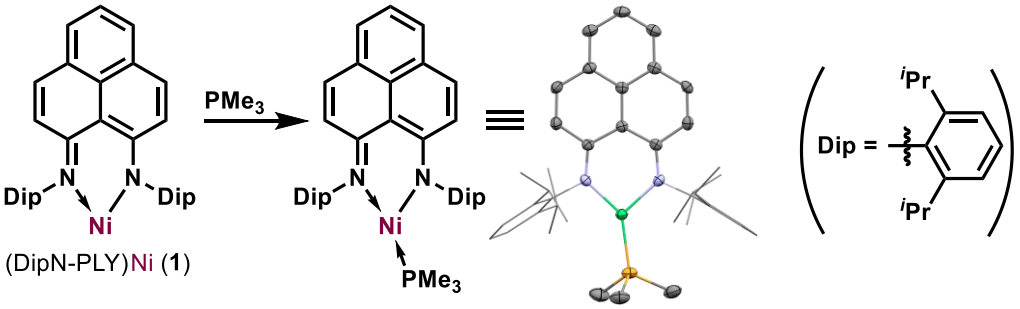
（阪大院工 [1]・阪大 ICS-OTRI[2]・都立大院理 [3]）○有馬 大貴 [1]・兒玉 拓也 [1,2]・吉川聡一 [3]・山添 誠司 [3]・鳶巣 守 [1,2]

Synthesis, Properties and Reactivity of a Nickel(I) Complex Bearing a Phenalenyl-Based Bidentate Ligand ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI, Osaka University,* [3]*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Taiki Arima,[1] Takuya Kodama,[1,2] Soichi Kikkawa,[3] Seiji Yamazoe,[3] Mamoru Tobisu[1,2]

Nickel(I) complexes are widely involved as key species in chemical and biochemical transformations.[1] However discrete Ni(I) complexes are less explored than Ni(0) and Ni(II) complexes, because of their instabilities and paramagnetic nature. Therefore, developing new ligands that can stabilize Ni(I) complexes represents an important subject in the field of organometallic chemistry. Herein, we report on the synthesis, physical properties of a Ni(I) complex bearing a bidentate ligand containing a phenalenyl scaffold,[2,3] based on spectroscopic measurements such as XAFS and ESR as well as its reactivity studies. Furthermore, crystalline Ni(I) complex **2** that is stabilized by a PMe_3 ligand is also presented.

Keywords : Phenalenyl; Nickel(I) Complex; π-Conjugated Compounds; XAFS Spectroscopy; Metalloradicals

近年、ニッケル 1 価種は、化学および生化学反応に広く関与する重要な化学種として認識されている。[1]しかし、不対電子に由来する不安定性と常磁性のため、単離可能なニッケル 1 価種の研究は対応する 0 価種および 2 価種に比べて立ち遅れている。それゆえ、ニッケル 1 価種を安定化可能な新規配位子の開発は重要な課題である。今回われわれはフェナレニル骨格を基盤とする 2 座配位子 [2,3]を有するニッケル 1 価錯体 **1** を設計した。本発表では、錯体 **1** の合成、XAFS および ESR 測定による物性評価、および反応性について報告する。また、トリメチルホスフィン配位子によって安定化された錯体 **2** に関しても合成・単離に成功したので合わせて報告する。



1) C.-Y. Lin, P. P. Power, *Chem. Soc. Rev*. **2017**, *46*, 5347.
2) T. Kodama, N. Mukai, M. Tobisu, *Inorg. Chem*. **2023**, *62*, 6554.
3) T. Kodama, K, Uchida, C. Nakasuji, R. Kishi, Y. Kitagawa, M. Tobisu, *Inorg. Chem*. **2023**, *62*, 7861.

© The Chemical Society of Japan

シクロヘキサン環を骨格構造とした三脚型シッフ塩基配位子を用いた 3d 金属錯体の合成および性質

(岡山大院環境生命自然[1] 岡山大院自然[2] 岡山大基礎研[3] 金沢大国際基幹教育院[4])
○大川真輝[1]・髙原一真[2]・磯部寛[3]・三橋了爾[4]・鈴木孝義[3]

Synthesis and property of 3d metal complexes with a tripodal Schiff base ligand having a cyclohexane core ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama Univ.*, [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ.*, [3]*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama Univ.*, [4]*Institute for Liberal Arts and Science, Kanazawa Univ.*) ○Masaki Okawa[1], Kazuma Takahara[2], Hiroshi Isobe[3], Ryouji Mitsuhashi[4] Takayoshi Suzuki[3]

The triangular prismatic complexes with a tripodal ligand, $H_3L^{tach\text{-}imd}$, were synthesized, because the rigid cyclohexane back bone of the ligand would form an unusual coordination geometry around the metal center. Referring from a previous research for the iron(II) complex,[1] the nickel(II), cobalt(II), zinc(II), and manganese(II) complexes were synthesized and their structures and spectroscopic and magnetic properties were investigated. It was revealed that the cobalt(II) complex exhibited single molecule magnet behavior.

Keywords: Coordination structure; Transition metal

シクロヘキサン環を骨格構造として有する三脚型配位子 $H_3L^{tach\text{-}imd}$ を用いた金属錯体 $[M^{II}(H_3L^{tach\text{-}imd})]^{2+}$ を合成した (図 1)。この配位子が形成する金属錯体は、シクロヘキサン環の剛直性によって多座配位子の配向が制御されるため、特異な配位構造をとることが予想される。先行研究で報告されている鉄(II)[1]を参考にして、本研究ではニッケル(II)、亜鉛(II)、マンガン(II) およびコバルト(II) 錯体を合成し、その結晶構造、分光化学的および磁気的性質を調査した。

これらの金属錯体は、結晶中において三角柱構造有しており、また、コバルト(II) 錯体の磁化率測定を行ったところ、単分子磁石挙動を示した。

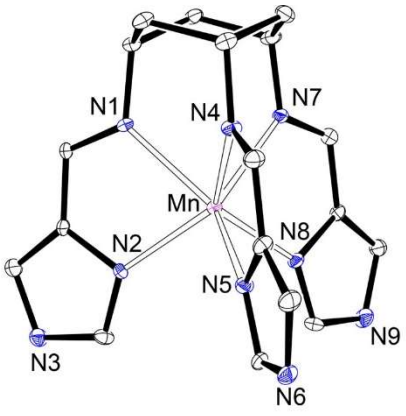


図 1 $[Mn(H_3L^{tach\text{-}imd})]Br_2$ の構造

[1] M. Seredyuk *et al*., *Z. Anorg. Allg*. Chem., **2011**, 637, 965–976.

© The Chemical Society of Japan

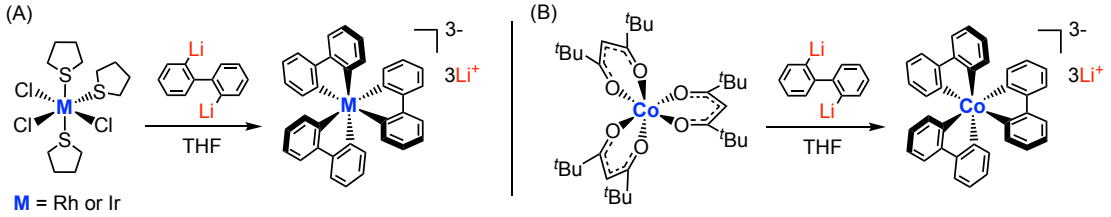
トリス(ビフェニルジイル)金属錯体の合成，構造および光物性

（東大院工[1]）○原 正宜[1]・廣岡 佑子[1]・岩﨑 孝紀[1]・野崎 京子[1]
Synthesis, Structure, and Optical Property of Tris(biphenyldiyl)metal Complexes ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Masaki Hara,[1] Yuko Hirooka, Takanori Iwasaki,[1] Kyoko Nozaki[1]

Cyclometalated iridium(III) complexes have attracted attention as phosphorescent materials that efficiently emit light from the excited triplet state associated with enhanced intersystem crossing under the heavy atom effect of iridium.[1)] While heteroatom- and carbene-coordinated Ir complexes have been reported, we previously reported tris(biphenyldiyl)iridium(III) complex (**1**$_{\mathbf{Ir}}$) and rhodium(III) complex (**1**$_{\mathbf{Rh}}$) consisting solely of metal-carbon bonds (Scheme 1A).[2)] In this study, we further investigated the photophysical property of complex **1**$_{\mathbf{Ir}}$. In addition, we also synthesized a cobalt(III) analog of tris(biphenyldiyl)metal complexes (Scheme 1B). The structures and photophysical properties of these group 9 complexes will be presented. The complex **1**$_{\mathbf{Ir}}$ showed strong emission in a THF solution at 553 nm with a quantum yield of 45%. The solvent and concentration dependence of the emission wavelength was also observed.

Keywords : Cyclometalated Complex; Anionic Complex; Metal-Carbon Bonds; Group 9 Elements; Phosphorescence

シクロメタル化イリジウム(III)錯体は，イリジウムの重原子効果による項間交差の促進に伴い，励起三重項から効率良く発光する燐光材料として注目されている[1)]。ヘテロ原子やカルベンが配位したイリジウム錯体が多く報告されている中，我々は，金属–炭素結合のみからなるトリス(ビフェニルジイル)イリジウム(III)酸錯体(**1**$_{\mathbf{Ir}}$)およびロジウム(III)酸錯体(**1**$_{\mathbf{Rh}}$)の合成を報告している(Scheme 1A)[2)]。本研究では，錯体 **1**$_{\mathbf{Ir}}$ の光物性の解明を進めるとともに，トリス(ビフェニルジイル)コバルト(III)酸錯体を新たに合成した(Scheme 1B)。これら 9 族元素の錯体の構造および光物性について報告する。錯体 **1**$_{\mathbf{Ir}}$ は，THF 溶液中で 553 nm に量子収率 45%の強い発光を示した。さらに，発光波長の溶媒依存性および濃度依存性が認められた。



Scheme 1. Synthesis of tris(biphenyldiyl)metal complexes

1) J. Deaton, F. Castellano in *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications* (Ed.: E. Zysman-Colman), John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, **2017**, pp. 1-69.
2) 原正宜・廣岡佑子・岩﨑孝紀・野崎京子「トリス(ビアリールジイル)ロジウム(Ⅲ)酸/イリジウム(Ⅲ)酸錯体の合成，構造および光物性」日本化学会 第 103 春季年会 K504-3am-13.

© The Chemical Society of Japan

窒素上に強力な電子求引基を持つ新規π受容性 NHC および遷移金属錯体の合成と性質

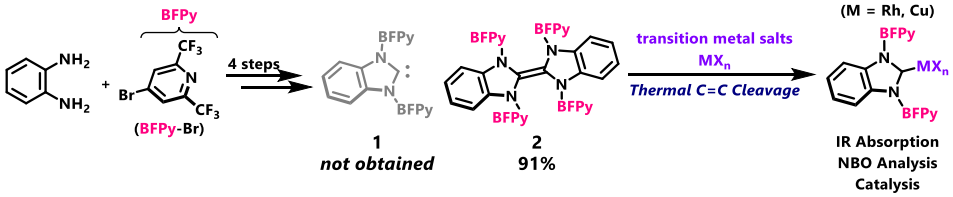
(阪公大院理[1]・阪府大院理[2]) ○荒巻 侑夏[1]・古久保 穂孝[2]・道上 健一[1,2]・植田 光洋[1,2]・大橋 理人[1,2]

Synthesis and properties of a novel π-acceptor NHC and its transition metal complexes with strong electron-withdrawing N-substituents ([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○ Yuuka Aramaki,[1] Hotaka Furukubo,[2] Kenichi Michigami,[1,2] Mitsuhiro Ueda,[1,2] Masato Ohashi[1,2]

N-heterocyclic carbene (NHC) is a privileged strong σ-donor ancillary ligands that has largely contributed to the evolution of homogenous catalysis. On the other hand, the π-accepting ability of NHC has recently garnered significant attention due to its beneficial effects to the electronic character, stability, and reactivity of the supporting metal center. In this study, we focused on the NHC bearing 2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl (BFPy) group, a strong electron-withdrawing group with the largest Taft's σ* value, on nitrogen atoms.[1] Our attempts for the synthesis of NHC **1** provided its dimer **2**, whose structure was confirmed by an X-ray diffraction analysis. The thermal cleavage of the central C=C bond in the presence of Rh and Cu salts afforded the corresponding transition-metal NHC complexes. The experimental and theoretical property analysis of these complexes revealed the weak σ-donating and strong π-accepting characters of NHC **1**. The (**1**)CuCl complex thereby performed higher catalytic activity toward aziridination of aliphatic alkene compared to (IPr)CuCl.

Keywords : N-heterocyclic carbene, π-accepting ability, ligand, rhodium, copper

NHC は一般に強い σ 供与性を持つ配位子として広く用いられている。一方、NHC の π 受容性はカルベン－金属結合の安定性や中心金属の電子密度、および反応性に影響を与えることから、近年では π 受容性の強い NHC に関する研究が盛んに行われている。本研究では Taft's σ*値が最大の強力な電子求引基、2,6-bis(trifluoromethyl)-4-pyridyl (BFPy) 基[1]に着目し、これを窒素上に導入した NHC (**1**) の性質を調査した。文献既知化合物から 4 工程を経て NHC **1** の合成を試みたところ、その二量体 **2** が収率よく得られ、その構造を単結晶 X 線構造解析により確認した。Rh(I) または Cu(I) を含む金属塩化物の存在下、**2** を加熱すると炭素－炭素二重結合が開裂し、**1** を支持配位子とする遷移金属錯体を与えた。得られた錯体の実験的および理論的な解析から、NHC **1** が弱い σ 供与性と強い π 受容性を併せ持つことが明らかとなった。さらに、(**1**)CuCl 錯体は(IPr)CuCl と比べ、脂肪族アルケンのアジリジン化に高い触媒活性を示した。



1) Korenaga,T.; Ko, A.; Uotani, K.; Tanaka, Y.; Sakai, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10703.

© The Chemical Society of Japan

テトラピラゾリルエテンを架橋配位子とする異種二核錯体の合成

（東大工[1]・東大院工[2]）○川俣 壮慶[1]・武政 雄大[2]・岩﨑 孝紀[2]・野崎京子[2]
Synthesis of Heterodinuclear Complexes with Tetrapyrazolylethene as a Bridging Ligand ([1]*Faculty of Engineering, The University of Tokyo* , [2]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Morinori Kawamata,[1] Yuta Takemasa,[2] Takanori Iwasaki,[2] Kyoko Nozaki[2]

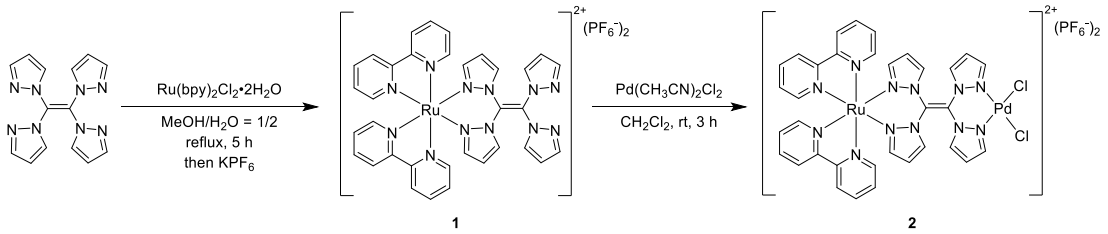
The catalyst design in which a photocatalyst and a transition metal catalyst are linked by a bridging ligand has enabled efficient electron transfer between the linked metal centers, improving the efficiency of photoreactions.[1)] However, further improvement is required to expand the substrate scope. In this study, a dinuclear complex bridging a light-harvesting ruthenium complex and a palladium complex was synthesized by a newly synthesized tetrapyrazolylethene. Also, photo-induced reactions catalyzed by the complex were explored.

The bridging ligand, tetrapyrazolylethene was synthesized by substitution reaction of hexachloroethane with pyrazoles, and it was reacted with $Ru(bpy)_2Cl_2$ to obtain Ru complex **1**. Dinuclear complex **2** was synthesized by treating Ru complex **1** with $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$. The quenching of photoluminescence of the dinuclear complex **2** suggested intramolecular electron transfer from Ru to Pd. Photo-induced reactions catalyzed by this dinuclear complex **2** were investigated.

Keywords : Photocatalyst, Heterodinuclear complex, Pyrazole

光触媒と遷移金属触媒を架橋配位子によって連結した触媒設計は、連結された金属の間の効率的な電子移動を可能にし、光反応の効率改善を実現している[1)]。一方、基質利用範囲の拡大にはさらなる触媒の改良が求められる。本研究では、新たに合成したテトラピラゾリルエテンにより、光増感性ルテニウム錯体とパラジウム錯体を連結した二核錯体を合成した。また、二核錯体の触媒とした光誘起反応を調査した。

架橋配位子であるテトラピラゾリルエテンは、ヘキサクロロエタンに対するピラゾールの置換反応により合成し、これを $Ru(bpy)_2Cl_2$ に作用させることで Ru 錯体 **1** を合成した。Ru 錯体 **1** と $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ との反応により、Ru と Pd の二核錯体 **2** を得た。二核錯体における発光の消光から分子内での Ru から Pd への電子移動が示唆された。また、この二核錯体 **2** を触媒とした光誘起反応を検討した。



Scheme 1. Complexation of tetrapyrazolylethene ligand with Ru and Pd.

1) Li, M.; Chia, X. L.; Zhu, Y. *Chem. Commun.,* **2022**, *58*, 4719.

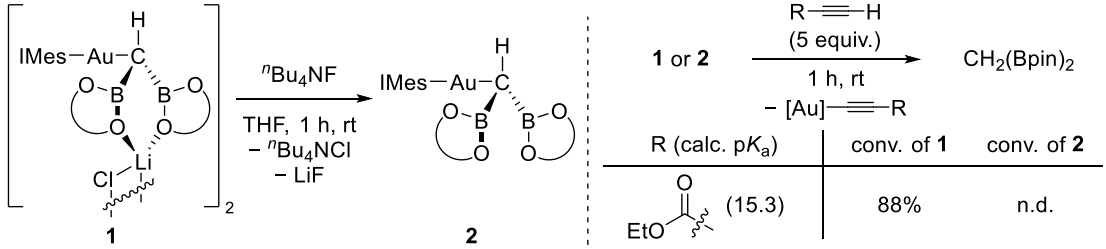
© The Chemical Society of Japan

ビス（ピナコラトボリル）メチル基を有する種々の 11 族金属錯体の求電子試薬に対する反応性

（阪大院基礎工[1]・阪大院薬[2]）○松崎 光真[1]・真島 和志[2]・草本 哲郎[1]・劒 隼人[1]
Reactivity of Various Group 11 Metal Complexes Having a Bis(pinacolatoboryl)methyl Group toward Electrophiles ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*) ○MATSUZAKI Kouma[1], MASHIMA Kazushi[2], KUSAMOTO Tetsuro[1], TSURUGI Hayato[1]

Bis(pinacolatoboryl)methyl anions have attracted interest for their application to organic synthesis, in which the bis(pinacolatoboryl)methyl anions are utilized for boron-Wittig reactions of carbonyl compounds and metal-catalyzed diborylmethylation reactions of ally carbonates.[1,2] We herein report on synthesis and reactivity of *C*-bonded bis(pinacolatoboryl)methyl complexes of group 11 metals. Treatment of AuCl(IMes) with [bis(pinacolatoboryl)methyl]lithium afforded [Au(IMes){CH(Bpin)$_2$Li}]$_2$(μ-Cl)$_2$ (**1**), and further addition of fluoride induced elimination of Li^+ to give Au(IMes){CH(Bpin)$_2$} (**2**). X-ray diffraction study and NBO analysis revealed that the configuration of the carbanion bound to the gold(I) center was different by changing the supporting ligand and the presence/absence of Li^+. Furthermore, the Li^+-incorporated gold(I) complex **1** showed higher reactivity toward protonation by terminal alkynes than the Li^+-free organogold(I) species **2**.
Keywords: *alkyl complex; anionic complex; bis(pinacolatoboryl)methyl anion; NBO analysis; electrophilicity*

二つのピナコラトボリル基がカルボアニオンに隣接するビス（ピナコラトボリル）メチルアニオンは、カルボニル化合物等の求電子剤との反応によるオレフィン化反応や、二つのホウ素置換基を有するアルキル化剤として新たな有機ホウ素化合物の合成に用いられている有用な反応剤である[1,2]。今回、ビス（ピナコラトボリル）メチルリチウムと 1 価の 11 族金属塩化物の反応により、カルボアニオン上に 11 族金属が相互作用したビス（ピナコラトボリル）メチル錯体 **1** が生成し、さらにフッ素アニオンの添加によりリチウムカチオンが解離した **2** が得られることを見出した。また、ピナコラト部位の酸素原子がリチウムにキレート配位した錯体 **1** のみ、末端アルキンによるプロトン化を容易に受けてビス（ピナコラトボリル）メタンを与えることが分かった。NBO 分析により明らかになったカルボアニオン中心の電子状態の変化についても発表する。



(1) Nallagonda, R.; Padala, K.; Masarwa, A. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1050. (2) Lee, Y.; Park, J.; Cho, S. H. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2018**, *57*, 12930.

© The Chemical Society of Japan

亜鉛(II)イオンによるシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の分解および異性化反応

（東理大薬 [1]・名古屋大院理 [2]・山梨大院工 [3]・東理大総研 [4]）○東條 敏史 [1]・Surajit Haldar[1]・中村 光希 [1]・山田 泰之 [2]・佐藤 玄 [3]・青木 伸 [1,4]

Degradation and isomerization reactions of cyclometalated iridium(III) complexes promoted by zinc(II) ion

([1] *Faculty of Pharmaceutical Science, Tokyo University of Science,* [2] *Graduate School of Science, Nagoya University,* [3] *Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi,* [4] *Research Institute for Science and Technology,* [3] *Tokyo University of Science)* ○Toshifumi Tojo,[1] Surajit Haldar,[1] Koki Nakamura,[1] Yasuyuki Yamada,[2] Hajime Sato,[3] Shin Aoki[1,4]

Cyclometalated iridium(III) (Ir(III)) complexes possess excellent photophysical properties including large Stokes shift, high emission quantum yields, and microsecond-order emission lifetimes, and have been applied to bioimaging probes, photocatalysts and anticancer agents. Previously, we reported on the decomposition reactions of Ir(III) complexes promoted by zinc(II) ions to give the corresponding μ-complexes.[1] During the mechanistic studies of these reactions, we have discovered the isomerization reactions of Ir(III) complexes from the *facial* isomers to the *meridional* isomers and from the *meridional* isomers to the *facial* isomers by zinc(II) ions. In this presentation, these results with mechanistic studies will be reported.

Keywords : Ir(III) complexes; Zn(II) ion; isomerization; computational science

シクロメタレート型イリジウム(III) (Ir(III))錯体は、大きなストークシフト、高い発光量子収率およびマイクロ秒オーダーの発光寿命などの優れた光物性を有するため、バイオイメージングプローブ、光触媒および抗がん剤などに応用されている。我々は以前 Ir(III)錯体が有機溶媒中で亜鉛(II)イオン(Zn(II))によって分解し、対応するμ錯体を与えることを報告した[1)]。本研究では、Zn(II)イオンによるIr(III)錯体の*facial* 体から *meridional* 体、および *meridional* 体から *facial* 体への異性化反応を見出した。本発表では、これらの結果について報告する予定である。

1) (a) Yuichi Tamura, *et al*. *Inorg. Chem*. **2017**, *56*, 812-833. (b) Yuichi Tamura, *et al*. *Inorg. Chem*. **2018**, *57*, 4571-4589. (c) Shin Aoki, *et al*. *Top. Curr. Chem*. **2022**, *380*, 36 (43 pages). (d) Shin Aoki, *et al*. *J. Synth. Org. Chem*. *Jpn*. **2021**, *79*, 1113-1124.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 F1231(12号館 [3階] 1231)

[F1231-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：近藤 美欧、米里 健太郎

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1231-1vn-01]
空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体の合成

○白木 風渡[1]、Pirillo Jenny[2]、Qu Liyuan[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1231-1vn-02]
天然物由来の有機酸を原料としたナノポーラス金属錯体の合成

○山口 智大[1]、Jenny Pirillo[2]、Liyuan Qu[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1231-1vn-03]
高分極性細孔表面を有するナノポーラス金属錯体の構造と吸着特性

○高原 哲平[1]、Jenny Pirillo[1]、 Liyuan Qu[1]、日下 心平[1]、土方 優[1]、井口 弘章[1]、松田 亮太郎[1] (1. 名大院工)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1231-1vn-04]
シクロデキストリンを鋳型分子として用いる大環状多核金錯体の合成研究

○大井 昴幸[1]、岩崎 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[F1231-1vn-05]
MOF結晶の直接合成によるMOF分散高分子薄膜の作成

○福岡 美海[1]、髙嶋 洋平[2]、赤松 謙祐[2]、鶴岡 孝章[2] (1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[F1231-1vn-06]
分岐アルコキシ基を有するイソフタル酸および銅(II)イオンからなるカゴメ型MOFの合成と吸着特性

○竹内 優紀乃[1]、Pirillo Jenny[1]、Qu Liyuan[1]、日下 心平[1]、土方 優[1]、井口 弘章[1]、松田 亮太郎[1] (1. 名大院工)

日本語
16:55 ~ 17:05
[F1231-1vn-07]
規則配列したMOF粒子集合体の作成とそのMOF薄膜への変換

© 2024 公益社団法人日本化学会

○福地 咲樹[1]、根喜田 康平[2]、Jenny Pirillo[2]、Liyuan Qu[2]、日下 心平[2]、土方 優[2]、井口 弘章[2]、松田 亮太郎[2] (1. 名大工、2. 名大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体の合成

（名大工[1]・名大院工[2]）○白木 風渡[1]・Jenny Pirillo[2]・Liyuan Qu[2]・日下 心平[2]・土方 優[2]・井口 弘章[2]・松田 亮太郎[2]
Synthesis of Porous Molecular Conductor Consisting of Three-Dimensional Coordination Network with High Porosity ([1]*School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kazato Shiraki,[1] Jenny Pirillo,[2] Liyuan Qu,[2] Shinpei Kusaka,[2] Yuh Hijikata,[2] Hiroaki Iguchi,[2] Ryotaro Matsuda[2]

Porous molecular conductors (PMCs), which have features of both metal-organic frameworks (MOFs) and molecular conductors, are promising for the application to molecule-responsive functional electrode due to their high crystallinity and electrical conductivity. Although several PMCs have been reported so far, their fragile framework have been cited as problems. We previously synthesized PMCs with a three-dimensional framework using naphthalenediimide (NDI) ligands with 1,2,4-triazole groups, whereas their low porosity was problematic. In this study, we synthesized a PMC with a three-dimensional framework and high porosity by introducing a *p*-phenylene group between the triazole group and the NDI core. The structure was also clarified by single crystal X-ray structural analysis. On the basis of the crystal structure, the porosity was increased from 6.6% to 44.2% by the insertion of *p*-phenylene group.
Keywords : MOF; Molecular conductor; Naphthalenediimide (NDI); Interpenetration

金属イオンと有機配位子が自己集合した結晶性固体である金属－有機構造体 (MOF) と分子性導体の両方の特徴を併せ持った多孔性分子導体 (PMC) は、その結晶性と導電性から分子応答性電極の材料として期待されている。これまでにいくつかの PMC が報告されているが、骨格の一次元性に由来する脆弱さが問題であった[1,2]。我々は以前に 1,2,4-トリアゾール基をもつナフタレンジイミド (NDI) を配位子とした三次元構造をもつ PMC の合成に成功したが、空隙率が低く、その向上が課題であった[3]。そこで本研究では、トリアゾール基と NDI コアの間に *p*-フェニレン基を導入し、空隙率の高い三次元配位高分子骨格からなる多孔性分子導体を合成した。また、その構造を単結晶 X 線回折測定によって明らかにした。結晶構造から空隙率を見積もると、以前に報告した PMC が 6.6%であるのに対して、今回合成した PMC では 44.2%と大きく増大させることに成功した。

1) L. Qu, H. Iguchi, M. Yamashita et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6802. 2) S. Koyama, H. Iguchi et al., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13109. 3) H. Iguchi et al., *CSJ Annual Meeting* **2022**, J403-3pm-03.

© The Chemical Society of Japan

天然物由来の有機酸を原料としたナノポーラス金属錯体の合成

（名大工[1]・名大院工[2]）○山口 智大[1]・Jenny Pirillo[2]・Liyuan Qu[2]・日下 心平[2]・土方 優[2]・井口 弘章[2]・松田 亮太郎[2]

Synthesis of Nanoporous Metal Complexes from Organic Acids Derived from Natural Products

([1]*School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Chihiro Yamaguchi[1], Jenny Pirillo,[2] Liyuan Qu,[2] Shinpei Kusaka,[2] Yuh Hijikata,[2] Hiroaki Iguchi,[2] Ryotaro Matsuda[2]

Nanoporous metal complexes (NMCs) are crystalline solids formed by the self-assembly of metal ions and organic ligands, containing uniform nanometer-sized pores inside. Among porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) have a much higher surface area and controllable porosity, making them suitable for various applications such as catalysis, energy storage, gas adsorption, separation, sensors, and drug delivery. However, there are many challenges in terms of cost and environmental aspects of organic ligands for social implementation of MOFs. To overcome these issues, MOFs made from natural acids are promising. Lignin, which is found in most plants, is known as one of the most abundant substances on the earth. There are, however, few MOFs containing lignin-derived linkers. In this study, we used several natural acids such as ellagic acid and caffeic acid as the organic linkers for the MOF synthesis. Single-crystal X-ray structure analyses of several crystals were carried out.

Keywords：MOF; Natural acid; Lignin; Nanoporous metal complexes

ナノポーラス金属錯体 (NMC) は金属イオンと有機配位子が自己集合することで形成される多孔性結晶であり、特に、金属－有機構造体 (MOF) は内部に均一なナノメートルサイズの細孔を有する多孔性材料として盛んに研究されている。MOF は多孔性材料の中でも非常に高い表面積と高い細孔設計性を持つため、触媒作用、エネルギー貯蔵、ガスの吸着・分離、センサー、ドラッグデリバリーなど様々な応用可能性があり、社会実装が期待される材料である。しかし、有機配位子のコストや環境面で社会実装に向けて多くの課題がある。これを克服するためには、ほとんどの植物に含まれ、地球上で最も量の多い有機物の一つとして知られるリグニン由来の天然酸を用いた MOF の構築が期待される。しかし依然として、リグニン由来の有機配位子を含む MOF の例は限られている。本研究では、エラグ酸やコーヒー酸といったリグニン由来の天然酸を有機配位子として用いた MOF 合成を試み、複数種の結晶を得たので、その単結晶 X 線構造解析を行った。

© The Chemical Society of Japan

高分極性細孔表面を有するナノポーラス金属錯体の構造と吸着特性

（名大院工）○高原 哲平・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口弘章・松田 亮太郎

Structure and Adsorption Properties of Nanoporous Metal Complexes Having Highly Polarized Pore Surfaces (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Teppei Takahara, Jenny Pirillo, Qu Liyuan, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

In recent years, separation and storage of gases such as hydrogen, methane and carbon dioxide using porous materials have been extensively investigated to utilize them as resources. Nanoporous metal complexes (NMC) composed of metal ions and organic ligands have tunable pores enabling selective adsorption of gases that has been difficult using conventional porous materials. The remaining challenge in NMC for such application is balancing high adsorption capacity with selectivity, which requires effective multi-layers adsorption by propagating the adsorption potential of the pore wall to the secondary adsorbate layer. In this study, we aimed to develop an NMC with a polarized charge on pore surface which is expected to stabilize a "gas cluster", a part of a crystal structure of gas molecules in the solid phase. **Cu-Azulene-MOF**, consisting of an azulene-based ligands with a polarized structure and Cu^{2+} ions, have a kagomé-type structure with alternating hexagonal and triangular 1D pores surrounded by positively and negatively charged pore surfaces, respectively. CO_2 adsorption measurements of **Cu-Azulene-MOF** showed step-like adsorption isotherms indicative of gate-opening adsorption.

Keywords : Metal-organic framework, gas adsorption, gate-opening

近年、水素、メタンや二酸化炭素といったガスを資源として活用するために、多孔性材料でガスを分離・貯蔵する研究が盛んに行われている。ナノポーラス金属錯体(NMC)は構成要素である金属イオンと有機配位子の組み合わせにより、細孔空間を自在にデザイン可能である。そのため、従来の多孔性材料では分離困難であったガスを分離できることが報告されている。NMC の社会実装に向けた課題の一つに、高い吸着量と吸着選択性の両立が不十分である点があげられる。この問題の解決には、細孔壁の吸着ポテンシャルを、細孔壁と直接接触する 1 層目だけでなく、吸着分子を挟んで反対側の 2 層目以降にも伝播させ、効率的な多層吸着を実現することが有効と考えられる。しかし、これを可能にする細孔のデザインを施した NMC はこれまで報告されていない。そこで本研究では、ガス分子の固体状態における結晶構造の一部を切り出した、いわばガスクラスターといえる分子集合体を効果的に吸着可能と期待される、表面に偏った電荷を有する NMC の開発を目指した。分極構造を持つアズレン部位を有する有機配位子および Cu^{2+}からなる新規 NMC(**Cu-Azulene-MOF**)を合成した。単結晶 X 線回折測定から、**Cu-Azulene-MOF** はアズレンの正に帯電した部分に囲まれた六角形の 1 次元細孔と、負に帯電した部分に囲まれた三角形の 1 次元細孔が交互に並んだ kagomé 型の構造を持つことが明らかになった。実際に **Cu-Azulene-MOF** の CO_2 吸着測定を行った結果、ゲート型の吸着を示すステップ状の吸着等温線が観測された。

© The Chemical Society of Japan

シクロデキストリンを鋳型分子として用いる大環状多核金錯体の合成研究

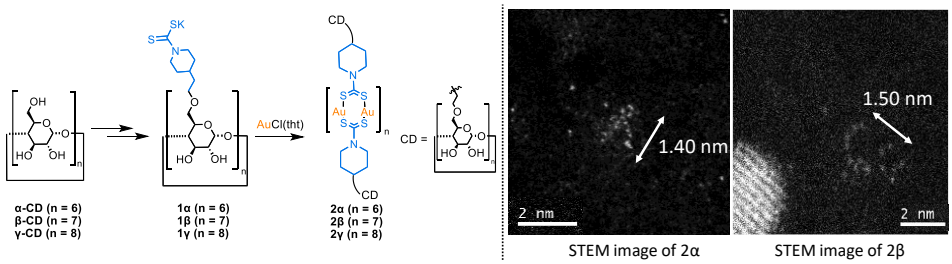
（東大院工 [1]）○大井 昴幸 [1]・岩﨑 孝紀 [1]・野崎 京子 [1]

Synthetic Study on Macrocyclic Multinuclear Gold Complexes Supported by Cyclodextrins as a Scaffold ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University*) ○Toshiyuki Ohi,[1] Takanori Iwasaki,[1] Kyoko Nozaki[1]

The linear multinuclear metal complexes are known to exhibit unique properties not found in conventional mononuclear metal complexes, thanks to its anisotropic structure, and are expected to be applied as functional molecules in nanotechnology. While the synthesis of linear hexanuclear gold complexes [1] and octanuclear cage-like complex [2] using multidentate ligands has been achieved, metal complexes with a continuous interaction of metal atoms forming a large cyclic structure have not been reported. In this study, the synthesis of macrocyclic multinuclear gold complexes using a multidentate ligand derived from cyclodextrin (CD). Dithiocarbamate groups were introduced into the primary hydroxyl groups each glucose unit in CD to create the cyclic ligand **1**, which was reacted with AuCl(tht) (THT = tetrahydrothiophene) to obtain **2**. Observation of **2α** and **2β** using scanning transmission electron microscopy (STEM) confirmed the formation of cyclic structures of gold corresponding to the size of the CD ring, suggesting the formation of the macrocyclic multinuclear gold complexes .

Keywords : Cyclodextrin; Multinuclear complex; Dithiocarbamate

金属イオンが一次元に配列した鎖状多核金属錯体は、その異方性構造により通常の単核金属錯体にはないユニークな物性を持ち、ナノテクノロジーにおける機能分子としての応用が期待されている。これまでに、直線状六核金錯体 [1] やかご状八核金錯体 [2] の合成が多座配位子を用いることで達成されているが、金属原子が連続的に相互作用した大環状構造を有する金属錯体の合成例はない。本研究では環状多糖類の一種であるシクロデキストリン（CD）から誘導した多座配位子を鋳型分子として用いた大環状多核金錯体の合成を検討した。二つの金原子に対して架橋配位する配位座としてジチオカーバメート基を CD の各グルコースユニットの第一級水酸基に導入した環状配位子 **1** に対して AuCl(tht) (THT = tetrahydrothiophene)を作用させ、**2** を調製した。**2α**と **2β**を透過型電子顕微鏡（STEM）により観測したところ、CD の環サイズに相当する金の環状構造の形成が確認され、目的の多核金錯体の生成が示唆された。



1) Tanase, T. *et al*. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2619. 2) Yam, V. W. W. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10921.

© The Chemical Society of Japan

MOF 結晶の直接合成による MOF 分散高分子膜の作成

（甲南大学大学院 [1]・甲南大学 [2]）○福岡 美海 [1]・髙嶋 洋平 [1]・赤松 謙祐 [1]・鶴岡 孝章 [1]

Fabrication of MOF-dispersed polymer thin films by direct synthesis of MOF crystals
([1]Graduate School of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University, [2]Konan University) ○Myu Fukuoka[1], Yohei Takashima[2], Kensuke Akamatsu[2], Takaaki Tsuruoka[2]

Metal-organic frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands show great adsorption properties based on regularly arranged nanopores. Direct synthesis of MOF crystals in the polymer substrate are of great importance in the formation of MOF/polymer mixed matrix membranes. In this study, we have developed novel method for MOF synthesis in a metal ion-doped polymer substrate. XRD measurements implied that HKUST-1 crystals were formed inside polymer films at ligand concentrations of 80 mM or higher. When the ligand concentration was 100 mM, the size of the obtained HKUST-1 crystals inside polymer films was about 100 nm.
Keywords : Metal-organic frameworks; Mixed-Matrix Membrane

金属イオンと有機配位子からなる金属有機構造体は、細孔のサイズや化学的性質に応じた分子を吸着することができることから、MOF とポリマーを組み合わせた分離膜が注目されている。しかし、MOF をポリマー内に均一に分散することは困難である。そこで、本研究室では高分子基板上に MOF を直接合成する手法の検討を行なってきた。しかし、高分子基板表面だけでは MOF の担持量に限界があることや密着性が弱く剥離しやすいことなどの問題が考えられる。本研究では、金属イオンドープ高分子薄膜を用いて、高分子基板への MOF の直接合成を行った。合成時の配位子濃度が 80 mM 以上の場合にはフィルム上に MOF はほとんど合成されず、フィルム内に MOF が合成されることを示唆する結果が得られた。また、断面の EDX 測定より、フィルム内部の MOF はフィルム内部に均一に分散していることが示唆される結果が得られた。

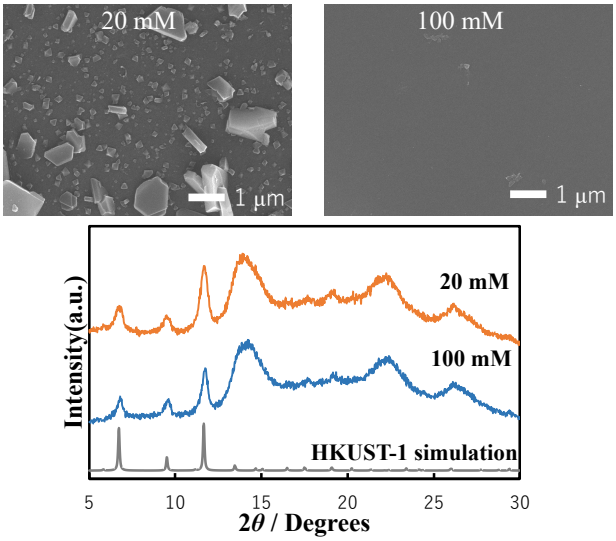


Figure. SEM images and XRD patterns of the obtained HKUST-1 film using the ligand solution with different concentration (20 and 100mM).

© The Chemical Society of Japan

分岐アルコキシ基を有するイソフタル酸および銅(II)イオンからなるカゴメ型 MOF の合成と吸着特性

（名大院工）○竹内 優紀乃・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方 優・井口 弘章・松田 亮太郎

Synthesis and Adsorption Properties of Kagomé MOFs Consisting of Cu(II) Ion and Isophthalate with Branched Alkoxy Groups (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yukino Takeuchi, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline solids formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. Among them, flexible MOFs exhibit gate-opening adsorption behavior, in which a sudden increase in adsorption amounts occurs along with crystal structure change under a certain pressure of gases. Flexible MOFs are expected to enable efficient gas separation because they can adsorb and desorb gases in a narrow pressure range. Kagome-type MOFs are composed of copper(II) ions and isophthalic acid and have a stacked two-dimensional Kagome-shaped layer structure. They exhibit gate-opening carbon monoxide adsorption at low temperatures due to the coordination of carbon monoxide to copper(II) ions and the increase of the interlayer distance. Such adsorption behavior varies greatly depending on the substituent of isophthalic acid. In addition, the adsorption behavior of some Kagome MOF is also changed by the synthetic conditions. In this study, to control the adsorption behavior of Kagome-type MOFs, ligands with branched-chain substituents, which are expected to increase of inter-layer distance by steric repulsion, were used, and Kagome MOF crystals were synthesized under various conditions. After that, their adsorption properties were compared.

Keywords : Metal-organic framework; gas adsorption; gate-opening adsorption

Metal-organic framework (MOF) は金属イオンと有機配位子が自己集合することで形成される結晶性固体で、内部に均一なナノメートルサイズの細孔を有しており、ガスの吸着や分離への応用が期待されている。中でも柔軟性を有する MOF は、ゲスト分子がある一定以上の圧力で存在する時、結晶構造の変化と共に急激な吸着量の増加を起こすゲート型吸着挙動を示す。柔軟性 MOF は狭い圧力範囲でガスの吸脱着ができるため、効率的なガス分離が可能になると期待されている。カゴメ型 MOF は銅(II)イオン及びイソフタル酸からなり、カゴメ格子状の 2 次元層状骨格が積み重なった結晶構造を有する。カゴメ型 MOF は低温において銅(II)イオンへの一酸化炭素の配位と積層間隔の拡大に伴うゲート型一酸化炭素吸着を示し、イソフタル酸の 5 位の置換基によってゲート吸着圧力などの吸着挙動が大きく変化する。一方、一部のカゴメ型 MOF は合成条件を変えると、結晶構造や結晶性が同じであっても全く異なる吸着挙動を示す。本研究では、カゴメ型 MOF のゲート型吸着挙動の制御のため、立体反発により積層間隔の拡大に寄与できると期待される分岐鎖置換基を有する配位子を用い、様々な条件でカゴメ MOF 結晶を合成した。また、MOF 合成条件による吸着特性の変化を比較した。

© The Chemical Society of Japan

規則配列した MOF 粒子集合体の作成とその MOF 薄膜への変換

（名大工[1]・名大院工[2]）○福地 咲樹[1]・根喜田 康平[2]・Jenny Pirillo[2]・Liyuan Qu[2]・日下 心平[2]・土方 優[2]・井口 弘章[2]・松田 亮太郎[2]

Fabrication of Regularly Arranged MOF Particle Assemblies and Conversion to MOF Thin Films ([1]*School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Saki Fukuchi,[1] Kohei Negita,[2] Jenny Pirillo,[2] Liyuan Qu,[2] Shinpei Kusaka,[2] Yuh Hijikata,[2] Hiroaki Iguchi,[2] Ryotaro Matsuda[2]

Membrane separation is a method of separating mixtures using the difference in permeability of molecules through membranes and has attracted attention as a low energy cost separation method. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are crystalline nanoporous materials consisting of metals ion and organic ligands. MOF-based gas separation membranes have attracted attention because of MOFs' pore uniformity and designability. However, reported MOF membranes are polycrystalline, thus irregular crystal orientation and presence of grain boundaries sometimes deteriorates the permeability and selectivity. To address this matter, in this study, we tried to fabricate a regular assembly of uniform-sized MOF crystals, followed by conversion to a thin film by secondary growth to fill grain boundaries. We expect that the resulting MOFs would ideally be a giant single crystal, which would be free of grain boundaries and uniformly oriented. In fact, we assembled uniform-sized crystals into 2-dimensional sheet using Kagome type MOF composed of Cu(II) ions and isophthalic acid ligand, then the obtained assembly was heated to fuse particles with each other.

Keywords : Metal-organic frameworks; Nanospace; Gas separation membrane

膜分離は、分子の膜透過速度を利用して混合物を分離する手法であり、エネルギーコストの低い分離方法として注目されている。多孔性金属錯体の中でも無限骨格を有する Metal-Organic Framework (MOF)は、金属イオンと有機配位子からなる均一な細孔を有する結晶材料である。MOF は細孔空間の自由な設計により、分子の拡散速度を変化させることができることから、MOF を用いた分離膜の研究が盛んに行われている。しかしこれまで報告されている MOF 膜のほとんどは多結晶であり、結晶配向の不均一性や結晶粒界の空隙によるガス透過率や選択率への悪影響が懸念されている。そのため、これらの問題を解決する成膜方法の開発が望まれている。

そこで本研究では、粒径の揃った MOF 結晶が規則的に配列した集合体を作製した後、結晶を二次成長させることで粒子間隙を埋めて薄膜に変換することを試みた。このようにして得られる MOF は理想的には巨大な単結晶となるため、粒界が無く、配向が均一になると期待される。実際に、銅(II)イオンとイソフタル酸誘導体からなる kagome 型 MOF について、粒径を揃えて合成した結晶を二次元シート状に集積させた。さらに、集合体を加熱することで粒子同士が融合したことを確認した。

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 F1232(12号館 [3階] 1232)

[F1232-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：山内 幸正、森本 祐麻

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1232-1vn-01]
塩基性条件下での分子性酸素発生触媒反応に関する研究
○澁谷 篤紀[1]、山内 幸正[1]、酒井 健[1] (1. 九大)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1232-1vn-02]
光学活性NCNピンサーニッケル錯体を用いた触媒的不斉合成の開発
○横田 智也[1]、荒井 孝義[1] (1. 千葉大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1232-1vn-03]
二核化配位子に支持された二核ニッケル(III)錯体を触媒とするベンゼン酸化反応
○廣瀬 拓也[1]、森本 祐麻[1]、山下 誠[1]、伊東 忍[2] (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1232-1vn-04]
アルカンの自動酸化反応におけるニッケル錯体の触媒機能
○野口 亮太朗[1]、杉本 秀樹[1]、伊東 忍[1] (1. 阪大)

日本語
16:35 ~ 16:45
[F1232-1vn-05]
プロトン捕捉部位を有するNi(II)錯体による電気化学的水素生成反応
○三宅 秀典[1]、和佐田 祐子[1]、猪股 智彦[1]、小澤 智宏[1]、増田 秀樹[2] (1. 名工大院工、2. 愛工大工)

日本語
16:45 ~ 16:55
[F1232-1vn-06]
銅触媒を用いた不斉共役付加反応によるCH_3とCF_3が置換した不斉四級炭素の構築
○山本 太陽[1]、山野本 健[1]、遠藤 恆平[1] (1. 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻)

日本語
16:55 ~ 17:05
[F1232-1vn-07]
トリフルオロメチル基を導入した新規NHC配位子の合成とその金属錯体の活性評価
○北田 拓巳[1]、河合 達彦[1]、原口 亮介[2]、福澤 信一[1] (1. 中央大学、2. 千葉工業大学)

日本語
17:05 ~ 17:15

© 2024 公益社団法人日本化学会

[F1232-1vn-08]

水の酸化に対する触媒活性を有するシアノ架橋配位高分子の解重合による可溶化

○関 優介[1]、中薗 孝志[2]、田部 博康[3]、山田 裕介[1,2] (1. 阪公大院工、2. 阪公大人工光合成セ、3. 京大高等研究院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

・塩基性条件下での分子性酸素発生触媒反応に関する研究

（九大）○澁谷篤紀・山内幸正・酒井 健
Study on Molecular Water Oxidation Catalysis in Alkaline Media
(*Kyushu Univ.*) ○Atsuki Shibuya, Kosei Yamauchi, Ken Sakai

Oxygen evolution reaction (OER) is generally considered to be the bottleneck of a water splitting reaction, because it requires four-electron transfer and O-O coupling processes. In this study, we evaluate the electrocatalytic property of molecular water oxidation catalysts[1,2,3] in alkaline media, in which OER is thermodynamically more favorable. Importantly, much larger anodic current corresponding to the OER catalyzed by **CoTMPyP** was observed at pH 13 than pH 9.
Keywords : Molecular Water Oxidation Catalysts; Alkaline Condition; Artificial photosynthesis

人工光合成の実現を踏まえ重要視される酸素発生反応は、4 電子移動過程と O-O 結合の形成を伴い、特に水分解反応におけるボトルネックとされている。そこで本研究では、酸素発生反応が熱力学的に有利な塩基性条件に着目した。具体的には、これまでに報告されている分子性酸素発生触媒[1,2,3]（**Fig. 1**）を用い、種々の塩基性条件（pH 9, 13）下で電気化学測定を行いその触媒機能を調査した。

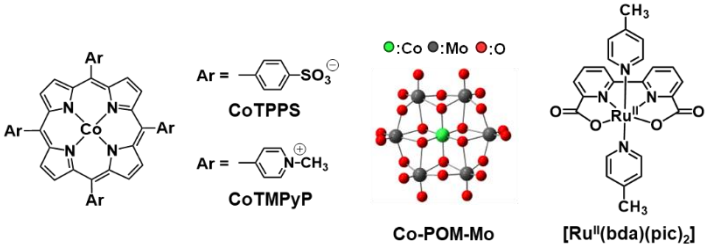


Fig. 1 Previously reported molecular water oxidation catalysts.

CoTMPyP（**Fig. 1**）のリニアスイープボルタモグラム（LSV, **Fig. 2**）において、pH 9 ホウ酸緩衝溶液中と比較し、pH 13 水酸化ナトリウム水溶液中において非常に大きな触媒電流が観測された。この結果は、上述の熱力学的優位性に加え pH 13 において求核性の高いヒドロキソイオン（OH^-）が豊富に存在することから WNA（Water nucleophilic attack）に基づく O-O 結合形成が加速したことが要因として考えられる。一方、pH 13 における酸素生成に伴う触媒電流の立ち上がり電位は、pH 9 の条件下よりも 100 mV 程度負電位側に観測された。しかしながら、触媒反応の半波電位（$E_{cat/2}$）では異なる pH 条件間で大きな変化は見られず、過電圧（$\eta(E_{cat/2})$）は pH 9 と pH 13 の場合で、それぞれ 500 mV、710 mV と見積もられた。現在、その他の分子性酸素発生触媒のアルカリ酸素発生特性についても評価を行っており、発表ではその詳細についても議論する予定である。

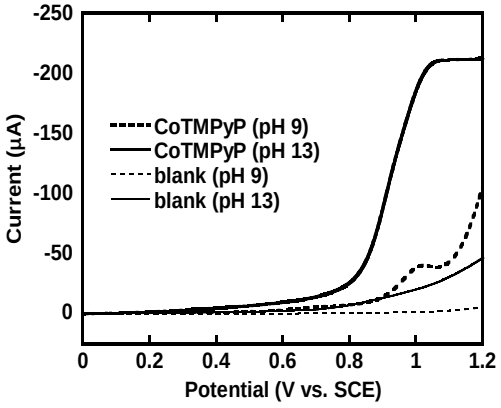


Fig. 2 LSVs of 0.1 mM **CoTMPyP** (WE: GC, CE: Pt wire, RE: SCE, Scan rate: 100 mV/s) in 0.2 M borate buffer (pH 9) and 0.1 M NaOH aqueous solutions (pH 13).

1) T. Nakazono, A. R. Parent and K. Sakai, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 6325.
2) N. Taira, K. Yamauchi and K. Sakai, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 3211.
3) L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet and L. Sun, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 418.

© The Chemical Society of Japan

光学活性 NCN ピンサーニッケル錯体を用いた触媒的不斉合成の開発

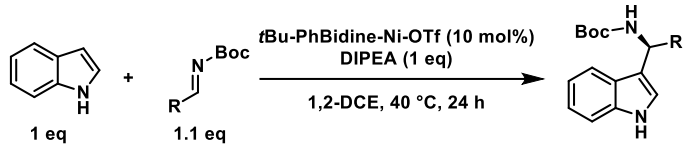
（千葉大院理）○横田　智也・荒井　孝義
Catalytic asymmetric synthesis using chiral NCN pincer-Ni complex
○Tomoya Yokota, Takayoshi Arai

We have reported a series of asymmetric syntheses using originally developed imidazolidine-containing pincer *t*Bu-PhBidine-M-OTf (M = Rh or Pd). Here, a pincer-Ni complex, *t*Bu-PhBidine-Ni-X was newly prepared. The *t*Bu-PhBidine-Ni-X showed asymmetric induction in three reactions. In Friedel-Crafts reaction of indoles with *N*-Boc imines, 3-indolylmethanamine products were obtained in 79% yield with 99% ee. In a conjugate addition reaction of malononitrile to nitroalkenes, products were obtained in 95% yield with 75% ee. In iodolactonization, the pincer-Ni complex showed superior catalytic activity to the *t*Bu-PhBidine-Pd-OTf.
Keywords : Asymmetric reaction; Pincer complex; Nickel

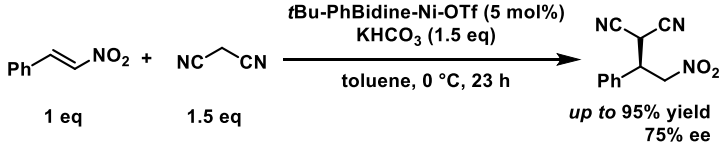
我々はこれまでにイミダゾリジン環を有するピンサー型ロジウム錯体及びパラジウム錯体の合成に成功しており、優れたエナンチオ選択性で様々な触媒的不斉合成を報告してきた[1,2]。

今回、新たに合成に成功したピンサー型ニッケル錯体 *t*Bu-PhBidine-Ni-X を用いて 3 種の不斉反応の探索を行ない、パラジウム錯体との活性の比較を行なった。

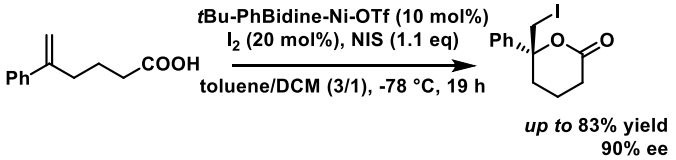
無保護のインドールと *N*-Boc イミンでは反応条件の最適化により最高 99% ee で目的物を得た。さらに基質範囲を検討し、多くの基質で優れたエナンチオ選択性を得た。



マロノニトリルのβ-ニトロスチレンへの共役付加反応は塩基を加えることで、反応速度が向上し、最高 75% ee で目的物を得た。



またヨードラクトン化反応では最高 90% ee で目的物を得ることに成功した。パラジウム錯体との比較では、*t*BuPhBidine-Pd-OTf を用いた場合、18% ee と著しくエナンチオ選択性が低下し、ニッケル錯体がより優れた結果を与えることを示した。



1) Arai, T.; Oka, I.; Morihata, T.; Awata, A.; *Masu, H.;Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1554-1557.
2) Arai, T.; Kakino, J. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2016**, *55*, 15263‑15267.

© The Chemical Society of Japan

二核化配位子に支持された二核ニッケル(III)錯体を触媒とするベンゼン酸化反応

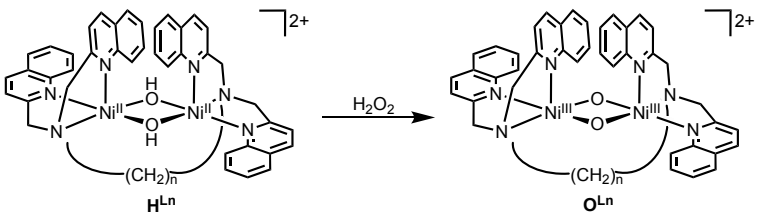
（名大院工[1]・阪大院工[2]）○廣瀬拓也[1]・森本祐麻[1]・山下 誠[1]・伊東 忍[2]
Benzene oxidation catalyzed by a dinuclear nickel(III) complex supported by a dinucleating ligand (*[1]Graduate School of Engineering, Nagoya University*, *[2]Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Takuya Hirose,[1] Yuma Morimoto,[1] Makoto Yamshita,[1] Shinobu Itoh[2]

Benzene and its derivatives have been reported to be oxidized to phenols by H_2O_2 in the presence of nickel complex catalysts. Di(μ-oxide)dinickel(III) complex (**O**), formed by the oxidation of di(μ-hydroxide)dinickel(II) complex (**H**) with H_2O_2, is assumed to be the active catalyst (Scheme 1). In this work, the effect of structural distortion on the catalytic activity of nickel complexes was investigated. Nickel complexes ($\mathbf{H^{Ln}}$, n = 0, 4, 5, 6, 7) were prepared by a treatment of nickel(II) perchlorate with an alkylene-bridged bis(bisquinolylmethylamine) (**L0**, **L4–7**). Employing $\mathbf{H^{Ln}}$ (0.50 μmol)/triethylamine (5.0 μmol) catalyst, hydroxylation of benzene (5.0 mmol) with H_2O_2 (25 mmol) was examined in 5 mL of CH_3CN. After 16 hours, each system selectively produced phenol with TON of 26 ($\mathbf{H^{L0}}$), 32 ($\mathbf{H^{L4}}$), 26 ($\mathbf{H^{L5}}$), 14 ($\mathbf{H^{L6}}$), and 34 ($\mathbf{H^{L7}}$), respectively. In this talk, the effect of structural distortion of the complex on the formation and on the reaction process will be discussed.
Keywords: Dinuclear complex; Oxidation reaction; Aromatic hydroxylation; Hydrogen peroxide

ベンゼンとその誘導体は、ニッケル錯体触媒の存在下で、過酸化水素によりフェノール類へと酸化されることが報告されている。この反応ではジ(μ-ヒドロキシド)二核ニッケル(II)錯体(**H**)の過酸化水素による酸化で生成するジ(μ-オキシド)二核ニッケル(III)錯体(**O**)が活性種であると想定されている。本研究はニッケル錯体触媒に構造的な歪みを与え、触媒活性に与える効果を検討した。

ビスキノリルメチルアミン三座配位子(**L0**)を長さの異なるアルキレン架橋基で連結した配位子(**L4**–**7**)を合成した。これらと過塩素酸ニッケル(II)より種々の二核ニッケル(II)錯体($\mathbf{H^{Ln}}$, n = 0, 4, 5, 6, 7)を調製した。続いてベンゼン(5.0 mmol)、過酸化水素(25 mmol)のアセトニトリル溶液(5 mL)に、触媒量の $\mathbf{H^{Ln}}$ (0.50 μmol)とトリエチルアミン(5.0 μmol)を加えて反応を開始した(Scheme 1)。16 時間後それぞれの錯体触媒はフェノールを選択的に生成した[触媒回転数: 26 ($\mathbf{H^{L0}}$), 32 ($\mathbf{H^{L4}}$), 26 ($\mathbf{H^{L5}}$), 14 ($\mathbf{H^{L6}}$), 34 ($\mathbf{H^{L7}}$)]。発表では触媒活性の差に加え、活性種の生成過程や活性種と基質の反応過程に錯体の構造的な歪みが与える効果についても合わせて報告する。

Scheme1. Formation of $\mathbf{O^{Ln}}$ (n = 4, 5, 6, 7) from $\mathbf{H^{Ln}}$ and H_2O_2



$\mathbf{H^{Ln}}$ $\mathbf{O^{Ln}}$

© The Chemical Society of Japan

アルカンの自動酸化反応機構におけるニッケル錯体の触媒機能

（阪大院工）○野口亮太朗・杉本秀樹・伊東　忍
Catalytic Activity of Nickel Complexes in Alkane Autoxidation Reaction (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Ryotaro Noguchi, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

Understanding the mechanism of aerobic oxidation of inert alkanes is important to elucidate the enzymatic functions of oxygenases and to obtain guidelines for the development of efficient oxidation catalysts. One of the notable examples of such reaction is the aerobic oxygenation of substrates such as alkanes in the presence of a transition metal catalysts and an aldehydes co-reductant reported by Murahashi et al.[1] We have already investigated the mechanism of autoxidation of alkanes in the presence of benzaldehyde catalyzed by a copper(II) complex and proposed that the oxidizing active species are generated by the acyloxyl radical (RC(O)O•), and the role of copper(II) is to activate the peracid (RC(O)OOH) generated in the autoxidation of the aldehyde to promote the reaction.[2] In this study, we investigated the autoxidation of alkanes using various late transition metal complexes to get further insights into the activity of the catalysts (Figure 1).

Keywords : Nickel Complex; Aldehyde; Autoxidation; Alkane Oxidation; Catalytic Reaction

不活性アルカンの酸素酸化反応機構の解明は、酸素添加酵素の機能解明や効率的な触媒プロセスの開発に繋がるものとして重要な研究課題であり、遷移金属錯体を触媒に用いた研究が活発に行われてきた。中でも、村橋らによって報告された酸素・アルデヒド共存下における銅錯体を触媒に用いたアルカンの効率的な酸化反応は注目に値する。[1] しかし、これらの詳細な反応機構は不明点が多く残されている。

これまでに我々は、銅(II）錯体を触媒とするアルデヒドと酸素(O_2)共存下におけるアルカンの自動酸化反応機構解明について検討した結果、アルデヒドの自動酸化により生じるアシルオキシラジカル(RC(O)O•)がアルカンの水素原子を引き抜く酸化活性種であり、銅(II)錯体の役割はアルデヒドの自動酸化で生成する過酸(RC(O)OOH)を活性化して酸化反応全体を促進させることであると報告した。[2]

本研究では、過酸に活性化されることで、基質の水素原子を効率的に引き抜くことが知られる種々の後周期遷移金属錯体を触媒に用い、酸素・アルデヒド共存下でアルカンの触媒的酸化反応を行った(図１)。更に、触媒に用いる錯体の中心金属や配位子の種類を変えた際の各酸化生成物の選択性について検討し、酸素・アルデヒド共存下でのアルカンの自動酸化反応における後周期遷移金属錯体の機能や反応機構について考察を加えた。

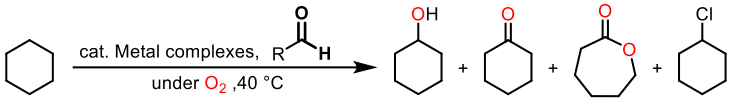


Figure 1. Reaction scheme

1) S.-I. Murahashi, *et al.*, *Tetrahedron Lett*., **2013**, *54*, 2706–270
2) S. Itoh, *et al.*, *Catal Sci*. Technol, **2023**, *13*, 5859-5867

© The Chemical Society of Japan

プロトン捕捉部位を有する Ni(II)錯体による電気化学的水素生成反応

（名工大院工 [1]・愛工大工 [2]）○三宅 秀典 [1]、和佐田 裕子 [1]、猪股 智彦 [1]、小澤 智宏 [1]、増田 秀樹 [2]
Electrochemical Hydrogen Generation by Ni(II) Complex with Proton Capture Site ([1]Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, [2]Aichi Institute of Technology) ○ Hidenori Miyake[1], Yuko Wasada[1], Tomohiko Inomata[1], Tomohiro Ozawa[1], Hideki Masuda[2]

In order to develop metal complex catalysts for hydrogen production from protons, we newly prepared a tridentate bis(pyridylmethyl)phosphine ligand, the terminal pyridyl group of which is expected to act as a base group for a proton capturing as shown in the active sites of [FeFe]hydrogenase. A Ni (II) complex with the bis(pyridylmethyl)phosphine ligand was prepared in this study and characterized spectroscopically and electrochemically. Catalytic activity was evaluated by electrochemical measurement using acetic acid as a proton source. An increase in the catalytic current was observed in stepwise addition of the acid. The overpotential estimated in the electrochemical hydrogen production experiment was found to be much smaller than those of the Ni (II) complexes previously studied in our group.
Keywords : Electrocatalytic hydrogen evolution reaction, Ni complex, Phosphine ligand

我々は、水素生成反応を触媒する[FeFe]ヒドロゲナーゼ酵素の金属近傍に存在するアミノ基に着目し、配位子にアミノ基を有する Ni(II)錯体を合成し、特性評価を行ってきた。この Ni(II)錯体を用いた電気化学的水素生成反応では、高い水素生成触媒能(TOF = 8000 s^{-1})を示すが 40 μL 以上の高酸濃度下において容易に錯体が分解し失活してしまうことが分かった。本研究では、プロトン捕捉部位として、より強直で安定性が高いと考えられるピリジル基を第二配位圏に持った $[Ni(L_{Ppyd})_2Cl_2]$ (L_{Ppyd} = bis(pyridylmethyl)phosphine)を設計することで錯体の安定性の改善・TON の向上を試みた。$[Ni(L_{Ppyd})_2Cl_2]$の合成を行い、特性評価を行った。溶液状態では、この Ni(II)錯体は 2 つの Cl^-が配位子した 6 配位八面体構造を有する高スピン錯体であることが示唆された。 $[Ni(L_{Ppyd})_2Cl_2]$を用いた電気化学的水素生成反応では、類似の PN 二座配位子を用いた場合に比べ、触媒サイクル中における錯体の安定性が大幅に向上し 100 μL 以上の高い酸濃度下においても錯体が失活することなく作用した。また酢酸条件下で過電圧 が 203.7 mV を示し、大幅な低下が観測されたことから、ピリジル基がプロトン捕捉部位として作用することが示唆された。

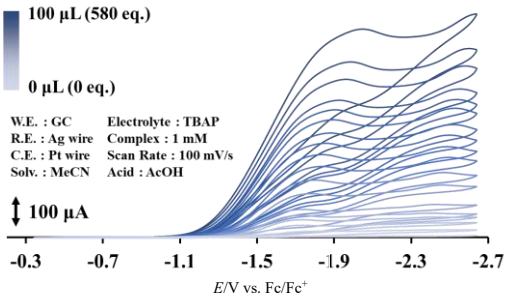


図 1 CVs of complex 1 (1.0 mM) in the presence of 0 - 580 equiv. of AcOH in MeCN containing 0.1 M TBAP.

© The Chemical Society of Japan

銅触媒を用いた不斉共役付加反応による CH3 と CF3 が置換した不斉四級炭素の構築

（東理大院化学）○山本 太陽・山野本 健・遠藤 恆平

Multinuclear Cu-catalyzed enantioselective conjugated addition for the construction of CF_3-substituted quaternary carbon center (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Taiyo Yamamoto, Ken Yamanomoto, Kohei Endo

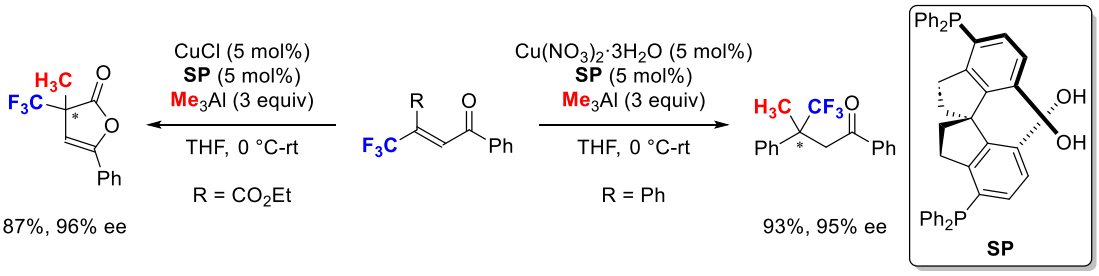
The incorporation of fluorine atoms and/or trifluoromethyl groups into organic molecules has become a common strategy in pharmaceutical science to improve lipophilicity and metabolic tolerance. Nevertheless, the enantioselective construction of a quaternary carbon center bearing a methyl group (CH_3) and a trifluoromethyl group (CF_3) has never been reported. In our previous reports, multinuclear Cu-catalyzed asymmetric conjugate addition of Me_3Al to enones and unsaturated ketoesters were achieved.[1,2] Herein we report the asymmetric conjugate addition of Me_3Al to β-trifluoromethylenones and β-trifluoromethylketoesters in the presence of multinuclear copper catalysts to construct a quaternary carbon center bearing CH_3 and CF_3.

Employing **SP** (5 mol%) as a ligand and $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (5 mol%) for β-trifluoromethylenones or CuCl (5 mol%) for β-trifluoromethylketoesters as a Cu-salt for the reaction with Me_3Al (3 equiv) in THF (0.050 M) at 0 °C-rt afforded the corresponding products in high yields and high enantioselectivity.

Keywords : Multinuclear catalysts; Fluorine; All-carbon quaternary center

フッ素原子やトリフルオロメチル基の導入は，代謝耐性の向上などを目的に医薬品開発の分野で盛んに行われている．しかし，メチル基（CH_3）とトリフルオロメチル基（CF_3）が置換した不斉四級炭素を立体選択的に構築した例はまだない．本研究室では，これまでに多核金属錯体を用いた，エノンおよび不飽和ケトエステルに対する不斉共役付加反応を報告している．[1,2] 本研究では，β-トリフルオロメチルエノンおよびβ-トリフルオロメチルケトエステルに対する Me_3Al の不斉共役付加反応により CH_3 と CF_3 が置換した不斉四級炭素の構築を達成した．

配位子として **SP**（5 mol%），銅塩として，β-トリフルオロメチルエノンに対しては，$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$（5 mol%），β-トリフルオロメチルケトエステルに対しては，CuCl（5 mol%）を用い，THF（0.050 M）溶媒中，0 °C から室温条件で Me_3Al （3 当量）と反応させたところ，目的とする生成物が高収率かつ高立体選択的に得られた．



(1) K. Endo, T. Shibata *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 606-610.
(2) K. Endo, T. Shibata *et al. Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8893-8897.

© The Chemical Society of Japan

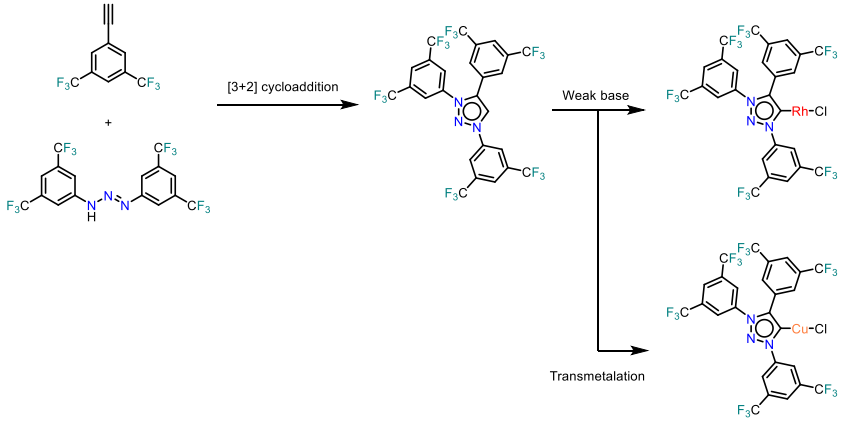
トリフルオロメチル基を導入した新規 NHC 配位子の合成とその金属錯体の活性評価

（中央大学[1]・千葉工業大学[2]）○北田 拓巳[1]・河合 達彦[1]・原口 亮介[2]・福澤 信一[1]
Synthesis of new NHC ligands with trifluoromethyl groups and evaluation of the activity of their metal complexes. ([1]*Chuo University*, [2]*Chiba Institute of Technology*)○Takumi Kitada[1], Tatsuhiko Kawai[1], Ryosuke Haraguchi[2], Shinichi Fukuzawa[1]

N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands are highly catalytically active in transition metal catalytic reactions due to their excellent σ-electron donating ability. Initially, its high activity was thought to be due solely to its strong σ-donating property, but recently π-acceptance has also become important, and electron-deficient NHCs have also been developed. In response, we have designed a 1*H*-1,2,3-triazole-5-ylidene ligand with many trifluoromethyl groups. We first synthesized Cu complexes using this ligand, and allylation of imine was performed to evaluate the activity. To evaluate the coordination ability of carbenes, we synthesized a rhodium-carbonyl complex and calculated the Tolman electronic parameter (TEP). These results reveal the unique properties of NHC ligands with numerous fluorine substituents.
Keywords : N-Heterocyclic Carbene, trifluoromethyl groups, allylation of imine, Mesoionic Carbene

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子は，その優れたσ電子供与性により，遷移金属触媒反応において高い触媒活性をもたらす[1]．当初，その高活性は強いσ供与性のみに起因していると考えられていたが，最近ではπ受容性も重要視され，電子不足のNHCも開発されるようになった[2]．これに対し，我々は多数のトリフルオロメチル基を持つ1*H*-1,2,3-トリアゾール-5-イリデン配位子を設計した．

我々は，まずこの配位子を用いてCu錯体を合成し，活性評価としてイミンのアリル化を行った．また，カルベンの配位能を評価するために，ロジウム-カルボニル錯体を合成し，Tolman電子パラメータ(TEP)を算出した．これらの結果から，多数のフッ素置換基を持つNHC配位子のユニークな性質が明らかになった．



1) Albrecht, M, *et al*. *Chem*. *Rev*. **2018**, *118*, 9493-9586
2) Togni, A, *et al*., *organometallics*, **2015**, *34*, 1384-1395

© The Chemical Society of Japan

水の酸化に対する触媒活性を有するシアノ架橋配位高分子の解重合による可溶化

（阪公大院工[1]・阪公大人工光合成セ[2]・京大高等研究院[3]）○関　優介[1]・中薗　孝志[2]・田部　博康[3]・山田　裕介[1,2]

Solubilization of a Cyano-Bridged Coordination Polymer Exhibiting Catalytic Activity for Water Oxidation by Depolymerization ([1]*Graduate School of Engineering and* [2]*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka Metropolitan University*, [3]*Institute for Advanced Study, Kyoto University*) ○Yusuke Seki,[1] Takashi Nakazono,[2] Hiroyasu Tabe,[3] Yusuke Yamada[1,2]

The cyano-bridged coordination polymer of $K_n\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}_n$ ((K)**Co-Fe**) has been reported to exhibit high catalytic activity for water oxidation. The cation exchange of (K)**Co-Fe** with Me_4N^+ provides water-soluble complex, (Me$_4$N)**Co-Fe,** without losing the catalytic activity. We report herein that (Me$_4$N)**Co-Fe** is an anionic-polynuclear metal complex formed by the depolymerization of $\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}_n^{n-}$ as evidenced by powder X-ray diffraction (PXRD) and electrospray ionization mass spectra (ESI$^-$-MS) measurements. PXRD indicated that the crystal system of (Me$_4$N)**Co-Fe** is tetragonal (*a*, *b* = 16.30 Å, *c* = 11.58 Å), which are larger than that of (K)**Co-Fe** (cubic, *a* = 10.13 Å). The extended lattice of (Me$_4$N)**Co-Fe** results from the larger size of Me_4N^+, which hardly penetrates into the micropores (ca. 5 Å) of (K)**Co-Fe**. ESI$^-$-MS suggested that (Me$_4$N)**Co-Fe** is an anionic polynuclear metal complex, $\{Co_4[Fe(CN)_6]_3\}^{4-}$, formed by the depolymerization.

Keywords :　Prussian Blue Analogue; Oxygen Evolution; *Cobalt*, *Heptanuclear*

高い設計性を備えた固体触媒として利用されるシアノ架橋配位高分子である $K_n\{Co^{II}_{1.5}[Fe^{II}(CN)_6]\}_n$ ((K)**Co-Fe**) は、水の酸化反応に高い活性を示す[1)]。これまでに、(K)**Co-Fe** に含まれる K^+を Me_4N^+に交換すると、その活性を維持しつつ水に可溶化できることを見出している。本研究では、粉末 X 線回折測定 (PXRD)、質量分析 (ESI$^-$-MS) を用いることで、カチオン交換により生成した化学種は解重合によって生成したアニオン性の多核金属錯体であることを明らかにした。

PXRD から(Me$_4$N)**Co-Fe** 微結晶の結晶系は、正方晶で、その格子定数は *a*, *b* = 16.30 Å, *c* = 11.58 Å であることが示された。(K)**Co-Fe** は *a* = 10.13 Å の立方晶系であることから、格子定数が大きくなっていることがわかる。これは、K^+より大きな Me_4N^+ が (K)**Co-Fe** のミクロ孔 (ca. 5 Å) 内に侵入することができなかったためと考えられる。次に、水―アセトニトリル混合溶媒中 (1:39 (v/v)) での ESI$^-$-MS 測定をしたところ、$\{Co_4[Fe(CN)_6]_3\}^{4-}$のフラグメントを含むアニオン由来のピークが複数観測されたことから、(Me$_4$N)**Co-Fe** は 4 つの Co と 3 つの Fe を含む 7 核のアニオン性多核金属錯体であることが示された。

1) S. Pintado, S. Goberna-Ferrón, E. C. Escudero-Adán, J. R. Galán-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 13270.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:45 F1233(12号館 [3階] 1233)

[F1233-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：吉田 健文、中林 耕二

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1233-1vn-01]
一次元鎖状希土類錯体の構成成分として設計された新規架橋性基底三重項ビラジカル配位子の開発と単鎖磁石への応用

○芳賀 凪斗[1]、呂 良成[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1233-1vn-02]
2-Benzimidazolinoneで架橋された2核ランタニド錯体の結晶構造および物性の調査

○松永 大豪[1]、金友 拓哉[1]、松橋 千尋[2]、榎本 真哉[1] (1. 東京理科大学、2. 電気通信大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1233-1vn-03]
ジスプロシウム(III)メタロセン錯体において置換基効果が磁気緩和障壁に与える影響に関する理論研究

○益田 晃希[1]、井上 廉[2]、高 海斗[2]、岸 亮平[1,3,4,5]、北河 康隆[1,3,4,5,6] (1. 阪大院基礎工、2. 阪大基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 阪大SRN)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1233-1vn-04]
ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の磁気異方性に対する密度汎関数理論法の汎関数依存性に関する理論研究

○井上 廉[1]、高 海斗[1]、益田 晃希[2]、北河 康隆[2,3,4,5,6]、岸 亮平[2,3,4,5] (1. 阪大基礎工、2. 阪大院基礎工、3. 阪大QIQB、4. 阪大RCSEC、5. 阪大ICS、6. 阪大SRN)

英語
16:35 ~ 16:45
[F1233-1vn-05]
ジスプロシウムイオンとペンタシアノニトロシル鉄酸イオンを用いた単分子磁石の光応答性

○大野 達也[1]、中林 耕二[1]、中村 一輝[1]、Kunal Kumar[1]、Junhao Wang[2]、大越 慎一[1] (1. 東京大学、2. 筑波大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

一元鎖状希土類錯体の構成成分として設計された新規架橋性基底三重項ビラジカル配位子の開発と単鎖磁石への応用

（電通大[1]）○芳賀　凪斗[1]・呂　良成[1]・石田　尚行[1]
Preparation of novel bridgeable ground triplet biradicals designed for liner-chain rare-earth complexes and their application to single-chain magnets ([1]*University of Electro-Communication*) ○Nagito Haga,[1] Ryosei Ro,[1] Takayuki Ishida,[1]

A single-molecule (-chain) magnet works as a magnetic domain, so that they could be applied to high-density information storage media. We designed bridgeable ground triplet biradical species for a paramagnetic counterpart in the 2p-4f heterospin magnetic materials. New 1,3-phenylene bis(nitroxides) having 10-phenyl-9-anthryl or acetyl ethylene glycol acetal at the 5-position were synthesized and characterized. Their complexation reactions toward one-dimensional 2p-4f magnetic chains are now attempted to develop novel magnets.
Keywords : Magnetic Properties, Organic Radical, Rare-Earth Metal

単分子・単鎖磁石は、従来のバルク磁石と異なりナノサイズでも磁区として機能するため、高密度磁気記録デバイスなどへの応用が期待されている。先行研究では 1,3-フェニレンビスニトロキシドのベンゼン環上 5 位に *tert*-ブチル基を導入した基底三重項ビラジカル (tBuPBN; 図 1、左) を架橋配位子に用いた鎖状希土類金属錯体が研究され [1]、その Tb 錯体は単鎖磁石性能を示した。本研究では鎖内外のパッキング様式などを変えるためさまざまな安定化置換基をベンゼン環上 5 位に導入し、無限一次元鎖希土類金属錯体の合成および磁気解析を行う。

今回、新規なビスニトロキシドとして 5 位に 10-フェニル-9-アントリルとアセチルエチレングリコールアセタールを有する誘導体 (それぞれ PAPBN と AAPBN) を開発した。ラジカルの分子構造は結晶構造解析により明らかにした。ラジカル配位子を用いた鎖状希土類金属錯体の合成については、PAPBN を用いた錯体は錯形成の過程で 1,3-フェニレンがキノイド化してしまい、ラジカルが失活したことが結晶構造解析および磁気測定から示唆された（図 1、右）。1,3-フェニレンとアントリル基がほぼ直交しており、立体保護効果が低いたためであると考えられる。錯形成の反応条件を穏やかにすることが必要である。AAPBN を用いた希土類錯体は現在合成中である.

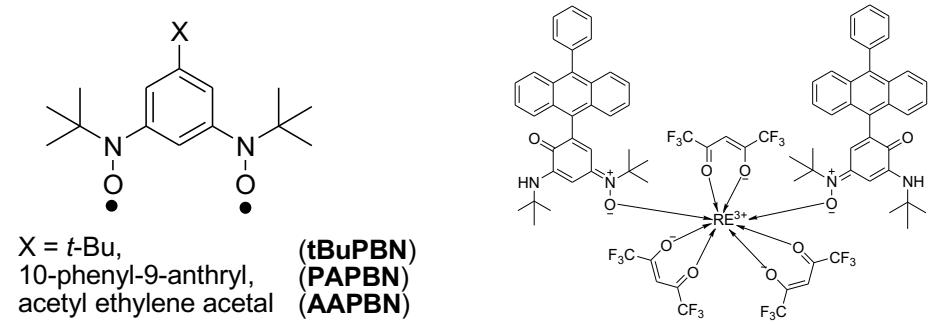


図 1: 新規ラジカル配位子（左）と、キノイド化 PAPBN 配位子を有する希土類錯体（右）

1) S. Ito et al. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10619.

© The Chemical Society of Japan

2-Benzimidazolinone で架橋された 2 核ランタノイド錯体の結晶構造および物性の調査

（東理大院理[1]・電通大[2]）松永 大豪[1]・金友 拓哉[1]・松橋 千尋[2]・榎本 真哉[1]
Crystal Structures and Physical Properties for Dinuclear Lanthanoid Complexes bridged by 2-Benzimidazolinone ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Coordinated Center for UEC Research Facilities, The University of Electro-Communications*) ○Daigo Matsunaga,[1] Takuya Kanetomo,[1] Chihiro Matsuhashi[2] Masaya Enomoto[1]

Lanthanide (Ln) ions exhibit a large magnetic anisotropy and momentum, owing to the inner magnetic orbitals, resulting in the development of the attractive magnetic and photoluminescent materials. In this study, novel dinuclear Ln complexes, [{Ln(hfac)$_3$}$_2$(μ-L)$_3$] (**Ln-L**; Ln = Ce, Eu, Gd and Tb, hfac = hexafluoroacetylacetonate and L = 2-benzimidazolinone) were prepared. Compounds **Ln-L** crystallized in an orthorhombic *Aea*2 space group and had two Ln(hfac)$_3$ units bridged by three O atoms of the L molecules. The Tb and Eu analogues exhibited the photoluminescence (PL) properties. Compound **Gd-L** exhibited a negligible antiferromagnetic coupling between two Gd sites, indicating that the Ln sites are magnetically isolated. Compound **Ce-L** showed the slow relaxation of magnetization under H_{dc} = 1.5 kOe, indicating the SMM bahevior. We will report on the magnetic and PL properties for **Ln-L**.
Keywords : Lanthanide complex; Magnetic properties; Luminescence

希土類元素 (Ln) は内殻の磁性軌道により、強い磁気異方性や大きな磁気モーメントを示す。これは単一分子での遅い磁気緩和を示す単分子磁石などの磁性材料へ応用される。また、一部 Ln イオンは f 軌道間の遷移による線幅の狭い発光特性を示す。本研究では、2-benzimidazolinone (L) を配位子に持つ 2 核 Ln 錯体 [{Ln^{III}(hfac)$_3$}$_2$(μ-L)$_3$] (**Ln-L**; Ln = Ce, Eu, Gd, Tb)を合成した。得られた錯体の単結晶 X 線構造解析より、いずれも空間群 *Aea*2 を示し、2 つの Ln(hfac)$_3$ ユニットを 3 つの配位子 L の O 原子が架橋した分子構造であった (Fig. 1)。化合物 **Eu-L** と **Tb-L** は固体状態でそれぞれ赤色と緑色の発光を示した。化合物 **Gd-L** の磁気測定より、O 架橋を介した 2 つの Gd イオン間の相互作用が小さいことがわかった (J = −6.4(12)×10^{-3} K)。これは 2 つの Ln イオンが錯体内において磁気的に孤立していることを示唆する。化合物 **Ce-L** は直流磁場下 (1.5 kOe) の交流磁化率測定より、遅い磁気緩和に基づく磁気挙動を示した。本発表では、2 核錯体 **Ln-L** の蛍光および磁気特性について報告する。

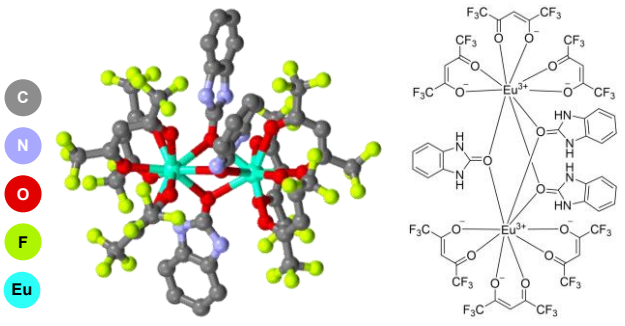


Fig. 1. The molecular structure of **Eu-L**.

© The Chemical Society of Japan

ジスプロシウム(III)メタロセン錯体において置換基効果が磁気緩和障壁に与える影響に関する理論研究

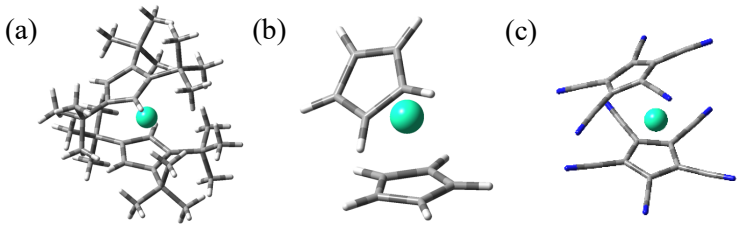
(阪大院基礎工[1]・阪大基礎工[2]・阪大 QIQB[3]・阪大 RCSEC[4]・阪大 ICS[5]・阪大 SRN[6])
○益田 晃希[1]・井上 廉[2]・高 海斗[2]・岸 亮平[1,3,4,5]・北河 康隆[1,3,4,5,6]

Theoretical study on the influence of substituent effects on the magnetic relaxation barrier in dysprosium(III) metallocene complex ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [2]*Faculty of Engineering Science, Osaka University,* [3]*QIQB, Osaka University,* [4]*RCSEC, Osaka University,* [5]*ICS-OTRI, Osaka University,* [6]*SRN-OTRI, Osaka University*) ○ Koki Masuda[1], Ren Inoue[2], Kaito Taka[2], Ryohei Kishi[1,3,4,5], Yasutaka Kitagawa[1,3,4,5,6]

Single-molecule magnets (SMMs) based on lanthanides have been actively investigated for spintronics applications. Dysprosium(III) metallocene complexes have been reported to have high magnetic properties. Their properties can be evaluated by the magnetic relaxation barrier. It has been reported that the introduction of substituents induces changes in molecular structure and the magnetic relaxation barrier in dysprosium(III) metallocene complexes. In this study, the change in the magnetic relaxation barrier by the introduction of substituents are examined using quantum chemical calculations on dysprosium(III) metallocene model complex. It is clarified that the Dy-Cp distance and the Cp-Dy-Cp angle are changed by the introduction of substituents. In the presentation, the theoretical analysis of the magnetic relaxation barrier and the relationship between magnetic properties and molecular structure will be discussed.

Keywords : Single-molecule magnets, Dysprosium metallocene complexes, Magnetic relaxation barrier, Spintronics, Quantum chemical calculation

スピントロニクスへの応用を目指して、ランタノド錯体を用いた単分子磁石が盛んに研究されている。ジスプロシウム(III)メタロセン錯体が高い磁気特性をもつことが報告された。[1] その特性は磁気緩和障壁により評価できる。先行研究では、配位子に置換基を導入することで、ジスプロシウム(III)メタロセン錯体の構造が変化し、磁気緩和障壁が変化することが報告されている。[2] 本研究では、ジスプロシウム(III)メタロセン錯体のモデル構造を用いて、置換基導入に伴う構造変化や磁気緩和障壁の変化を量子化学計算により調べた。置換基を導入した場合、中心金属 Dy と配位子 Cp の面間距離や、配位子 Cp−中心金属 Dy−配位子 Cp のなす角度が変化することが明らかとなった。当日は CASSCF による磁気緩和障壁の理論解析結果や、磁気特性と分子構造の関係を議論する。



Molecular structure of Ref1 (a) and this work (b, c)
Color code: Green) dysprosium, Gray) Carbon, White) Hydrogen, Blue) Nitrogen

1) Goodwin, C., Ortu, F., Reta, D. *et al*. *Nature*. **2017**, 548, 439–442
2) Daniel Reta. *et al*. *J. Am. Chem. Soc*. **2021**, 143, 15, 5943–5950

© The Chemical Society of Japan

密度汎関数理論法を用いたジスプロシウム(III)メタロセンの磁気異方性の汎関数依存性に関する理論研究

（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]・阪大 QIQB[3]・阪大 RCSEC[4]・阪大 ICS[5]・阪大 SRN[6]）
○井上廉[1]・高海斗[1]・益田晃希[2]・岸亮平[2,3,4,5]・北河康隆[2,3,4,5,6]

Theoretical study on the functional dependence of magnetic anisotropy of dysprosium(III) metallocene using density functional theory method ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ([1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University,*[2] *Graduate School of Engineering Science, Osaka University,* [3]*QIQB, Osaka University* [4]*RCSEC, Osaka University,* [5]*ICS Osaka University,* [6]*SRN, Osaka University)* ○Ren Inoue,[1] Kaito Taka,[1] Koki Masuda,[2] Masahiro Tsuda,[2] Ryohei Kishi,[2,3,4,5] Yasutaka Kitagawa,[2,3,4,5,6]

Single-molecule magnets (SMMs) based on lanthanide complexes have been actively investigated for application to high-density recording media. The properties of single-molecule magnets can be evaluated by the magnetic anisotropy parameter (D), which originates from the electronic state of the complex. For a couple of decades, on the other hand, it has been well knowns that computational results such as electronic states, energies, as well as simulated properties are strongly affected by the functional of the density functional theory (DFT) method. In this study, therefore, we examine the effect of the DFT functional on the calcilated magnetic anisotropy parameter (D) on the dysprosium(III) metallocene complex.

Keywords : single-molecule magnets, dysprosium metallocene, quantum chemical calculation, density functional theory, magnetic anisotropy

高密度記録媒体への応用を目指して、ランタノイド錯体を用いた単分子磁石(SMMs)が盛んに研究されている。単分子磁石特性は、錯体の電子状態に起因する磁気異方性パラメータ（D）により評価できる。他方、約 20 年ほど前より、密度汎関数理論(DFT)法により計算される電子状態、エネルギーそして分子特性などが、汎関数に依存することがよく知られている [1]。そこで本研究では、ジスプロシウム（III）メタロセン(Fig.1)を対象に、DFT 法の汎関数が磁気異方性パラメータ（D）に与える影響を議論した [2]。

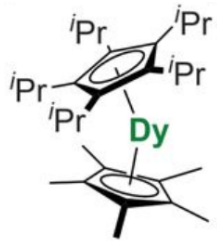


Fig.1 ジスプロシウム（III）メタロセンの構造

1. F Zhou, V Ozoliņš, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125127.
2. F.-S. Guo *et al*., *Science* **2018**, *362*, 6421.

© The Chemical Society of Japan

Photo-responsivity of the single-molecule magnet based on Dysprosium(III) ion and Pentacyanonitrosylferrate(II)

([1]*The University of Tokyo*, [2]*University of Tsukuba*) ○Tatsuya Ono,[1] Koji Nakabayashi,[1] Kazuki Nakamura,[1] Kunal Kumar,[1] Junhao Wang[2], Shin-ichi Ohkoshi.[1]

Keywords: Single-molecule magnet, Photoresponsivity, Pentacyanonitrosylferrate, Dysprosium.

Single-molecule magnets (SMMs), which show slow magnetic relaxation originating from large magnetic anisotropy of spin in the single molecule, have emerged as an attracting research field. Spin relaxation behavior appearing in the single molecule is a good target to develop information storge and spintronic devices.[1] For broader application of SMMs, switching of SMM property triggered by photo irradiation or electric field is of great interest. In this regard, pentacyanonitrosylferrate(II), $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$, is a fascinating building block since it exhibits photo-reversible isomerization of nitrosyl ligand, Fe−N=O, to isonitrosyl ligand Fe−O=N.[2] We aimed at the synthesis of photoswitchable SMM by incorporating photo-responsive $[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ to Dy^{III} complex, which is widely applied to SMM due to large magnetic anisotropy, and herein we report $[Dy(2\text{-pyridone})_4(H_2O)_2(NO_3)][Fe(CN)_5NO]\cdot H_2O$ (**DyFe**), displaying SMM behavior and photo-responsivity.

DyFe was prepared by mixing two aqueous solutions, that is, one contained $Dy(NO_3)_3$ and 2-pyridone, and the other had $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$. **DyFe** crystallized in a monoclinic $P2_1/c$ space group (Figure 1a). The alternate current magnetic measurements revealed that **DyFe** is a SMM, which showed slow magnetic relaxation in zero direct magnetic current magnetic field up to 7 K (Figure 1b). Photoresponsivity of **DyFe** was investigated through IR measurements. After **DyFe** was irradiated to by 532 nm-light for seven hours, the absorption peak of nitrosyl ligand (Fe−N=O) stretching decreased, meanwhile a new absorption peak appeared at 1796 cm^{-1}, which is assigned to isonitrosyl ligand (Fe−O=N) (Figure 1c). Subsequent irradiation of 804 nm-light extinguished the new absorption peak and strengthen the absorption of nitrosyl ligand to the initial states, showing this isomerization is photo-reversible.

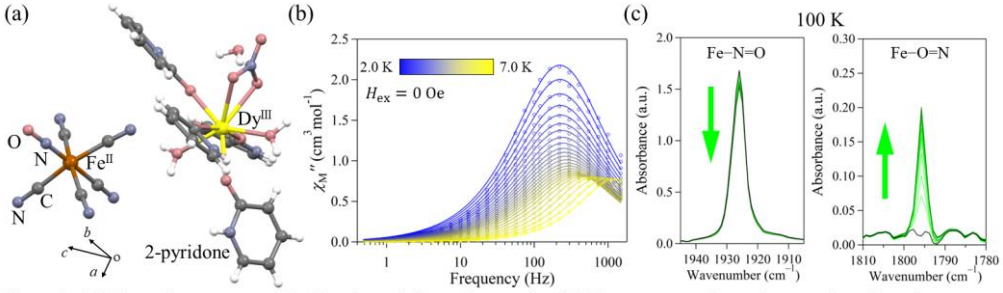


Figure1 (a) Crystal structure of **DyFe** viewed from the *a* axis. (b) Temperature dependence of χ_M'' against frequency plot. (c) Absorbance changes by 97 mW/cm^2 of 532-nm-light irradiation for 7 h.

1) J. Wang, S. Chorazy, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 473.
2) M. Komine, K. Imoto, A. Namai, M. Yoshikiyo, and S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 2097.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 09. 錯体化学・有機金属化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:35 F1234(12号館 [3階] 1234)

[F1234-1vn] 09. 錯体化学・有機金属化学

座長：周 泓遥、澤田 知久

日本語
15:55 ~ 16:05
[F1234-1vn-01]
スマネン誘導体から成るかご型錯体の合成と性質
○窪田 信司[1]、燒山 佑美[1,2]、櫻井 英博[1,2] (1. 大阪大学、2. 大阪大学ICS-OTRI)

日本語
16:05 ~ 16:15
[F1234-1vn-02]
ビス(ベンゾイミダゾール)配位亜鉛ジクロリド錯体の結晶内に包摂された*N*,*N*-ジメチルホルムアミドの他の有機分子への交換反応
○石井 萌々[1]、岡崎 雅明[2]、太田 俊[2] (1. 弘前大理工、2. 弘前大院理工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[F1234-1vn-03]
芳香環カプセルによるパーフルオロ化合物の選択的内包
○加井 うらら[1]、角田 瑠輝[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

日本語
16:25 ~ 16:35
[F1234-1vn-04]
扁球状芳香環カプセル：単糖類の選択的内包とらせん制御
○岸田 夏月[1]、吉沢 道人[1] (1. 東工大・化生研)

© 2024 公益社団法人日本化学会

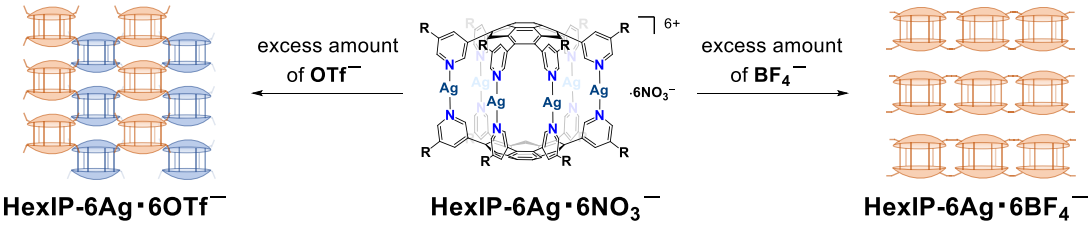
スマネン誘導体から成るかご型錯体の合成と性質

（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○窪田 信司[1]・燒山 佑美[1,2]・櫻井 英博[1,2]
Synthesis and Properties of Sumanene-based Cage Complex ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI, Osaka University*) ○ Shinji Kubota,[1] Yumi Yakiyama,[1,2] Hidehiro Sakurai[1,2]

The “curved-π space”, composed of curved-π aromatics is expected to afford unique electronic systems. To construct the “curved-π space”, we previously reported porous coordination networks using hexapyridylsumanene with Zn^{2+} and Cd^{2+}.[1)] Recently, we also achieved the synthesis of a cage-like complex composed of the sumanene ligand and linear bidentate metal ions.[2)] In this study, we present two types of crystal structures of another hexapyridylsumanene **HexIP**-based cage-like complex **HexIP-6Ag^{6+}** with OTf^- and BF_4^-. When OTf^- was used as the counter-anion, the cage-like complexes exhibited an alternating arrangement in the packing structure. In contrast, with BF_4^-, the cage-like complexes formed a layered pattern, creating a two-dimensional sheet arranged in a triangular lattice pattern.
Keywords : Sumanene; Curved-π conjugated molecule; Self-assembly; Cage complex; Silver complex

曲面分子から成る空間は、C_{60} などの球状分子の選択的包摂を介した特異な電子システムの場として有用である。我々はこれまでに、曲面π共役分子スマネンが構築する「π曲面空間」の構築とその機能の解明を目指して、ピリジン 6 置換スマネンと Zn^{2+}や Cd^{2+}から成る細孔性ネットワーク錯体や[1)]、最近では直線形二配位金属イオンを用いたかご状錯体の合成を達成してきた[2)]。本発表では、ピリジン 6 置換スマネンの一つである **HexIP** を配位子として、Ag^+との錯形成により得られるかご状錯体 **HexIP-6Ag^{6+}**について、対アニオンの異なる 2 種類の結晶構造について報告する。

硝酸イオンを対アニオンとする **HexIP-6Ag・6NO_3^-**に対して、過剰量の NaOTf と NH_4BF_4 を作用させることで、**HexIP-6Ag・6OTf^-**と **HexIP-6Ag・6BF_4^-**をそれぞれ六角形状の単結晶として得た。OTf^-を対アニオンとする場合は、かご型錯体が互い違いに配列していた一方、BF_4^-体では三角格子状に配列したかご型錯体から成る二次元構造からなる層状構造を構築していた。



1) Y. Yakiyama, T. Hasegawa, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18099.
2) 窪田信司、燒山佑美、櫻井英博、第 103 回日本化学会春季年会

© The Chemical Society of Japan

ビス(ベンゾイミダゾール)配位亜鉛ジクロリド錯体の結晶内に包摂された *N,N*-ジメチルホルムアミドの他の有機分子への交換反応

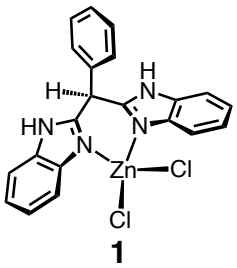
(弘前大理工[1]・弘前大院理工[2]) ○石井 萌々[1]・岡崎 雅明[2]・太田 俊[2]

Replacement Reactions of *N,N*-Dimethylformamide by Other Organic Molecules within the Crystal of a Bis(benzimidazole)-coordinated Zinc Dichlorido Complex ([1]*Faculty of Science and Technology, Hirosaki University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Momo Ishii,[1] Masaaki Okazaki,[2] Shun Ohta[2]

This study examined the guest exchange reactions of the *N,N*-dimethylformamide (DMF)-solvated crystals of bis(benzimidazole)-coordinated zinc dichlorido complex **1** (**1**·(DMF)$_3$). When **1**·(DMF)$_3$ was exposed to ethanol (EtOH) or acetone vapor, the exchange of DMF with EtOH or acetone proceeded via single-crystal-to-single-crystal transformation processes. The results of guest exchange experiments with other organic vapors will also be reported.

Keywords : Zinc Complex, Guest Exchange, Single-crystal-to-single-crystal Transformation, Hydrogen Bond, Single Crystal X-ray Structure Analysis

蒸気への曝露や液体への浸漬により、多孔性分子結晶中のゲストを別の分子へ置き換える手法をゲスト交換と呼ぶ [1)]。例えば、高沸点のゲストから低沸点のものへの交換により、穏和な条件での多孔性結晶の活性化が可能となる。我々は最近、Fig. 1 に示す錯体 **1** が、多孔性結晶を与えることを明らかにした [2)]。しかし、錯体 **1** は高沸点の *N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）やジメチルスルホキシドにしか溶けないため、錯体 **1** を基盤とする多孔性結晶の活性化は達成できていなかった。本研究では、この解決に向けた第一歩として、DMF を含む錯体 **1** の結晶 **1**·(DMF)$_3$（Fig. 2）のゲスト交換を検討した。



1

Fig. 1 Structure of complex **1**.

1·(DMF)$_3$ を作製し、単結晶 X 線結晶構造解析を行なった結果、錯体あたり 3 分子存在する DMF の内 2 つが、錯体 **1** のベンゾイミダゾール系二座配位子の NH 部位との間で N–H···O 水素結合を形成していることが分かった。**1**·(DMF)$_3$ をエタノール（EtOH）またはアセトンの蒸気にさらしたところ、単結晶性を維持したままゲスト交換が進行し、結晶 **1**·(EtOH)$_2$ または **1**·(acetone)がそれぞれ得られた (Fig. 2)。骨格に水素結合で保持されたゲストの交換が、蒸気にさらすだけで容易に進行したことは興味深い。他の有機分子とのゲスト交換の検討結果も報告する。

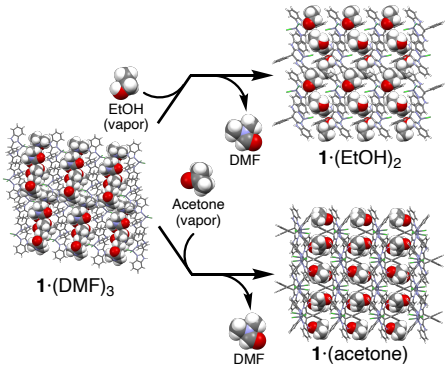


Fig. 2 Guest exchanges from **1**·(DMF)$_3$ to **1**·(EtOH)$_2$ or **1**·(acetone).

1) Raymond, K. N. *et al*. *Chem*. *Soc*. *Rev*. **2007**, *36*, 161–171. 2) Ohta, S. *et al*. *Inorg*. *Chem*. **2022**, *61*, 19890–19898.

© The Chemical Society of Japan

芳香環カプセルによるパーフルオロ化合物の選択的内包

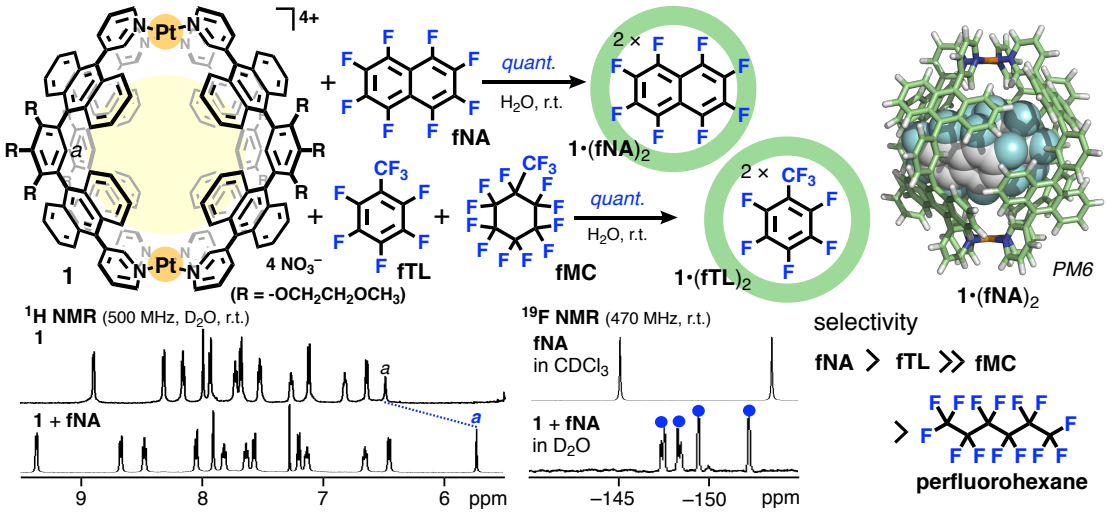
（東工大 化生研）○加井うらら・角田瑠輝・吉沢道人

Selective Encapsulation of Perfluoro Compounds by a Polyaromatic Capsule (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Urara Kai, Ryuki Sumida, Michito Yoshizawa

Whereas perfluoro compounds have attracted attention, their intermolecular interactions remain unclear. Here we report the efficient encapsulation of various perfluoro compounds by a polyaromatic capsule, bearing a spherical nano-cavity surrounded by anthracene panels, in water. For example, two molecules of perfluoronaphthalene are encapsulated at room temperature, while only one molecule of perfluoromethylcyclohexane is encapsulated at elevated temperature. Competition experiments show the selective binding of perfluoro aromatics over perfluoro aliphatics by the capsule, owing to intermolecular electrostatic repulsion.
Keywords: Polyaromatic capsule, Perfluoro aromatics, Perfluoro Aliphatics, Nano-cavity, Electrostatic repulsion

パーフルオロ化合物は炭化水素化合物に無い特異な性質を示すことから注目されているが、その分子間相互作用については未解明なことが多い。そこで、孤立した分子空間内にパーフルオロ化合物を取り込むことで、分子間相互作用の解明を目指した。今回、アントラセン環に囲まれた孤立ナノ空間を持つ芳香環カプセル **1**（*JACS* 2011, *133*, 11441）を用いて、水中で様々なパーフルオロ化合物の内包およびその選択性を明らかにしたので報告する。

水中・室温でカプセル **1** とオクタフルオロナフタレン(**fNA**)を混合したところ、^{1}H, ^{19}F NMR と ESI-TOF MS から定量的な 2 分子内包体 **1**・(**fNA**)$_2$ の生成が確認された（下図上、左下）。一方、脂肪族のパーフルオロメチルシクロヘキサン(**fMC**)は加熱条件で 1 分子内包体のみを与えた。オクタフルオロトルエン(**fTL**)と **fNA** の競争実験では、**fNA** が選択的に内包された。また、**fTL** と **fMC** では分子間の静電反発に起因して、芳香族の **fTL** が優先的に内包された（下図中央）。以上のような競争実験より、カプセル **1** のパーフルオロ化合物に対する選択性を明らかにした（下図右下）。



© The Chemical Society of Japan

扁球状芳香環カプセル：単糖類の選択的内包とらせん制御

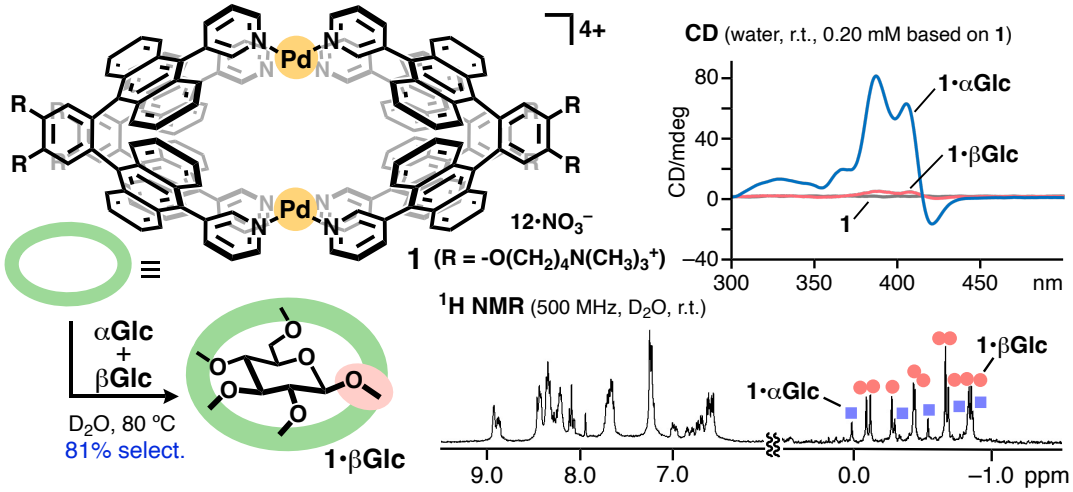
（東工大 化生研）○岸田夏月・吉沢道人

A Spheroidal Polyaromatic Capsule: Selective Binding of Saccharides and Helicity Control (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Natsuki Kishida, Michito Yoshizawa

A polyaromatic capsule with a spheroidal cavity selectively encapsulates one molecule of aromatic molecules through multiple CH-π interactions. Here we report the stereoselective uptake of monosaccharide derivatives by an analogous water-soluble capsule in water. From a mixture of pentamethylated α/β-D-glucoses, one molecule of the β-isomer was encapsulated by the capsule in water (> 80% selectivity). Similarly, the capsule preferentially bound the β-D-glucose over β-D-galactose derivative. These results indicate that the capsule selectively recognizes the equatorial configuration of the substituents on monosaccharides. Interestingly, the CD spectrum of a host-guest complex composed of α-D-glucose and the capsule showed the intense Cotton effect attributed to the helical host framework.
Keywords: Polyaromatic capsule, Spheroidal cavity, Encapsulation, Monosaccharide, Helicity control

扁球状の芳香環カプセルは、CH-π相互作用の数に依存して、1分子の芳香族化合物を選択的に内包する（*Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202075）。今回、イオン性側鎖を導入した水溶性の芳香環カプセル **1**（図左上）が水中で、多点の CH-π相互作用により1分子の単糖誘導体を立体選択的に内包することを明らかにした。

カプセル **1** と、ペンタメチル化したα-D-グルコース（**αGlc**）およびβ-D-グルコース（**βGlc**）を水中で加熱攪拌すると、1:1 内包体 **1**・**βGlc** が 80%以上の選択性で得られることを ^{1}H NMR 測定で明らかにした（図下）。同様に、**βGlc** とペンタメチル化β-D-ガラクトースの混合物から、**1**・**βGlc** が約 90%の選択性で生成し、**1** が糖骨格のエクトリアル置換基を選択的に識別することが明らかになった。さらに、**1**・**αGlc** は CD スペクトルにおいてカプセル骨格に由来する強いコットン効果を示した。その強度は **1**・**βGlc** の 20 倍以上であった（図右上）。嵩高い **αGlc** の内包により、**1** のらせんキラリティーが誘起されたためと考えられる。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-1am] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：久保田 浩司、武藤 慶

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1111-1am-01]
パラジウム触媒によるトリフルオロアセチルシランを用いたアルケンへのシロキシシクロプロパン化反応およびアレンへのシリルアシル化反応
○秋田 侑紀[1]、稲垣 徹哉[1]、鳶巣 守[1,2] (1. 阪大院工、2. ICS-OTRI)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1111-1am-02]
メカノケミストリーによる第一級アミンを用いた固体C–Nクロスカップリング反応
○髙橋 真大[1]、久保田 浩司[1,2]、伊藤 肇[1,2] (1. 北海道大学大学院工学研究院、2. 北海道大学化学反応創成研究拠点)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1111-1am-03]
ジシリル共役トリエンの合成及び位置選択的檜山クロスカップリング/プロト脱シリル化への展開
○坂元 風舞[1]、清田 小織[1]、平野 雅文[1] (1. 東農工大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1111-1am-04]
炭化水素系陽イオン交換膜を用いたパラジウム触媒によるアルコール誘導体の電解アセトキシ化反応
○小川 大輔[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1111-1am-05]
パラジウム触媒を用いたアリールイソキノリン*N*-オキシド誘導体の電解ヨウ素化反応の開発
○周 航[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

9:50 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1111-1am-06]
Pd触媒によるo-キノジメタン生成法の開発と多環式化合物の合成
○稲垣 和也[1]、武藤 慶[1]、山口 潤一郎[1] (1. 早稲田大学)

日本語
10:20 ~ 10:30

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1111-1am-07]
リンと炭素を配位部位とする7員環シクロメタレート錯体の合成とその応用

○石井 美帆[1]、小林 雄飛[1]、眞田 暁彦[1]、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1111-1am-08]
ヘテロ芳香族化合物の位置選択的直接官能基化反応の開発

○中村 竜之介[1]、渡辺 順子[2]、近藤 健[1]、渡邊 康平[2]、稲井 誠[1]、村田 茂穂[2]、小林 慶行[3]、滝田 良[1] (1. 静岡県立大学、2. 東京大学、3. キュライオ)

日本語
10:40 ~ 10:50
[E1111-1am-09]
パラジウム触媒による1,3-ジエンとジシランを用いた*anti*-Markovnikovヒドロアミド化およびアミドシリル化反応

○形山 暢紀[1]、山口 大輝[1]、Tsz Chun Chan[1]、田原 一輝[1]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1111-1am-10]
（アミノジシラニル）ボランをジシレン合成等価体として用いる1,3-ジエンとジシレンのパラジウム触媒 [4+2] 環化付加反応

○李 嘉瑩[1]、大村 智通[2]、杉野目 道紀[1] (1. 京都大学、2. 京都工芸繊維大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1111-1am-11]
パラジウム触媒を用いたアリルベンゼン類の遠隔ジボリル化反応

○菅野 翔太[1]、垣内 史敏[1]、河内 卓彌[1] (1. 慶大理工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1111-1am-12]
パラジウム触媒を用いたチェーンウォーキングを経るジエンの還元的環化反応

○田村 誠[1]、垣内 史敏[1]、河内 卓彌[1] (1. 慶大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

パラジウム触媒によるトリフルオロアセチルシランを用いたアルケンへのシロキシシクロプロパン化反応およびアレンへのシリルアシル化反応

（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○秋田 侑紀[1]・稲垣 徹也[1]・鳶巣 守[1,2]

Palladium-Catalyzed Siloxycyclopropanation of Alkenes and Silylacylation of Allenes Using Trifluoroacetylsilane

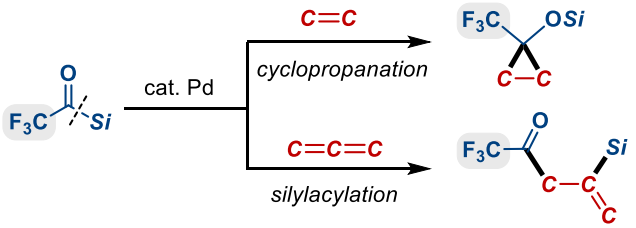
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives (ICS-OTRI), Osaka University*) ○Yuki Akita,[1] Tetsuya Inagaki,[1] Mamoru Tobisu[1,2]

The introduction of a trifluoromethyl group into an organic molecule dramatically improves the bioactivity or metabolic stability of pharmaceuticals and agrochemicals. Therefore, the synthesis of molecules bearing a trifluoromethyl group will find numerous applications.[1] Recently, the visible-light-induced cyclopropanation of alkenes or alkynes with trifluoroacetylsilanes was reported.[2] On the other hand, we reported on a palladium-catalyzed addition of acylsilanes to alkenes[3] or allenes.[4] In this study, we report that a palladium-catalyzed protocol can also be used for trifluoroacetylsilanes.

Keywords : Palladium Catalyst; Acylsilane; Trifluoromethyl group; Cyclopropanation; Silylacylation

有機分子にトリフルオロメチル基を導入することで、医薬品や農薬の生理活性や代謝安定性が劇的に向上することが知られている。そのため、トリフルオロメチル基を持つ分子骨格の合成は多くの応用が期待されている[1)]。

最近、光照射下でのトリフルオロアセチルシランのアルケンおよびアルキンへのシクロプロパン化反応が報告されている[2)]。一方、当研究室では、パラジウム触媒存在下でベンゾイルシランのアルケンへのシクロプロパン化反応[3)]とアレンへのシリルアシル化反応[4)]を報告した。今回、トリフルオロアセチルシランを用いた場合にも同様のシクロプロパン化反応およびシリルアシル化反応が進行することを見出した。



1) Wang, J.; Sanchez–Rosello, M.; Acena, J. L.; del Pozo, C.; Sorochinsky, A. E.; Fustero, S.; Soloshonok, V. A.; Liu, H. *Chem. Rev*. **2014**, *114*, 2432– 2506.
2) a) Zhou, G.; Shen, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115334. b) Zhang, Y.; Zhou, G.; Gong, X.; Guo, Z.; Qi, X.; Shen, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202175.
3) Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1099–1105.
4) Inagaki, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202387.

© The Chemical Society of Japan

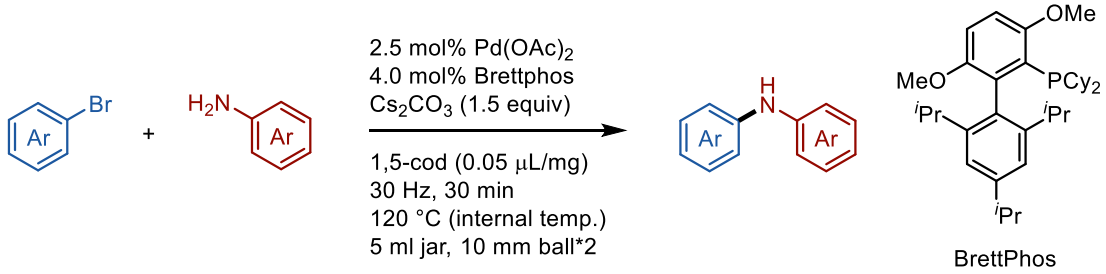
メカノケミストリーによる第一級アミンを用いた固体 C-N クロスカップリング反応

（北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]）○髙橋 真大[1]・久保田 浩司[1,2]・伊藤 肇[1,2]
Solid-state C–N cross-coupling reaction with primary amines by using mechanochemistry
([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)
○Mahiro Takahashi,[1] Koji Kubota,[1,2] Hajime Ito[1,2]

Mechanochemical Buchwald-Hartwig cross-coupling reactions using ball milling provides an efficient way to synthesize arylamines under solvent-minimized conditions, which are core structures found in functional organic materials.[1–5] However, these previous conditions mainly focused on the use of secondary amines, and the development of general mechanochemical Buchwald-Hartwig coupling with primary amines remains unexplored. Here we report that mechanochemical Buchwald-Hartwig cross-coupling reactions with primary amines proceeded smoothly in the presence of a palladium/BrettPhos catalyst and 1,5-cod as an additive. In addition, we demonstrated that the one-pot two-step mechanochemical protocol enables the rapid synthesis of non-symmetrical triarylamines.
Keywords : Mechanochemistry; Ball mill; Cross-coupling; Amination; Solid-state reaction

ボールミルを用いたメカノケミカル Buchwald-Hartwig クロスカップリング反応は、アリールアミン類を省溶媒かつ、高効率で与える有用な方法である。このアリールアミン類は、多くの有機電子材料のコア骨格として重要である[1–3]。しかし、現在までに報告されている反応は、主に第二級アミンを求核剤として用いており、第一級アミンを用いた反応はほぼ例が無かった。本研究では、パラジウム/BrettPhos 触媒存在下、塩基として炭酸セシウム、1,5-cod を添加剤として用いることで、第一級アミンを用いたメカノケミカル Buchwald-Hartwig クロスカップリング反応の開発に成功した。さらにその応用として、非対称なトリアリールアミンのワンポットメカノケミカル合成にも成功した。

The first general protocol for mechanochemical Buchwald-Hartwig amination with primary amines



1. Q.-L. Shao, Z.-J. Jiang, W.-K. Su, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2277.
2. Q. Cao, W. I. Nicholson, A. C. Jones, D. L. Browne, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1722.
3. K. Kubota, T. Seo, K. Koide, Y. Hasegawa, H. Ito, *Nature Commun*. **2019**, *10*, 110.
4. K. Kubota, R. Takahashi, M. Uesugi, H. Ito, H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16577.
5. K. Kubota, T. Endo, M. Uesugi, Y. Hayashi, H. Ito, *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102132.

© The Chemical Society of Japan

ジシリル共役トリエンの合成及び位置選択的檜山クロスカップリング/プロト脱シリル化への展開

（東農工大院工）○坂元 風舞・清田 小織・平野 雅文

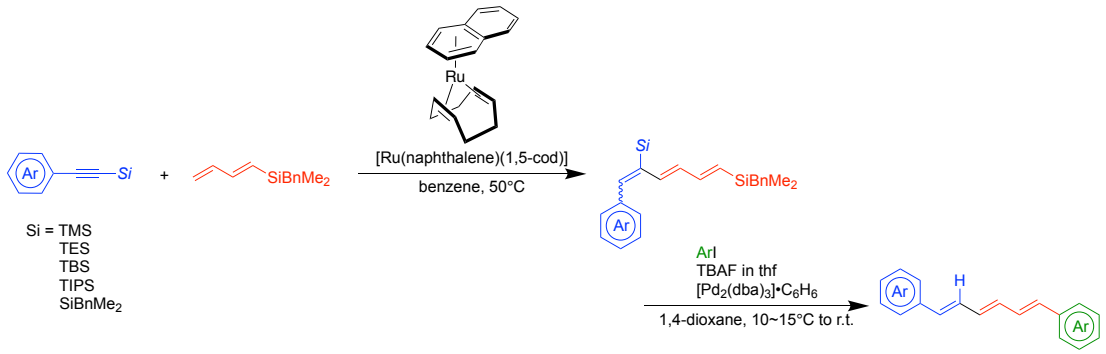
Synthesis of Disilyl-Conjugated Triene and Development on Regioselective Hiyama Cross-Coupling/Protodesilylation (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Fuma Sakamoto, Sayori Kiyota, Masafumi Hirano

Conjugated polyene substructure is an important motif widely found in natural products, bioactive molecules, and organic materials. In this study, we report the cross-dimerization of silylalkynes with silyl conjugated dienes, giving 1,5-disilyl conjugated hexatrienes. Subsequent Hiyama cross-coupling of these trienes lead to the introduction of an organic group at the 1-position and the proto-desilylation ocurrs at the 5-position giving linear conjugated hexatrienes. Cross-dimerization of TES-substituted phenyl acetylene with $SiBnMe_2$-substituted butadiene produces 1,5-disilylhexatriene in 81% as an *E/Z* mixture (5*E*/5*Z*=86/14). Subsequent Hiyama cross-coupling with iodobenzene results in the cross-coupling at the $SiBnMe_2$ side and the proto-desilylation at the TES side giving linear (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-triene in 71% yields.

Keywords : Disilyl-Conjugated Trienes; Cross-Dimerizations; Hiyama Cross-Coupling; Protodesilylation

共役ポリエン骨格は天然物や生理活性物質、有機材料に広く用いられる重要な骨格である。本研究ではシリル化アルキンとシリル化ブタジエンの鎖状交差二量化反応により、1 位と 5 位にシリル基が位置選択的に導入された共役トリエンの生成を見出した。この化合物の檜山クロスカップリングを行ったところ 1 位では有機基の導入、5 位ではプロト脱シリル化反応が選択的に進行し、側鎖のない共役トリエン化合物の簡便な合成法を開発した。

TES 置換フェニルアセチレンと $SiBnMe_2$ 置換ブタジエンとの鎖状交差二量化反応では *EZ* 混合物(5*E*/5*Z*=86/14)としてジシリル共役トリエンが高収率で得られた(81%)。この化合物とヨードベンゼンの檜山クロスカップリングを行ったところ、TES 基ではプロト脱シリル化、$SiBnMe_2$ 基では檜山クロスカップリングが選択的に進行し、側鎖のない (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-triene が選択的に得られた (71%)。



© The Chemical Society of Japan

炭化水素系陽イオン交換膜を用いたパラジウム触媒によるアルコール誘導体の電解アセトキシ化反応

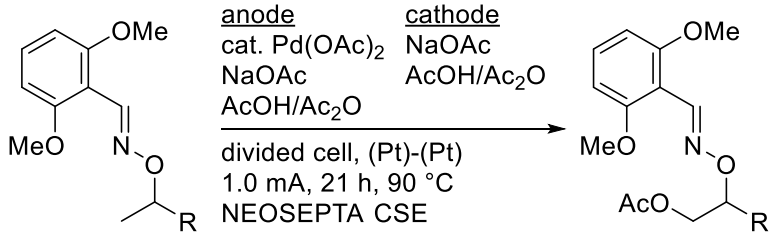
（慶大理工）○小川 大輔・河内 卓彌・垣内 史敏

Palladium-Catalyzed Electrochemical Acetoxylation of Alcohol Derivatives Using Hydrocarbon-Based Cation-Exchange Membranes (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Daisuke Ogawa, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

Transition-metal-catalyzed oxidative functionalizations via site-selective carbon-hydrogen bond cleavage have been widely explored, because they allow for the direct introduction of various functional groups at where carbon-hydrogen bonds are normally inactive. Recently, the use of electrochemical oxidation as an alternative to chemical oxidants in C–H functionalization has been attracting growing interest in order to achieve high atom efficiency. While many examples have been reported for electrochemical C(sp^2)–H functionalization, there are still few examples of the corresponding functionalization via cleavage of unreactive C(sp^3)–H bonds. Recently, our group presented that palladium-catalyzed C(sp^3)–H acetoxylation[1] proceeds under electrochemical oxidation conditions using a divided cell equipped with a Nafion 324 membrane. Here we report that the product yield of the acetoxylation was improved by using hydrocarbon-based cation-exchange membrane instead of a Nafion membrane, which has become difficult to obtain.

Keywords : C–H Bond Cleavage*; Acetoxylation; Anodic Oxidation; Palladium Catalyst; Hydrocarbon-Based Cation-Exchange-Membrane*

遷移金属触媒による位置選択的な炭素－水素結合の切断を経る酸化的官能基化反応は、通常不活性な炭素－水素結合の直接的な変換につながるため、広く開発がなされてきた。また、酸化剤の代わりに電解酸化を用いた炭素－水素結合の官能基化反応は高い原子効率を達成する手法として近年注目を集めている。しかし、その報告の多くは芳香族炭素－水素結合切断を経る官能基化反応であり、脂肪族炭素－水素結合に適用した例は少ない。当研究室では、パラジウム触媒による脂肪族炭素－水素結合のアセトキシ化反応[1]に関して、Nafion 膜を用いた陽陰極分離型セルによる電解酸化条件においても、同様の反応が進行することを見出している。今回、我々は近年入手困難になった Nafion 膜に代えて、炭化水素系陽イオン交換膜を用いた場合でも同様のアセトキシ化は進行し、目的物の収率が向上することを見出した。



1) Ren, Z.; Mo, F.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16991-16994.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒を用いたアリールイソキノリン *N*—オキシド誘導体の電解ヨウ素化反応の開発

（慶大理工[1]・JST, CREST[2]）○周 航[1]・河内 卓彌[1]・垣内 史敏[1,2]

Palladium-Catalyzed Electrochemical Iodination of 1-Arylisoquinoline *N*-Oxides

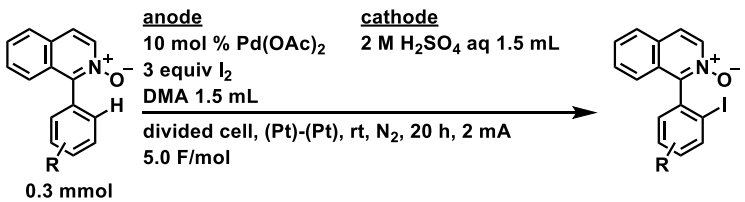
([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University*, [2]*JST, CREST, JPMJCR20R1*) ○Hang Zhou,[1] Takuya Kochi,[1] Fumitoshi Kakiuchi[1,2]

Transition metal-catalyzed halogenation reactions via regioselective carbon-hydrogen bond cleavage typically require the addition of halogenating agents with high oxidizing ability. Our group has been developing reactions utilizing electrochemical oxidation as an alternative to the oxidative reagents for palladium-catalyzed halogenation reactions. Here we report that phenylisoquinoline *N*-oxide derivatives can be regioselectively iodinated with I_2 using a palladium catalyst under electrochemical oxidation conditions. The reaction was conducted under constant current conditions using an H-type divided cell equipped with two platinum electrodes by adding 2 M sulfuric acid to the cathodic chamber. When the reaction of 1-(3-methylphenyl)isoquinoline *N*-oxide with 3 equivalents of I_2 was performed in DMA at rt for 20 h with a 2.0 mA current using palladium acetate as a catalyst, selective C–H iodination proceeded at the less congested ortho C–H bond to give the product in 78% yield.

Keywords : Electrochemistry; C-H Functionalization; Iodination; Palladium Catalyst; Phenylisoquinoline N-Oxide Derivatives

遷移金属触媒による炭素－水素結合切断を経るハロゲン化反応では通常高い酸化力をもつハロゲン化剤の添加が必要である。当研究室ではハロゲン化剤に代えて電解酸化を利用したパラジウム触媒によるピリジン環などの配向基をもつ芳香族化合物のオルト位選択的なハロゲン化反応を開発している[1)]。今回我々は、電解酸化を利用したパラジウム触媒によるフェニルイソキノリン *N*-オキシド誘導体のヨウ素化反応を開発したので報告する。

反応容器として陰イオン交換膜を隔膜とする陽陰極分離型セルを使用し、陽極側に反応基質である 1-(3-トリル)イソキノリン *N*-オキシド、I_2、酢酸パラジウム触媒と DMA 溶媒、陰極側に硫酸を加え、白金電極を用いて窒素下かつ 2.0 mA の定電流条件下で反応させたところ、アリール基上の込み合いが小さいオルト位 C–H 結合が選択的にヨウ素化された生成物が収率 78%で得られた。



1) Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Mutsutani, H.; Kobayashi, N.; Urano, S.; Sato, M.; Nishiyama, T.; Tanabe, T. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 11310-11311

© The Chemical Society of Japan

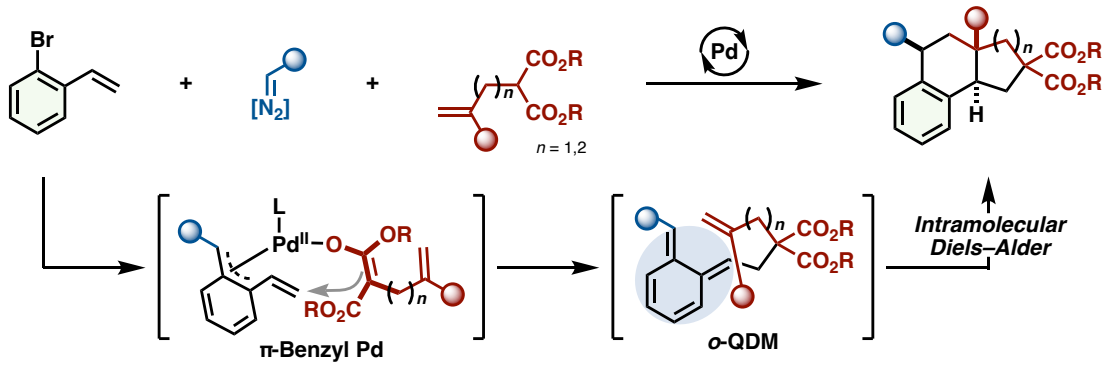
Pd 触媒による *o*-キノジメタン生成法の開発と多環式化合物の合成

（早大院先進理工[1]・早大高等研[2]）○稲垣 和也[1]・武藤 慶[2]・山口 潤一郎[1]
Synthesis of Polycyclic Compounds through Pd-catalyzed Generation of *o*-Quinodimethane from Bromoarenes ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Institute for Advanced Study, Waseda University*)○Kazuya Inagaki,[1] Kei Muto,[2] Junichiro Yamaguchi[1]

We have developed a new method to synthesize polycyclic compounds through Pd-catalyzed *o*-quinodimethane (*o*-QDM) generation from *o*-vinylbromoarenes, diazo compounds, and malonates bearing a dienophile moiety. The key for this reaction is an unprecedented reactivity of a π-benzyl–Pd intermediate to form C–C bond at the vinyl group with the malonate, generating *o*-QDM. The subsequent capture of *o*-QDM by a Diels–Alder reaction with a dienophile moiety led to the synthesis of polycyclic compounds.
Keywords : o-Quinodimethane; Palladium catalyst; π-benzyl palladium; Diels–Alder reaction; polycyclic compounds

o-キノジメタン(*o*-QDM)は、再芳香族化を駆動力として Diels–Alder 反応する高活性なジエンであり、*o*-QDM を用いた多様な環状化合物が合成されてきた。これまでに数例 *o*-QDM 生成法が開発されてきたが、ベンゾシクロブテンの熱的開環(100 °C 以上)など過酷な条件を要するうえ、使用可能な *o*-QDM 前駆体が限られる[1]。温和な条件で調製が容易な原料から *o*-QDM を生成する新手法が開発できれば、合成できる環状化合物を拡大できると期待される。

今回我々はパラジウム触媒存在下、*o*-ビニルブロモアレーンとジアゾ化合物、アルケニル基をもつマロン酸エステルが三成分連結し、多環式化合物を与えることを見いだした。反応中で生じるベンジルパラジウム中間体の遠隔位での結合形成を活かし[2]、この中間体のビニル基で求核剤が置換反応し、*o*-QDM を生成することが鍵である。生じた *o*-QDM が分子内 Diels–Alder 反応し、様々な多環式化合物を合成できた。



1) (a) Segura, J. L.; Martín, N. *Chem. Rev.* **1999**, *99,* 3199–3246. (b) Yang, B.; Gao, S. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7926–7953.
2) Kato, H.; Musha, I.; Komatsuda, M.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8779–8784.

© The Chemical Society of Japan

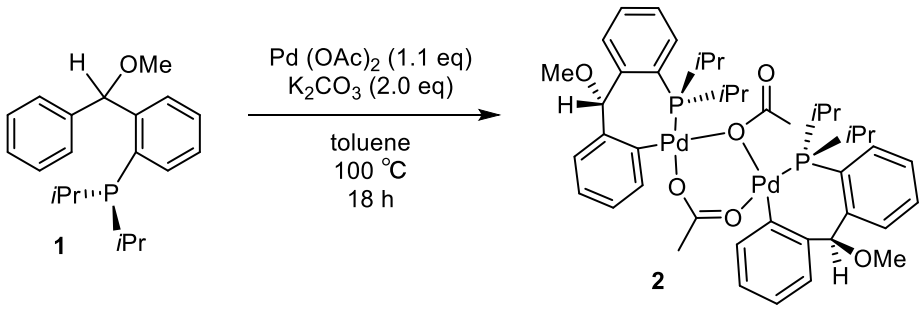
リンと炭素を配位部位とする 7 員環シクロメタレート錯体の合成とその応用

（中大理工）○石井 美帆・小林 雄飛・眞田 暁彦・岩本 貴寛・石井 洋一
Synthesis and Applications of a 7-Membered Palladacycle with a *P*,*C*-ligand (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Miho Ishii, Yuhi Kobayashi, Akihiko Sanada, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii

Cyclometallated complexes have been well studied in transition metal chemistry, while most of the previous reports focus on the use of 5- and 6-membered metallacycles probably due to their high accessibility. We here developed a 7-membered palladacycle with a novel *P*,*C*-ligand having a methylenebis(1,2-phenylene) backbone. The desired palladacycle was readily synthesized by CH bond activation of a ligand precursor with $Pd(OAc)_2$. X-ray single crystal analysis revealed that the resulting complex adopts a twisted boat conformation. The palladacycle was found to show a catalytic activity toward a coupling reaction of an aryl boronic acid with *α*,*β*-unsaturated enones. Additionally, synthesis of a chiral variant will be discussed.
Keywords : Palladium, Phosphorus, Catalyst, Chirality

シクロメタレート錯体はキレート効果に由来した特異な性質を持ち、遷移金属化学において古くから研究されてきた。従来は合成の容易さから 5 員環または 6 員環錯体が大半を占めており [1]、より大きな環員数を有する錯体の研究は大きく立ち遅れている。本研究では、リンと炭素を配位部位とした 7 員環パラジウム錯体を設計し、その触媒利用とキラル錯体への展開を検討した。

メチレンビス（1,2-フェニレン）骨格上にリン置換基を持つ配位子 **1** を設計し、$Pd(OAc)_2$ とのを検討したところ、CH 活性化反応がリン置換基を持たない芳香環上で進行し、7 員環パラジウム錯体 **2** が高収率で生成することが分かった。単結晶 X 線構造解析から、錯体 **2** は結晶中でねじれ舟形配座を取ることを明らかにした。また錯体 **2** の触媒活性の検討を行ったところ、アリールボロン酸と*α*,*β*-不飽和ケトンとのカップリング反応が高効率で進行することを見出した。なお発表では、キラルなリン配位子を利用した Pd 錯体の合成検討も併せて報告する。



(1) J, Dupont.; J, Spencer. *et al*. *Chem. Rev.,* **2005**, *105*, 2527–2572.

© The Chemical Society of Japan

ヘテロ芳香族化合物の位置選択的直接官能基化反応の開発

([1] 静岡県大薬、[2] 東大院薬、[3] キュライオ) ○中村 竜之介 [1]、渡辺 順子 [2]、近藤 健 [1]、渡邉 康平 [2]、稲井 誠 [1]、村田 茂穂 [2]、小林 慶行 [3]、滝田 良 [1]

Development of regioselective direct functionalization reaction of heteroaromatic compounds

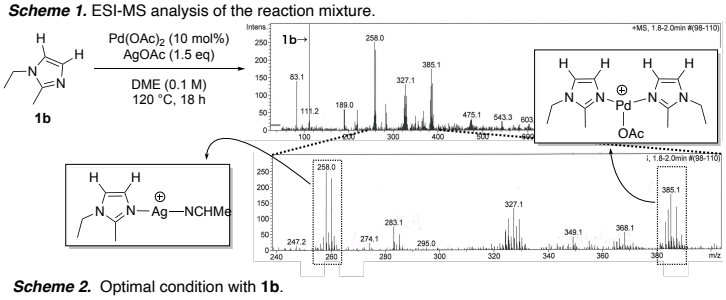
([1]*School of Pharmaceutical Sciences, Univ. of Shizuoka,* [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Univ. of Tokyo,* [3]*Curreio, Inc.*) ○Ryunosuke Nakamura[1], Ayako Watanabe[2], Masaru Kondo[1], Kohei Watanabe[2], Makoto Inai[1], Shigeo Murata[2], Yoshiyuki Kobayashi[3], Ryo Takita[1]

We focused on the development of an efficient and regioselective direct functionalization reaction for heteroaromatic compounds, namely, the Fujiwara–Moritani-type reaction. In the initial screening of reaction conditions, the supporting ligands for the palladium center did not afford any positive effects. ESI-MS analysis of the reaction conditions with the imidazole derivative **1b** revealed the formation of very stable and unreactive complexes of the silver cation, used as the oxidant, by the coordination of **1b**. Therefore, we investigated the use of organic/inorganic oxidants, instead of metal salts. When molecular oxygen (1 atm) was used, the desired **3b** was obtained in 41% yield with a high regioselectivity. The yield was further improved to 59% in the presence of the catalytic amount of $Cu(OAc)_2$. The substrate scope and results of DFT calculations on the reaction mechanism will also be presented.

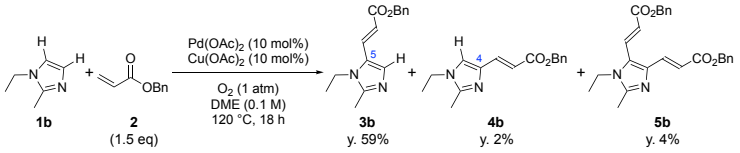
Keywords: Pd catalyst; DFT calculations; Bayesian optimization

ヘテロ芳香族化合物への効率的かつ位置選択的な直接官能基化反応を志向し、パラジウム触媒による藤原－守谷反応 [1] の開発に取り組んだ。イミダゾール誘導体を用いた初期検討において、低収率ながら反応が進行したものの配位子による反応活性の向上は見られなかった。イミダゾール誘導体 **1b** を反応条件に付し、その溶液の ESI-MS 測定（測定溶媒として MeCN を使用）を行ったところ、パラジウム触媒ならびに酸化剤である銀塩に **1b** が配位した錯体に相当するピークが観測された (Scheme 1)。これらの錯体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって単離可能なほど安定であり、本反応条件において低い反応性を示した。そこで、酸化剤として金属塩ではなく、有機酸化剤等の使用を検討した。その結果、常圧の酸素を用いた際に [1]、目的の **3b** が 41% の収率で得られ、高い 5 位選択性を示した。酸化効率の向上を目論み、共酸化剤として触媒量の $Cu(OAc)_2$ を添加することで、**3b** の収率が 59%まで向上した (Scheme 2)。現在、基質一般性の検討、理論計算による選択性の分子メカニズムの解明を行なっており、これらを併せて報告する。

Scheme 1. ESI-MS analysis of the reaction mixture.



Scheme 2. Optimal condition with **1b**.



1. I. Moritani, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7166.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒による 1,3-ジエンとジシランを用いた *anti*-Markovnikov ヒドロアミド化およびアミドシリル化反応

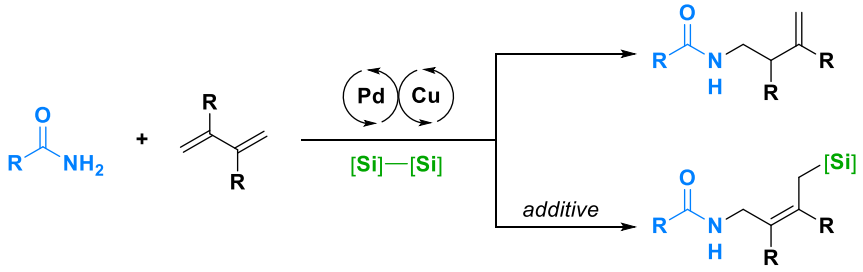
（関西大化学生命工 [1]）○形山 暢紀 [1]・山口 大輝 [1]・Tsz Chun Chan [1]・田原 一輝 [1]・大洞康嗣 [1]
Palladium-Catalyzed *anti*-Markovnikov Hydroamidation and Silylamidation of 1,3-Dienes with Disilanes ([1]*Fac. Chem. Matl. & Bioeng., Kansai Univ.*) ○Nobuki Katayama,[1] Hiroki Yamaguchi,[1] Tsz Chun Chan,[1] Kazuki Tabaru[1], Yasushi Obora[1]

The homoallylic amides is vital in pharmaceutical research, serving as a key component in various biologically active compounds, including DNA polymerase inhibitors and antimalarial agents. Although this structure can be synthesized by hydroamidation of 1,3-dienes, achieving regioselectivity is a significant challenge due to the multiple reactive sites on 1,3-dienes. Past research has explored the use of palladium catalysts[1] for 1,4-addition and bismuth[2] or gold[3] catalysts for Markovnikov addition. However, *anti*-Markovnikov hydroamidation has not been reported. In this study, we have achieved palladium-catalyzed *anti*-Markovnikov-selective hydroamidation of 1,3-dienes. During this process, introducing disilane leads to a silylamide intermediate, which subsequently produces the hydroamidation product. Furthermore, the introduction of additive enabled us to successfully synthesize the silylamidation product.

Keywords : Palladium; Hydroamidation; Silylamidation; 1,3-dienes; Amides

ホモアリルアミド骨格は医薬品開発において重要な役割を果たす主要成分であり，DNA ポリメラーゼ阻害剤や抗マラリア薬などの多様な生理活性物質に含まれている．この骨格は 1,3-ジエンのヒドロアミド化によって合成できるが，1,3-ジエンには複数の反応点があるため，位置選択性の制御は重要な課題である．これまでの研究では，パラジウム触媒 [1] による 1,4-付加や，ビスマス [2] または金 [3] 触媒による Markovnikov 付加が報告されており，*anti*-Markovnikov 選択的ヒドロアミド化の報告はされていない．

今回，我々はパラジウム触媒を用いた 1,3-ジエンの *anti*-Markovnikov 選択的ヒドロアミド化を達成した．このプロセスでは，ジシランを添加することでアミドシリル化生成物を経由し，*anti*-Markovnikov ヒドロアミド化生成物が得られる．さらに，添加剤を導入することでアミドシリル化生成物を選択的に得ることにも成功した．



1) Banerjee, D.; Junge, K.; Beller, M. A, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1630–1635.
2) Qin, H.; Yamagiwa, N.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1611–1614.
3) Brouwer, C.; He, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1744–1747.

© The Chemical Society of Japan

(アミノジシラニル)ボランをジシレン合成等価体として用いる 1,3-ジエンとジシレンのパラジウム触媒[4+2]環化付加反応

(京都大学[1]・京都工芸繊維大学[2]) ○李 嘉瑩[1]・大村 智通[2]・杉野目 道紀[1]

Palladium-Catalyzed 1,3-Diene/Disilene [4+2] Cycloaddition with Use of (Aminodisilanyl)boronic Ester as a Synthetic Equivalent of Disilene

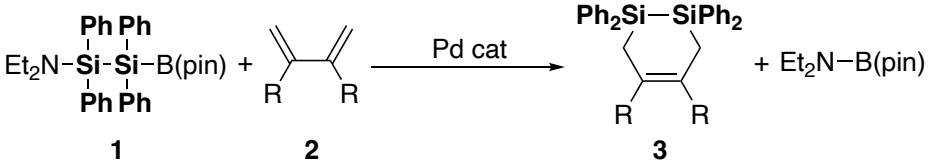
(*[1]Kyoto University, [2]Kyoto Institute of Technology*) ○Jiaying Li,[1] Toshimichi Ohmura,[2] Michinori Suginome[1]

There is an increasing demand for utilization of unsaturated organosilicon species such as silylene (:SiR_2), silene (H_2C=SiR_2), and disilene (R_2Si=SiR_2) in synthetic organosilicon chemistry. We have demonstrated that silylene and silene or their equivalents could be generated via α- or β-elimination of Et_2N–B(pin) respectively from Et_2NSiR_2–B(pin) or $Et_2NCH_2SiR_2$–B(pin) under thermal or catalytic reaction conditions. [1,2] We herein report 2-(diethylamino)-1,1,2,2-tetraphenyldisilanylboronate $Et_2NSiPh_2SiPh_2$–B(pin) as a synthetic equivalent of tetraphenyldisilene (Ph_2Si=$SiPh_2$), which is presumed to be generated by activation of the Si–B bond followed by β-elimination of the amino group in the presence of palladium catalyst, leading to [4+2] cycloaddition to 1,3-dienes giving cyclic disilanes.

Keywords : (Aminodisilanyl)boronic ester, Disilene, Silylboronic ester, [4+2] Cycloaddition, 1,3-Diene

我々はこれまでに、ケイ素上にアミノ基を有するシリルボランをシリレン(:SiR_2)の合成等価体として用いる分子変換反応について明らかにしてきた[1)]。また、ケイ素にアミノメチル基が置換したシリルボランが、シレン(H_2C=SiR_2)の合成等価体になることも報告している[2)]。いずれの場合も、シリルボランのケイ素-ホウ素結合切断に続いて窒素-ホウ素結合形成が起こり、アミノボランがα-またはβ-脱離することで反応が進行する。今回、この反応原理に基づいてジシレン(R_2Si=SiR_2)の合成等価体開発に研究を展開した。

パラジウム触媒の存在下、2-アミノ-1,1,2,2-テトラフェニルジシラニルボラン **1**[3)]と 1,3-ジエン **2** を 110 ºC 以上で加熱したところ、1,2-ジシラニルシクロヘキサ-4-エン **3** とアミノボランが生成することを見出した。この結果は、**1** がテトラフェニルジシレン(Ph_2Si=$SiPh_2$)の合成等価体として反応し、**2** との[4+2]環化付加反応が進行したことを示唆している。



1 **2** **3**

1) T. Ohmura, K. Masuda, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1526; I. Sasaki, A. Maebashi, J. Li, T. Ohmura, M. Suginome, *Eur. J. Org. Chem.,* **2022**, e202101573.
2) T. Ohmura, H. Nishiura, M. Suginome, *Organometallics* **2017**, *36*, 4298.
3) 李, 大村, 杉野目, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K503-2am-04.

© The Chemical Society of Japan

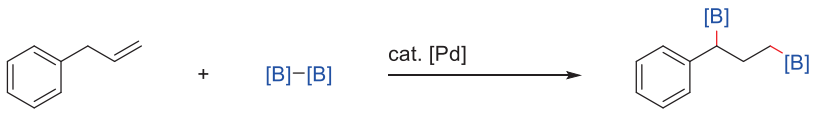
日本化学会 第104春季年会 (2024)

パラジウム触媒を用いたアリルベンゼン類の遠隔ジボリル化反応

（慶大理工）○菅野 翔太・垣内 史敏・河内 卓彌
Palladium-Catalyzed Remote Diborylation of Allylbenzenes (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Shota Kanno, Fumitoshi Kakiuchi, Takuya Kochi

Remote functionalization of alkenes has attracted growing interest because it allows for transformations which were difficult to achieve, thus various types of the reaction have been reported. In contrast, remote functionalization with concomitant bond formation at an alkene moiety, namely remote difunctionalization, remained challenging due to the limited availability of strategies and currently requires a typical three-component fashion. On the other hand, our group has been developing catalytic organic reactions via chain walking such as a remote diborylation/cyclization of 1,n-dienes with diborons, where addition-type remote difunctionalization was achieved by incorporating a cyclization event. Recently, we found that some alkene substrates such as allylbenzenes undergo introduction of two boryl functionalities at benzyl- and terminal carbon using diborons ([B]–[B]). This is the first example of addition-type remote difunctionalization of alkene substrates without a cyclization process.
Keywords : Remote Functionalization, Chain Walking, Palladium Catalysis, Borylation, Alkenes

アルケン類の遠隔官能基化は、従来困難であった分子変換を可能にする手法として注目を集めており、これまで数多くの多様な反応が報告されてきた[1]。一方、遠隔官能基化を、反応開始点であるアルケン部位の官能基化に続けて進行させるという遠隔“二”官能基化は、その多くが三成分反応であるなど指導原理が限定的であり、いまだ挑戦的な課題である[2]。当研究室は、チェーンウォーキングを利用した触媒的有機合成法の開発をおこなっており[3]、最近報告した 1,n-ジエンのジボロンによる遠隔ジボリル化・環化反応においては、2 成分による付加型の遠隔二官能基化を環化と組み合わせることで初めて達成している[4]。今回我々は、ジボロン ([B]–[B])との反応においてアリルベンゼン類をアルケン基質として用いることで、ベンジル位および末端炭素にボリル基を導入できることを見出し、環化過程を含まないアルケン類の単純な付加型遠隔二官能基化を達成したので報告する。



1) (a) Vasseur, A.; Bruffaerts, J.; Marek, I. *Nat. Chem*. **2016**, *8*, 209. (b) Sommer, H.; Juliá-Hernández, F.; Martin, R.; Marek, I. *ACS Cent. Sci*. **2018**, *4*, 153.
2) Dhungana, R. K.; Sapkota, R. R.; Niroula, D.; Giri, R. *Chem. Sci*. **2020**, *11*, 9757.
3) T. Kochi, S. Kanno, F. Kakiuchi *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 150938.
4) S. Kanno, F. Kakiuchi, T. Kochi *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19275.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒を用いたチェーンウォーキングを経るジエンの還元的環化反応

（慶大理工）○田村 誠・垣内 史敏・河内 卓彌

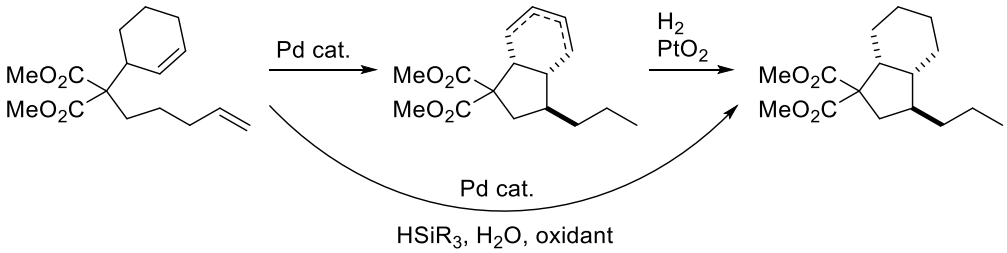
Palladium Catalyzed Reductive Cyclization of Diene via Chain-Walking (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Makoto Tamura, Fumitoshi Kakiuchi, Takuya Kochi

Our group has been developing catalytic reactions proceeding via chain walking of palladium catalysts. For example, chain-walking cycloisomerization of 1,n-dienes was found to give five-membered ring products with an alkene moiety. However, it was difficult to control the position of the alkene moiety, which isomerizes via the chain walking mechanism, and hydrogenation of the cycloisomerization products was often performed to isolate the product. Therefore we envisioned that reductive chain-walking cyclization of 1,n-dienes would provide a route for direct access to the cycloisomerization/hydrogenation products.

Here we developed the reductive chain-walking cyclization of a 1,8-diene to form the desired five-membered product. The palladium-catalyzed reaction of a 1,8-diene with a hydrosilane, water, and an oxidant proceeded to give the corresponding cycloisomerization/hydrogenation product.

Keywords : Palladium Catalyst; Reductive Cyclization; Chain Walking; Dienes

当研究室ではパラジウム触媒のチェーンウォーキングを経る触媒反応に関する研究を行っており、例えば 1,n-ジエン類の環化異性化による五員環形成反応を報告している。しかし、この反応では 5 員環形成後もチェーンウォーキングが進行し、生成物上に残るアルケンの位置の収束が多くの場合で困難であったため、続いて水素添加反応を行うことで生成物の単離を行っていた。そこで、チェーンウォーキングを経る還元的環化反応を開発できれば、この環化異性化・水素化生成物を直接合成できるのではないかと考えた。今回我々は、この水素化後の五員環生成物を直接得ることが可能な 1,8-ジエンの還元的環化反応の開発に成功した。パラジウム触媒の存在下、1,8-ジエンをヒドロシランと水、酸化剤の存在下で反応させたところ、対応する環化異性化・水素化生成物が得られた。



Reductive Chain-Walking Cyclization

1) (a) Kochi, T.; Hamasaki, T.; Aoyama, Y.; Kawasaki, J.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 16544-16547. (b) Hamasaki, T.; Aoyama, Y.; Kawasaki, J.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16163-16171. (c) Hamasaki, T.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *Chem. Lett*. **2016**, *45*, 297-299.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-1am] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：浅子 壮美、鳥越 尊

英語
9:00 ~ 9:10
[E1112-1am-01]
配位子設計によるイリジウム触媒を用いたピリジンおよびキノリン類の位置選択的C–Hホウ素化反応
○デ ピナキ[1]、岡本 和紘[1]、浅子 壮美[1]、イリエシュ ラウレアン[1] (1. 理化学研究所)

英語
9:10 ~ 9:20
[E1112-1am-02]
イリジウム–スピロビピリジン触媒による芳香族炭素–水素結合ケイ素化反応における位置選択性の遠隔制御
○金 玉樹[1]、Sekar Jayakumar[1,2]、浅子 壮美[1]、Ilies Laurean[1,2] (1. 理化学研究所 環境資源科学研究センター、2. 埼玉大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1112-1am-03]
イリジウム触媒を用いた*N*-スルホニルアルジミンと1,3-ジエンの不斉[3+2]付加環化反応
○矢部 亮太[1]、西村 貴洋[1] (1. 阪公大院理)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1112-1am-04]
イリジウム触媒を用いた不斉C–Hアルキル化による第四級不斉炭素中心の構築
○山川 健太郎[1]、西村 貴洋[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1112-1am-05]
イリジウム触媒によるイミダゾピリジンを用いた２級アリルアルコールの不斉アリル位置換反応
○高橋 奏[1]、織田 恵実[1]、桑原 恭平[1]、澤野 卓大[2]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学大学院、2. 島根大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1112-1am-06]
イリジウム/銅協働触媒作用による有機ジルコノセンを用いた不斉アリル位置換反応
○山本 真紀[1]、高野 さら[1]、齋藤 美紅[1]、澤野 卓大[2]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学、2. 島根大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1112-1am-07]
イリジウム触媒を用いた2-ナフトールの不斉アリル化反応

© 2024 公益社団法人日本化学会

○鈴木 嘉乃[1]、澤野 卓大[2]、武内 亮[1] (1. 青山学院大学、2. 島根大学)

10:10 ~ 10:30

休憩

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1112-1am-08]

カチオン性ヒドリドイリジウム(III)トリヒドロペンタレニル錯体の合成

○堀尾 優斗[1]、Nigel Tang King Hung[1]、柴田 高範[1] (1. 早稲田大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1112-1am-09]

水素結合を用いたナフタレン誘導体の遠隔位での位置選択的C–Hボリル化反応の開発

○吉野 元規[1]、猪股 志帆[1]、國信 洋一郎[1] (1. 九大)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1112-1am-10]

フェノキシイミンイリジウム触媒による配向基をもつアルカン類の第二級C(sp^3)–Hボリル化反応

○植田 遼佑[1]、河内 卓彌[1]、垣内 史敏[1] (1. 慶大理工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1112-1am-11]

Ir/NNSi/*t*-BuOK触媒を用いる高効率C(sp^3)–Hボリル化

○川崎 智葵[1]、大村 智通[1]、鳥越 尊[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1112-1am-12]

ケイ素–炭素結合切断を経る錯形成に基づくIr/NNSi触媒C(sp^3)–Hボリル化

○奥田 智子[1]、大村 智通[1]、鳥越 尊[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1112-1am-13]

o-アルキルアニリンのイリジウム触媒分子内C(sp^3)–H/N–Hカップリング

○三木田 恭平[1]、丸谷 知寛[1]、八木 魁人[1]、鳥越 尊[1]、大村 智通[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1112-1am-14]

イリジウム触媒多重脱水素化/環化反応：2-アルキルシクロヘキサノンからベンゾフラン誘導体の合成

○丸谷 知寛[1]、鳥越 尊[1]、大村 智通[1] (1. 京都工芸繊維大学)

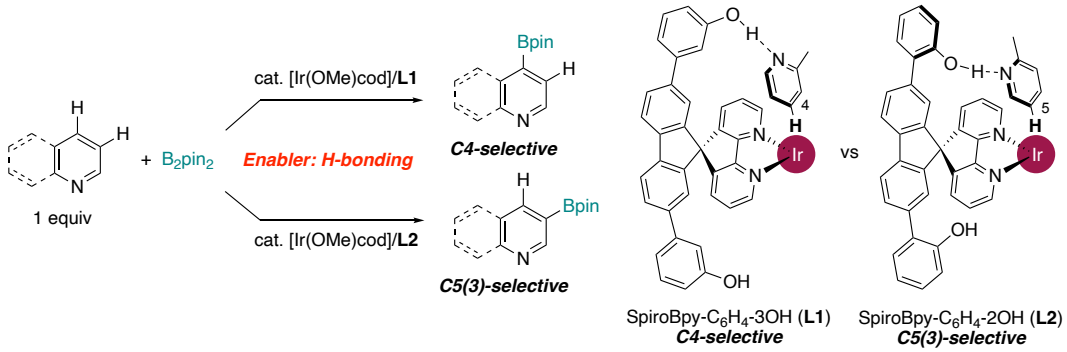
© 2024 公益社団法人日本化学会

Ligand-Enabled Iridium-Catalyzed Regiodivergent C–H Borylation of Pyridines and Quinolines

(*RIKEN Center for Sustainable Resource Science*) ○ Pinaki Bhusan De, Kazuhiro Okamoto, Sobi Asako, Laurean Ilies

Keywords: Iridium, Spirobipyridine, C‐H Activation, Borylation, Hydrogen bond

The control of site selectivity in the direct functionalization of (hetero)arenes is a challenging task in synthetic organic chemistry. We recently reported a spirobipyridine (SpiroBpy) ligand possessing a remote steric roof, which together with an iridium catalyst could selectively functionalize the *meta* position of various monosubstituted arenes by sterically blocking *para* and *ortho* sites.[1] We report here new SpiroBpy ligands possessing a hydroxy group as the substrate recognition unit, in order to control the selectivity and reactivity in the functionalization of pyridines and quinolines.[2] Thus, Ir-catalyzed C–H borylation of these heterocycles using SpiroBpy-C_6H_4-3OH (**L1**) and SpiroBpy-C_6H_4-2OH (**L2**) proceeded at the C4 and C5(3) positions, respectively, achieving regiodivergent synthesis of functionalized heterocycles by changing the placement of the OH group. We also observed enhanced reactivity with the hydroxyl-SpiroBpy ligands compared with dtbpy (4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl), a common ligand used in the C–H borylation. We hypothesize that hydrogen bonding interaction[3] between the OH group of the SpiroBpy ligand and the nitrogen atom of the substrate is responsible for the regioswitchable selectivity and acceleration, which was supported by some mechanistic studies and DFT calculations.



1) Ramadoss, B.; Jin, Y.; Asako, S.; Ilies, L. *Science* **2022**, *375*, 658.

2) (a) Yang, L.; Semba, K.; Nakao, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2017**, *56*, 4853. (b) Yang, L.; Uemura, N.; Nakao, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7972. (c) Sun, Q.; Luo, Y.; Xu, X. *Synlett* **2022**, *33*, 1961.

3) (a) Kuninobu, Y.; Ida, H.; Nishi, M.; Kanai, M. *Nat. Chem*. **2015**, *7*, 712. (b) Lu, X.; Yoshigoe, Y.; Ida, H.; Nishi, M.; Kanai, M.; Kuninobu, Y. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1705. (c) Bai, S.-T.; Bheeter, C. B.; Reek, J. N. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13039.

© The Chemical Society of Japan

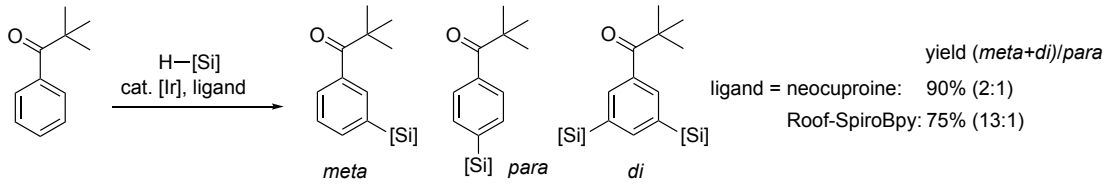
イリジウム-スピロビピリジン触媒による芳香族炭素–水素結合ケイ素化反応における位置選択性の遠隔制御

（理研 CSRS[1]・埼玉大学[2]）○金 玉樹[1]・Jayakumar Sekar[1,2]・浅子 壮美[1]・Laurean Ilies[1,2]

Remote Regiocontrol in Iridium-Catalyzed C–H Silylation of Arenes Enabled by SpiroBipyridine Ligand ([1]*RIKEN CSRS*, [2]*Saitama University*) ○ Yushu Jin,[1] Jayakumar Sekar,[1,2] Sobi Asako,[1] Laurean Ilies[1,2]

Transition-metal-catalyzed direct C–H silylation of arenes represents one of the most powerful and straightforward methodologies for the preparation of silylated aromatic compounds. Recently, Hartwig reported that neocuproine functions as an efficient ligand for the iridium-catalyzed C–H silylation of arenes.[1] However, strategies for selective C–H silylation of arenes are still limited, and remote[2] C–H silylation of arenes has not been reported to date. We report here a novel bifunctional “Roof-SpiroBpy” ligand based on the spirobipyridine motif,[3] which enabled iridium-catalyzed *meta*-selective C–H silylation of mono-substituted arenes. Various arene substrates were reacted under these reaction conditions, and the silylated products were obtained with high *meta*-selectivity.
Keywords : Iridium; Spirobipyridine; C–H Activation; Silylation; Remote Steric Control

遷移金属触媒を用いた炭素-水素結合ケイ素化反応は、芳香族ケイ素化合物の直接的かつ強力な合成法の一つである。Hartwig らは最近、neocuproine がイリジウム触媒による C-H ケイ素化の効率的な配位子として機能することを報告した[1]。しかしながら、アレーン類の位置選択的な C–H ケイ素化は未だ重要な課題として残っている。今回我々は、スピロビピリジン[2,3]を基盤とした新規二官能性配位子（Roof-SpiroBpy）を開発し、イリジウム触媒による配向基を必要としない一置換アレーン類のメタ選択的 C-H シリル化が円滑に進行することを見出した。



1) (a) Karmel, C.; Chen, Z.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7063–7072. (b) Karmel, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10494–10505.
2) Asako, S.; Ilies, L. *Synlett* **2023**, *34*, 2110–2116.
3) Ramadoss, B.; Jin, Y.; Asako, S.; Ilies, L. *Science* **2022**, *375*, 658–663.

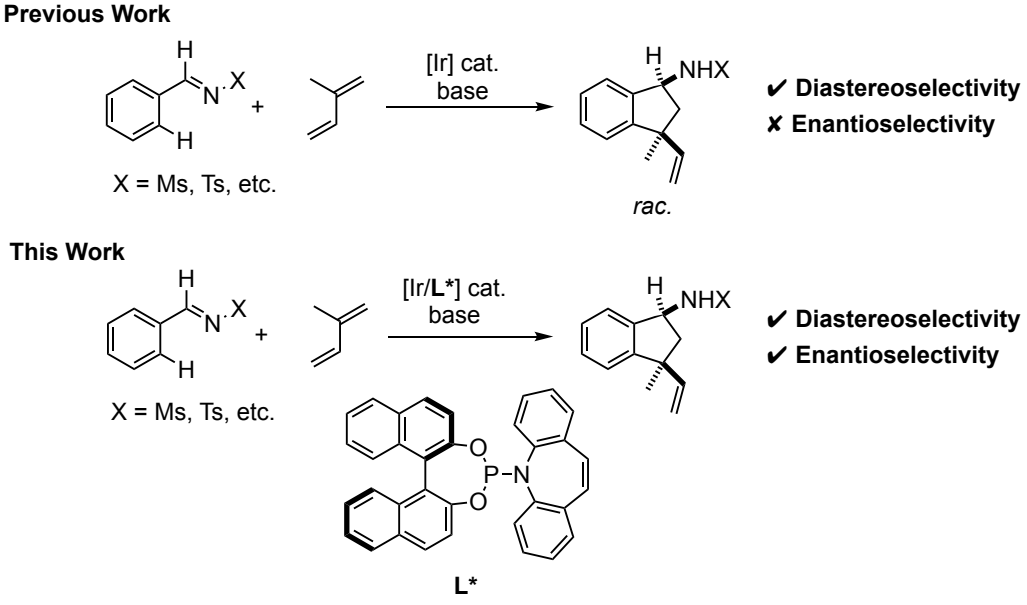
© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒を用いた *N*-スルホニルアルジミンと 1,3-ジエンの不斉[3+2]付加環化反応

（阪公大院理）○矢部 亮太・西村 貴洋
Iridium-Catalyzed Enantioselective [3+2] Annulation of *N*-Sulfonyl Aldimines with 1,3-Dienes (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Ryota Yabe, Takahiro Nishimura

Transition-metal-catalyzed direct C–H activation has attracted attention as one of the high atom-economic transformations. Previously, we reported an iridium-catalyzed [3+2] annulation of *N*-sulfonyl aldimines with 1,3-dienes via aromatic C–H activation. Herein we wish report that the use of an iridium catalyst with a chiral phosphoramidite-olefin ligand enables asymmetric [3+2] annulation of *N*-sulfonyl aldimines with 1,3-dienes.
Keywords : Asymmetric Reaction; Asymmetric Annulation; Iridium; Aldimine; 1,3-Diene

遷移金属触媒を用いた直接 C–H 活性化反応は、高原子効率的な分子変換法の一つとして注目を集めている。以前、我々の研究グループは芳香族 C–H 活性化を介した、*N*-スルホニルアルジミンと 1,3-ジエンの[3+2]付加環化反応を開発した[1]。本研究では、キラルなホスホロアミダイト-オレフィン配位子を持つイリジウム触媒を用いることにより、*N*-スルホニルアルジミンと 1,3-ジエンの不斉[3+2]付加環化反応が進行することを新たに見出した。



1) Y. Ebe, M. Hatano, T. Nishimura, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1425.

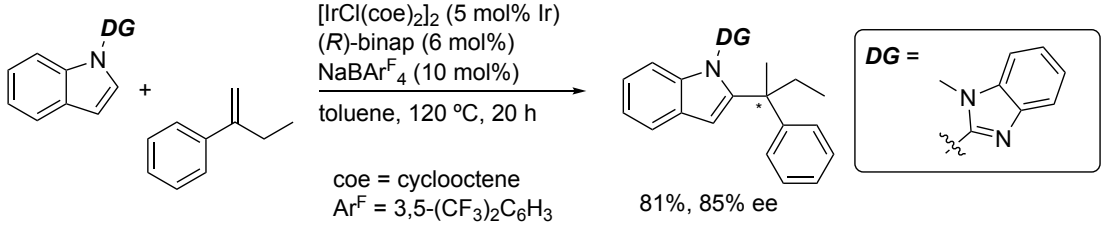
© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒を用いた不斉 C–H アルキル化による第四級不斉炭素中心の構築

（阪公大院理）○山川 健太郎・西村 貴洋
Construction of all-carbon quaternary stereocenter by iridium-catalyzed asymmetric C–H alkylation (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Kentaro Yamakawa, Takahiro Nishimura

The molecules with all-carbon quaternary stereocenters are present in a variety of bioactive compounds, such as natural products and pharmaceuticals. Several synthetic methods have been developed for the construction of all-carbon quaternary stereocenters so far, including asymmetric allylic substitution reactions[1] and stereospecific coupling of enantioenriched boronic esters with organolithium reagents[2]. Herein we found that in the presence of the iridium catalyst, the C–H bonds of indole derivatives having *N*-methylbenzimidazolyl as a directing group added branched-selectively and enantioselectively to the 1,1-disubstituted alkenes to give the corresponding compounds with all-carbon quaternary stereocenters were obtained.
Keywords : Iridium catalyst;Enantioselective reaction; Quaternary stereocenter; 1,1-Disubstituted alkenes; Regioselective reaction

全て炭素で置換された第四級不斉炭素中心をもつ化合物は、天然物や低分子医薬品などの生物活性を示す化合物に多く見られる重要な骨格である。これまでに不斉アリル位置換反応[1]や光学活性なボロン酸エステルと有機リチウムの立体特異的カップリング反応[2]などいくつかの合成法が報告されている。今回、我々はイリジウム触媒存在下、*N*-メチルベンズイミダゾール基を配向基としてもつインドール誘導体の C2 位 C–H 結合が 1,1-二置換アルケンに対して分岐型かつエナンチオ選択的に付加し、対応する第四級不斉炭素中心をもつ化合物を与えることを見出した。



1) A. Y. Hong, B. M. Stoltz, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2745.
2) A. Bonet, M. Odachowski, D. Leonori, S. Essa, V. K. Aggarwal, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 584.

© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒によるイミダゾピリジンを用いた 2 級アリルアルコールの不斉アリル位置換反応

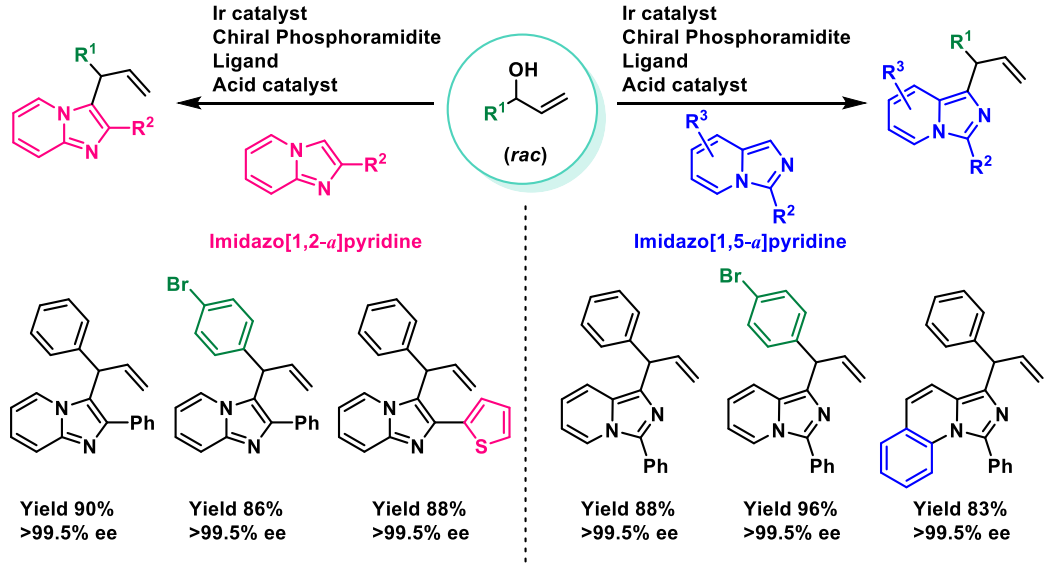
(青学大理工[1]・島根大材エネ[2]) ○髙橋 奏[1]・織田 恵実[1]・桑原 恭平[1]・澤野 卓大[2]・武内 亮[1]

Iridium-Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution of Secondary Allylic Alcohols with Imidazopyridines ([1]*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University,* [2] *Faculty of Materials for Energy,Shimane University*)○Kana Takahashi,[1] Megumi Oda,[1] Kyohei Kuwabara,[1] Takahiro Sawano,[2] Ryo Takeuchi[1]

Imidazopyridine is a bicyclic heterocycle with a bridge head nitrogen atom and comprises isomers such as imidazo[1,2-*a*]pyridine and imidazo[1,5-*a*]pyridine. Imidazopyridine structure has been found in several bioactive substances. In addition to their medicinal importance, imidazopyridine is expected as a functional material due to its luminescence property. Recently, we have found that cooperative effect of iridium/chiral phosphoramidite catalyst and acid catalyst enables enantioselective allylic substitution of racemic secondary allyl alcohols with imidazo[1,2-*a*]pyridines and imidazo[1,5-*a*]pyridines to give the corresponding products in high yields with high enantioselectivities.

Keywords : Iridium Catalysis; Enantioselective Allyic Substitution; Imidazopyridine; Phosphoramidite Ligand

イミダゾピリジンはイミダゾール環とピリジン環が縮環した二環性複素環であり、イミダゾ[1,2-*a*]ピリジンやイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンなどの異性体が存在する。イミダゾピリジン骨格は、いくつかの生理活性物質に見られる。また、特徴的な発光を示すことが知られており、機能性材料としての応用も期待される。最近我々は、イリジウム/キラルホスホラアミダイド触媒および酸触媒の協働作用により、イミダゾ[1,2-*a*]ピリジンおよびイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンを用いたラセミ体の第 2 級アリルアルコールの不斉アリル位置換反応が進行し、良好な収率かつ高いエナンチオ選択性で生成物が得られることを見出した。



© The Chemical Society of Japan

イリジウム/銅協働触媒作用による有機ジルコノセンを用いた不斉アリル位置換反応

(青学大理工[1]・島根大材エネ[2]) ○山本 真紀[1]・高野 さら[1]・齋藤 美紅[1]・澤野 卓大[2]・武内 亮[1]

Enantioselective Allylic Substitution with Organozirconocenes by Ir/Cu Cooperative Catalysis

([1]*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University,* [2] *Faculty of Materials for Energy, Shimane University*)○Maki Yamamoto,[1] Sara Takano,[1] Miku Saitoh,[1] Takahiro Sawano,[2] Ryo Takeuchi[1]

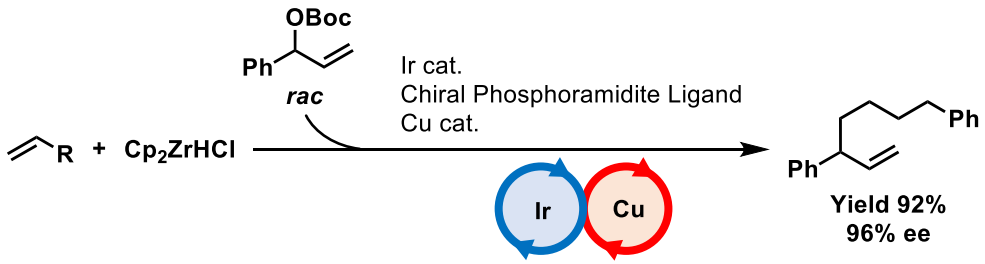
Hydrozirconation of alkenes and alkynes by Schwartz reagent is an efficient method for the formation of organozirconocenes widely used for the formation of carbon-carbon bond. Various synthetic transformations via organozirconocenes have been developed.

The reaction of racemic secondary allylic esters with organozirconocenes generated by hydrozirconation of alkenes in the presence of iridium/chiral phosphoramidite catalyst gave the corresponding product in a decreased yield. Due to Ir/Cu cooperative catalysis, the reaction gave the corresponding product in high yield with high enantioselectivity. Organozirconocene formed by hydrozirconation of alkyne could be used for the allylic substitution of racemic secondary allylic esters.

Keywords : Iridium Catalysis; Enantioselective Allylic Substitution; Copper Catalyst; Cooperative Catalysis: Organozirconocene

Schwartz 試薬は有機合成において有用性の高いヒドロメタル化試薬として用いられている。Schwartz 試薬の炭素−炭素不飽和結合へのヒドロジルコニウム化により生成した有機ジルコノセンは、炭素−炭素結合の形成のための有用な反応剤として有機合成に利用されている。

イリジウム/キラルホスホラアミダイト触媒を用いて、ラセミ体の第 2 級アリルエステルと有機ジルコノセンを反応させたが、目的のアリル化体はほとんど得られなかった。銅触媒を加えることで、協働作用により不斉アリル位置換反応が進行し、生成物が高収率かつ高エナンチオ選択的に得られた。本反応は、アルケンだけでなく、アルキンにも適用可能であり、生成物が高いエナンチオ選択性で得られた。



© The Chemical Society of Japan

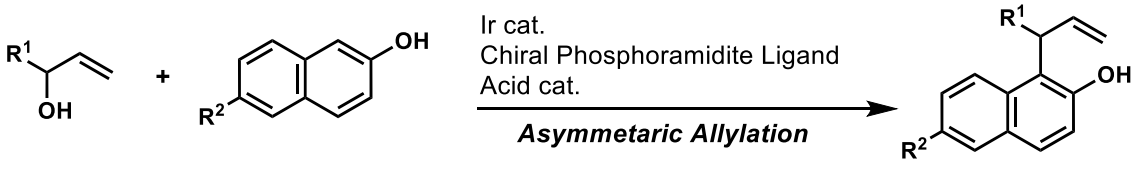
イリジウム触媒を用いた 2-ナフトールの不斉アリル化反応

(青学大理工[1]・島根大材エネ[2]) ○鈴木 嘉乃[1]・澤野 卓大[2]・武内 亮[1]
Iridium-Catalyzed Enantioselective Allylation of 2-Naphthols ([1] *Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University*, [2] *Faculty of Materials for Energy, Shimane University*)○Kano Suzuki,[1] Takahiro Sawano ,[2] Ryo Takeuchi[1]

Enantioselective allylic substitution is one of the most important and reliable reactions in asymmetric synthesis. While various transition metal catalysts have been studied, recent development of Ir catalysis is remarkable. Various nucleophiles have been used for the reaction. Among these, aromatic compounds and heteroaromatic compounds are important because the reaction with these nucleophiles is regarded as asymmetric Friedel-Crafts allylation reaction applicable for the complex molecule synthesis. Phenol and naphthol are an important structure found in important biologically active compounds. When these compounds are used for the reaction, *C*-allylation is competitive with *O*-allylation. The regio- and enantioselective *C*-allylation is desired. We wish to report Ir-catalyzed enantioselective allylation of 2-naphthols with secondary allylic alcohols. The reaction was regiospecific to give the *C*-allylation product in high yield with high enantioselectivity.

Keywords : Iridium Catalysis; Enantioselective Allylation; Phosphoramidite Ligand; 2-Naphthol; Acid Catalyst

イリジウム触媒による不斉アリル位置換反応は、不斉炭素−炭素結合及び不斉炭素−窒素結合生成反応として不斉合成における重要性が増している。これまで様々な求核剤が用いられてきた。それらの中でも芳香族化合物や芳香族複素環化合物を求核剤として用いて不斉炭素−炭素結合生成を行う場合は、不斉 Friedel-Crafts Allylation と捉えることができ、有機合成上幅広い応用が期待される。ナフトール及びフェノールによるアリル位置換反応では、C-アリル化だけでなく O-アリル化が競争的に進行する可能性があり、その選択性の制御が課題となっている。本研究では、イリジウム/キラルホスホラアミダイト触媒と酸触媒による協働作用により、2-ナフトールの不斉アリル化が進行することを見出した。



R^1 = Ph	**R^2 = H**	**Yield 98%**	**99% ee**
R^1 = 4-Brphenyl	**R^2 = H**	**Yield 99%**	**99% ee**
R^1 = 2-Naphthyl	**R^2 = H**	**Yield 88%**	**97% ee**
R^1 = Ph	**R^2 = Br**	**Yield 94%**	**99% ee**

© The Chemical Society of Japan

カチオン性ヒドリドイリジウム(Ⅲ)トリヒドロペンタレニル錯体の合成

（早大先進理工）○堀尾 優斗・Nigel Tang King Hung・柴田 高範

Synthesis of Cationic Hydrido Ir(Ⅲ) Trihydropentalenyl Complexes (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Yuto Horio, Nigel Tang King Hung, Takanori Shibata

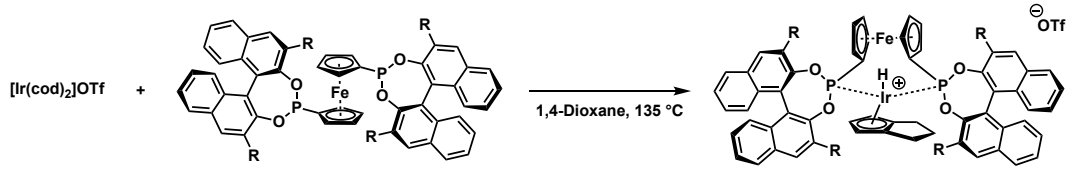
The synthesis of transition metal complexes with cyclopentadienyl (Cp) ligand(s) has been studied because of their use as catalysts. In particular, the synthesis of carbo or heterocycle-fused Cp complexes is important in creation of new catalytic activities, including optically active ones. Many synthetic methods using fused cyclopentadiene and metal salt have been reported. On the other hand, there is a protocol, where the cyclization of cycloocta-1,5-diene to trihydropentalenyl group is a key step. This method has been used in the synthesis of cobalt, iron, and ruthenium complexes. Against this background, we investigated the synthesis of trihydropentalenyl complex by the reaction of cationic $[Ir(cod)_2]X$ complex and chiral bidentate ligand.

We developed that the reaction of ferrocene bisphosphonite ligand and cationic iridium complex $[Ir(cod)_2]OTf$ proceeded to give iridium(Ⅲ) hydrido complex with trihydropentalenyl ligand, which is derived from cycloocta-1,5-diene ligand.

Keywords : Organometallic Complex; Metal Hydrido Complex; Iridium Complex

シクロペンタジエニル（Cp）配位子を持つ遷移金属錯体は、触媒としての有用性からその合成法が研究されている。特に、縮環型 Cp 錯体の合成は、光学活性体への展開を含め、新規な触媒活性の創出において重要であり、縮環シクロペンタジエンと金属塩からの調製法が数多く報告されている。一方、五員環が縮環したトリヒドロペンタレニル錯体の合成法として、シクロオクタ-1,5-ジエン錯体から環化させる方法が、コバルト、鉄、ルテニウム錯体で知られている[1]。今回我々は、カチオン性の$[Ir(cod)_2]X$ 錯体を前駆体として、光学活性二座配位子との反応を伴ったトリヒドロペンタレニル錯体の合成を検討した。

すなわち、フェロセンビスホスホナイト配位子とカチオン性イリジウム錯体 $[Ir(cod)_2]OTf$ の反応により、シクロオクタ-1,5-ジエンから誘導されたトリヒドロペンタレニル基が配位したイリジウム(III)ヒドリド錯体が得られることを見出した。



1) H. Butenschon, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1651; L. Bonomo, E. Solari, M. Latronico, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2040; P. Binger, T. Clark, F. W. Heinemann, M. Hennemann, H. Pritzkow, C. Topf, U. Zenneck, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1523.

© The Chemical Society of Japan

水素結合を用いたナフタレン誘導体の遠隔位での位置選択的 C-H ボリル化反応の開発

(九大先導研 [1]・九大院総理工 [2]) ○吉野 元規 [2]・猪股 志帆 [2]・國信 洋一郎 [1,2]

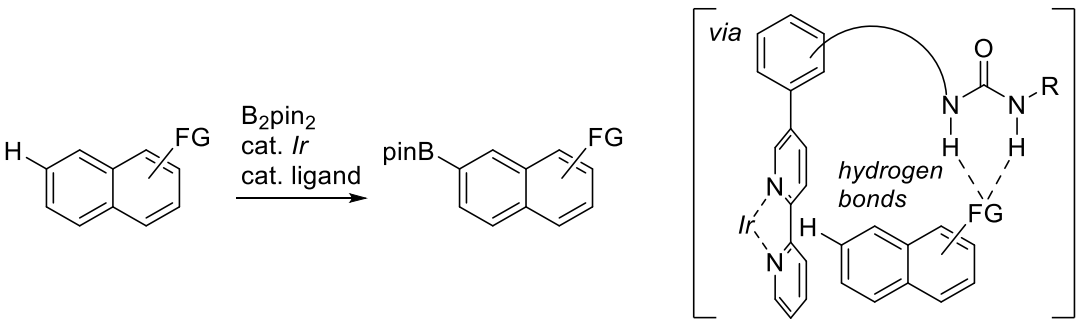
Hydrogen Bond-Controlled Site-Selective C−H Borylation of Naphthalene Derivatives at the Remote-Position

([1]Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, [2]Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University) ○Genki Yoshino[2], Shiho Inomata[2], Yoichiro Kuninobu[1,2]

The development of site-selective C−H transformations is important because such transformations are more efficient than the conventional synthetic organic reactions. Our group recently succeeded in the development of *meta*-selective C−H borylation of aromatic compounds using hydrogen bond between the catalyst and substrate. However, site-selective C−H transformations at the remote-position are more difficult because of the flexibility of substrates and the complexity of catalysts. Therefore, the examples of such transformations are still rare. We report herein hydrogen bond-controlled site-selective C−H borylation of naphthalene derivatives at the remote-position.

Keywords : C-H Transformation; Site-Selective; Remote-Position; Borylation; Naphthalene Derivative

位置選択的な C-H 変換反応は、従来の有機合成反応よりも効率的であるため、その開発は重要である。我々の研究室では最近、触媒と基質間に働く水素結合を利用した芳香族化合物のメタ位選択的 C-H ボリル化反応の開発に成功した [1]。しかし、遠隔位での位置選択的な C-H 変換反応は、基質の柔軟性と触媒構造の複雑さのためその実現が難しく、その報告例はほとんどない。本発表では、水素結合を利用したナフタレン誘導体の遠隔位での位置選択的 C-H ボリル化反応について報告する。



1) Y. Kuninobu, H. Ida, M. Nishi, M. Kanai, *Nature Chem*. **2015**, *7*, 712.

© The Chemical Society of Japan

フェノキシイミンイリジウム触媒による配向基をもつアルカン類の第二級 C(sp^3)–H ボリル化反応

（慶大理工）○植田 遼佑・河内 卓彌・垣内 史敏

Secondary C(sp^3)–H Borylation of Alkanes Bearing Directing Groups by Phenoxyimine Iridium Catalyst (*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ryosuke Ueda, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

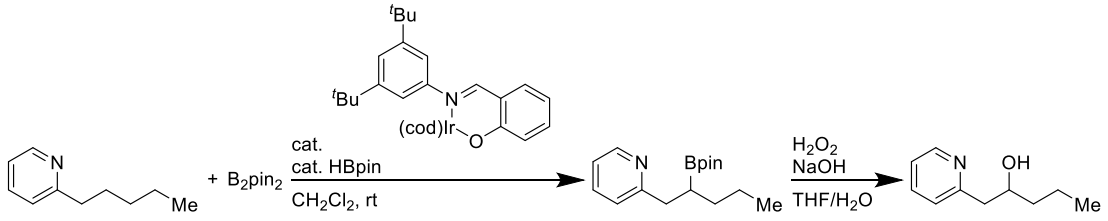
Iridium-catalyzed C–H borylation has been studied extensively because it allows for facile introduction of boron functional groups, which can be converted to various functional groups. While many catalyst systems have been reported for various types of aromatic C–H borylation, scope of aliphatic C–H borylation is still limited, and in particular, there are limited examples of borylation via cleavage of secondary C–H bonds.[1)]

Here we present that the C–H borylation of alkanes bearing directing groups proceeds regioselectively at room temperature by using phenoxyimine iridium catalysts. The reaction of 2-pentylpyridine with B_2pin_2 in the presence of a phenoxyimine iridium catalyst for 24 h at room temperature provided the β-borylation product, which was isolated as an alcohol after oxidation. Addition of a catalytic amount of HBpin was also found to accelerate the reaction significantly.

Keywords : Phenoxyimine Ligand; Iridium Catalyst; Borylation; Secondary C(sp^3)–H Bonds

イリジウム触媒を用いた炭素－水素結合ボリル化反応は、様々な官能基に変換可能なホウ素官能基を導入できるため、盛んに研究がなされてきた。芳香族化合物の C–H ボリル化反応については様々な触媒系を用いて多様な反応が開発されてきたが、脂肪族の炭素－水素結合切断を経るボリル化反応の適用範囲は未だ限定的であり、特に第二級炭素－水素結合を位置選択的に炭素－ホウ素結合へと変換する反応の例は限られている [1)]。

今回我々は、フェノキシイミンイリジウム触媒を用いることで、配向基をもつアルカン類の不活性な C–H 結合の位置選択的なボリル化反応が室温条件で進行することを見出した。2-ペンチルピリジンとビスピナコラトジボロンを、フェノキシイミンイリジウム触媒存在下、室温で 24 時間反応させたところ、目的とした β 位ボリル化体が観測され、酸化後にアルコール体として単離した。さらに、本触媒系では触媒量のピナコールボランの添加により反応が劇的に加速することも見出している。



1) Bisht, R.; Haldar, C.; Hassan, M. M. M.; Hoque, M. E.; Chaturvedi, J.; Chattopadhyay, B. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5042-5100.

© The Chemical Society of Japan

Ir/NNSi/*t*-BuOK 触媒を用いる高効率 C(sp^3)–H ボリル化

（京都工芸繊維大学）○川崎 智葵・大村 智通・鳥越 尊

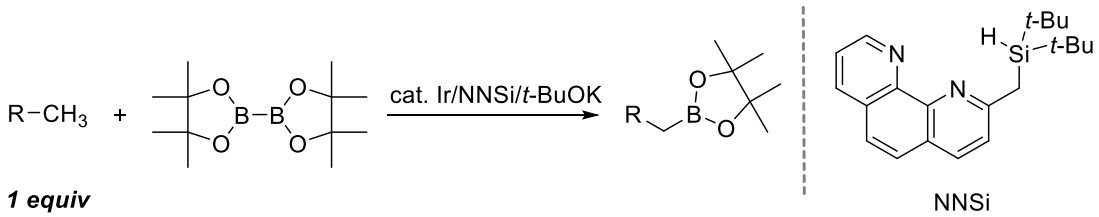
C(sp^3)–H Borylation by Ir/NNSi/*t*-BuOK Catalyst System (*Kyoto Institute of Technology*)

○Tomoki Kawasaki, Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe

Iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation is a unique class of reaction to convert primary alkyl C–H bonds. However, use of substrates as solvent or in large excess is usually required due to the insufficient catalyst activity. We have reported the iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation using a 1,10-phenanthroline-based ligand bearing a (hydrosilyl)methyl group at the 2-position which forms an Ir/NNSi complex. To accelerate the C(sp^3)–H borylation catalyzed by Ir/NNSi, we examined the addition of a catalytic amount of *t*-BuOK based on our previous report. Herein, we report an efficient catalyst system for C(sp^3)–H borylation using Ir/NNSi with *t*-BuOK, which achieved high catalyst efficiency without using excess amounts of substrates.

Keywords : C–H Activation; Borylation; Organoboron Compound; Iridium Catalyst; Multidentate Ligand

イリジウム触媒を用いる C(sp^3)–H ボリル化は、アルキル鎖末端を修飾する有用な触媒反応であるが、多くの場合、十分な触媒効率を達成するために基質を過剰量（溶媒量）用いる必要がある [1]。我々は、1,10-フェナントロリンの 2 位に（ヒドロシリル）メチル基を導入した NNSi が有効な三座配位子となることを報告している [2]。また、二座窒素配位子を用いる C(sp^3)–H ボリル化において、触媒量の *t*-BuOK を添加すると反応効率が向上することを報告している [3]。今回、NNSi を配位子に用いた C(sp^3)–H ボリル化においても *t*-BuOK の添加が有効であることを明らかにし、基質を過剰量必要としない効率的 C(sp^3)–H ボリル化を達成したので、報告する。



1) Iridium-catalyzed alkyl C–H borylation with the substrate as a limiting reagent using 2-methyl-1,10-phenanthroline has been reported. R. Oeschger, B. Su, I. Yu, C. Ehinger, E. Romero, S. He, J. F. Hartwig, *Science* **2020**, *368*, 736.
2) R. Kawazu, T. Torigoe, Y. Kuninobu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202327.
3) T. Ohmura, T. Torigoe, M. Suginome, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6333.

© The Chemical Society of Japan

ケイ素–炭素結合切断を経る錯形成に基づく Ir/NNSi 触媒 C(sp^3)–H ボリル化

（京都工芸繊維大学）○奥田 智子・大村 智通・鳥越 尊

Ir/NNSi-Catalyzed C(sp^3)–H Borylation Based on Complexation through Si–C Bond Cleavage

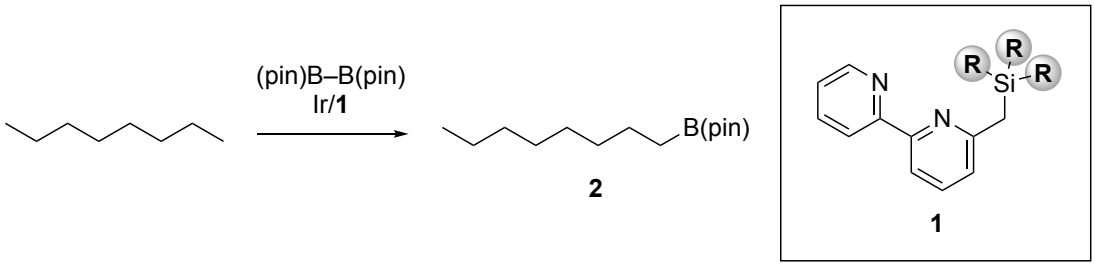
(*Kyoto Institute of Technology*) ○Satoko Okuda, Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe

Iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation is an attractive molecular transformation, however, suitable ligands for the reaction have been limited. We have reported bipyridine derivatives bearing a (hydrosilyl)methyl group are effective ligands, which form iridium complexes bearing an NNSi tridentate ligand through Si–H activation. Herein, we demonstrate analogous ligands without Si–H bond, i.e., 6-[(triorganosilyl)methyl]-2,2′-bipyridines, are also suitable for the iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation. The stoichiometric reaction of the ligand with tris(boryl)iridium complex afforded organoboron compounds derived from the organic groups on the silicon atom, indicating that iridium complex bearing an NNSi tridentate ligand was generated through the cleavage of Si–C bond.

Keywords : Iridium Catalyst; C–H Bond Activation; Borylation; Pincer Ligand; Silicon

イリジウム触媒を用いる C(sp^3)–H ボリル化は、単純アルカンを直接官能基化する魅力的な分子変換であるが、有効な配位子構造に関する知見はまだ十分に明らかになっていない。我々は、(ヒドロシリル)メチル基を有するビピリジンが有効な配位子になることを報告している[1]。反応性の高い Si–H 結合活性化を経て、NNSi 三座配位子を有するイリジウム錯体が系中で形成されたと考えられる。今回、ケイ素上が全て有機基で置換されたシリルメチル基（–CH_2SiR_3）を持つビピリジンから、同様のイリジウム錯体が形成され、C(sp^3)–H ボリル化の触媒となることを見出した。

ビピリジン **1** とイリジウム錯体を触媒に用い、*n*-オクタンとビス(ピナコラート)ジボロン[(pin)B–B(pin)]の反応を検討したところ、C(sp^3)–H ボリル化が進行し、ボリル化体 **2** が得られた。**1** とトリスボリルイリジウム錯体の化学量論反応において、ケイ素上の有機基に由来する R–B(pin) が生成したことから、Si–C 結合切断による NNSi イリジウム錯体の形成が示唆される。



1) R. Kawazu, T. Torigoe, Y. Kuninobu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202327.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

o-アルキルアニリンのイリジウム触媒分子内 C(sp^3)–H/N–H カップリング

（京都工芸繊維大学）○三木田 恭平・丸谷 知寛・八木 魁人・鳥越 尊・大村 智通

Iridium-Catalyzed C(sp^3)−H/N−H Coupling of *o*-Alkylanilines (*Kyoto Institute of Technology*)

○Kyohei Mikita, Chihiro Maruya, Kaito Yagi, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

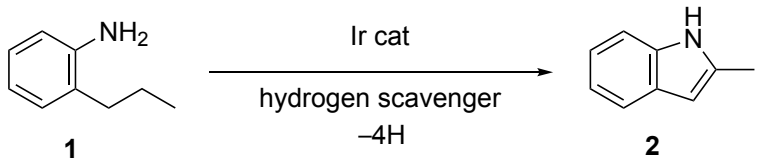
We previously reported on the intramolecular C(sp^3)–H/O–H coupling that afforded benzofurans from 2-alkylphenols.[1)] This reaction proceeded through dehydrogenation of the *ortho*-alkyl group and subsequent intramolecular O–H addition to the resulting C–C double bond. Based on this finding, we extended our research to the development of intramolecular C(sp^3)–H/N–H coupling of 2-alkylanilines.

In the presence of an iridium catalyst and a hydrogen scavenger, 2-propylaniline (**1**) was heated in mesitylene. The reaction afforded 2-methylindole (**2**), indicating that the dehydrogenation of the *ortho*-propyl group took place to form C–C double bond, which underwent intramolecular N–H addition subsequently to afford **2**.

Keywords : Iridium Catalyst; C–H Bond Activation; Cyclization Reaction; Dehydrogenative Coupling; Aniline

前回の春季年会において我々は、2-アルキルフェノールからベンゾフランを合成する分子内 C(sp^3)–H/O–H カップリングを報告した [1)]。この反応では、オルト位のアルキル基の脱水素化により炭素–炭素二重結合が系中で形成され、これに対し O–H 結合が連続的に分子内付加することが明らかになっている。今回、2-アルキルアニリンの分子内 C(sp^3)–H/N–H カップリングに研究を展開した。

イリジウム触媒と水素捕捉剤の存在下、2-プロピルアニリン(**1**)をメシチレン中で加熱したところ、2-メチルインドール(**2**)が生成することを見出した。オルト位のプロピル基の脱水素化により生じた炭素−炭素二重結合に対し、N–H 結合の分子内付加が連続的に進行し、**2** に至ったと考えられる。



1 **2**

1) 丸谷, 八木, 鳥越, 大村, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K406-2am-13.

© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒多重脱水素化/環化反応：2-アルキルシクロヘキサノンからベンゾフラン誘導体の合成

（京都工芸繊維大学）○丸谷 知寛・鳥越 尊・大村 智通
Iridium-Catalyzed Multidehydrogenation/Cyclization: Synthesis of Benzofuran Derivatives from 2-Alkylcyclohexanones (*Kyoto Institute of Technology*), ○Chihiro Maruya, Takeru Torigoe, Toshimichi Ohmura

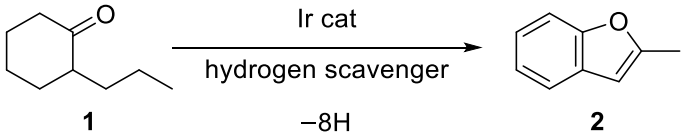
The benzofuran skeleton is found in natural products, biologically active compounds, and functional material molecules, and the development of efficient methods for its construction is an important issue. We previously reported an iridium-catalyzed dehydrogenation/cyclization reaction that enables direct synthesis of 2-methylbenzofurans from 2-propylphenols. Based on this finding, we extended our research to the multidehydrogenation/cyclization of 2-alkylcyclohexanones, achieving a direct synthesis of benzofurans.

In the presence of an iridium catalyst and a hydrogen scavenger, 2-propylcyclohexanone (**1**) reacted in heated mesitylene to afford 2-methylbenzofuran (**2**). We assume that the reaction proceeded through dehydrogenation of **1** to form 2-propylphenol in situ, which was followed by subsequent dehydrogenation/cyclization reaction to afford **2**.

Keywords : Dehydrogenation; Iridium Catalyst; C−H Activation; Benzofuran; Cyclohexanone

ベンゾフラン骨格は、天然物や生物活性化合物、機能性材料分子に含まれ、その効率的な構築法の開発は重要な課題である。前回の春季年会において我々は、2-プロピルフェノールから 2-メチルベンゾフランを直接合成するイリジウム触媒脱水素化/環化反応を報告した[1]。今回、2-アルキルシクロヘキサノンを出発物に用い、多重脱水素化/環化によりベンゾフランを直接合成する高効率分子変換反応に研究を展開した。

イリジウム触媒と水素捕捉剤の存在下、2-プロピルシクロヘキサノン(**1**)をメシチレン中で加熱したところ、2-メチルベンゾフラン(**2**)が生成することを見出した。**1** の脱水素化により 2-プロピルフェノールが系中で形成され、次に脱水素化/環化反応が連続的に起こり **2** に至ったと考えられる。



1) 丸谷, 八木, 鳥越, 大村, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K406-2am-13.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:45 E1111(11号館 [1階] 1111)

[E1111-1vn] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：斉藤 竜男、東田 皓介

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1111-1vn-01]
Ni触媒を用いる還元的3成分不斉クロスカップリング反応

○吉田 智博[1]、倉橋 拓也[1] (1. 関西学院大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1111-1vn-02]
トリオクチルスズ化合物の細胞毒性評価および合成利用

○平岡 勇太[1]、畑宮 駿一[2]、宮良 政嗣[2]、古武 弥一郎[2]、中本 真晃[1]、対馬 拓海[1]、吉田 拡人[1] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大院医系科学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1111-1vn-03]
N-保護アミノ酸とアルキノエートの金–亜鉛協働触媒ヒドロカルボキシ化反応：貯蔵可能な活性エステルの生成とペプチド合成への利用

○櫻田 彩佳[1]、佐藤 美優[1]、東田 皓介[2]、澤村 正也[1,2] (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1111-1vn-04]
塩化金錯体とキラルリン酸を組み合わせた不斉触媒の解析研究

○西永 宗司[1]、石原 啓介[1]、伊藤 繁和[1] (1. 東京工業大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1111-1vn-05]
金触媒カスケード型反応による新規トリアザペンタレンの合成

○大原 駿也[1]、スー トゥアン[1]、矢島 新[2]、斉藤 竜男[2] (1. 東農大院生命、2. 東農大生命)

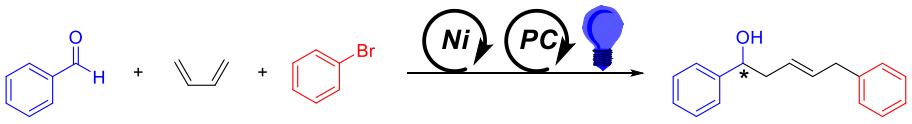
© 2024 公益社団法人日本化学会

Ni 触媒を用いる還元的 3 成分不斉クロスカップリング反応

（関西学院大院理工）○吉田智博・倉橋拓也
Ni-catalyzed reductive three-component asymmetric cross-coupling reaction (*Graduate School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Tomohiro Yoshida, Takuya Kurahashi

Homoallyl alcohols and their derivatives are known to be important building blocks for the synthesis of pharmaceuticals and biologically active natural products. Many synthetic methods for the synthesis of homoallylic alcohols have been reported, one of which is the reductive three-component cross-coupling reaction of aldehydes.[1)] However, the enantioselectivity of this method for the synthesis of homoallylic alcohols is known to be reduced due to the generation of Lewis acids derived from Mn, which is used as a reducing agent, and examples of asymmetric synthesis have not yet been reported. In this study, we investigated enantioselective asymmetric synthesis of homoallylic alcohols using a reducing agent that does not produce Lewis acids. *Keywords : Ni catalyst; Three-component Cross-coupling; Asymmetric reaction*

ホモアリルアルコールやその誘導体は医薬品や生理活性のある天然物を合成するための重要な構成要素として知られている。これまでに多くのホモアリルアルコールの合成法が報告されており、その 1 つとしてアルデヒドの還元的 3 成分クロスカプリング反応が報告されている [1)]。しかしながら、この方法によるホモアリルアルコールの合成は還元剤として使用している Mn 由来のルイス酸が生じることでエナンチオ選択性が低下することが分かっており、不斉合成の例はまだ報告されていない。そこで本研究では、ルイス酸が生じない還元剤を用いるホモアリルアルコールのエナンチオ選択的な不斉合成を検討した。



1) Q. Ya-Qiong, L. Shuai, X. Yan, S. Tong, N. Hai-Liang, G, Yuanji, Y. Wenhao, C. Peng, H. Ping, Z. Ke-Qing, W. Bi-Qin, C. Bin. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5023－5028

© The Chemical Society of Japan

トリオクチルスズ化合物の細胞毒性評価および合成利用

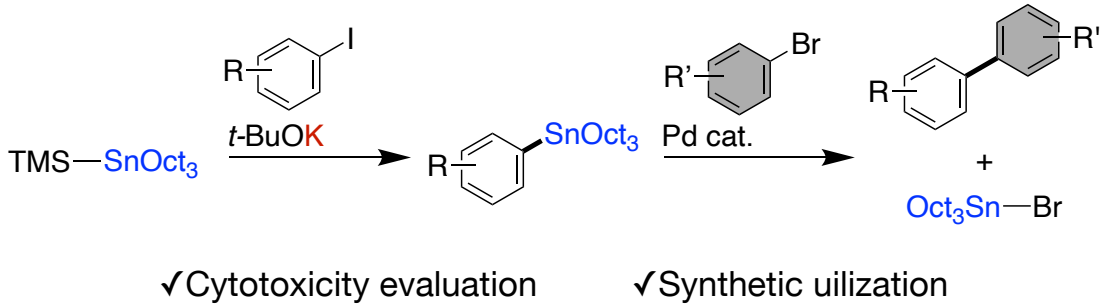
(広島大院先進理工[1], 広島大院医系科学[2]) ○平岡 勇太[1]・畑宮 駿一[2]・宮良 政嗣[2]・古武 弥一郎[2]・中本 真晃[1]・対馬 拓海[1]・吉田 拡人[1]
Cytotoxicity evaluation and synthetic utilization of trioctyltin compounds (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*[1], *Graduate School of Biomedical and Health Sciences, Hiroshima University*[2]) ○ Yuta Hiraoka[1], Shunichi Hatamiya[2], Masatsugu Miyara[2], Yaichiro Kotake[2], Masaaki Nakamoto[1], Takumi Tsushima[1], Hiroto Yoshida[1]

Organostannanes are important organometallic reagents for synthesizing various functional molecules; however, their use is sometimes avoided owing to their poisonous character, and research on synthetic organotin chemistry with evading toxicity is still underdeveloped. We have previously reported on a straightforward method of producing highly reactive stannylpotassium species and stannylation reactions of aryl halides therewith, which could be applied for the synthesis of trioctyltin compounds showing negligible oral toxicity in rats. Herein we disclose that the cytotoxicity of various trioctyltin compounds is also substantially reduced compared with that of tributyltin compounds. Additionally, trioctyltin compounds could be used for various tin-based transformations, and the products and by-products obtained therefrom were demonstrated to be facilely isolated based on the strong affinity of trioctyltin moieties towards hydrocarbon solvents.

Keywords : Trioctyltin compounds, Cytotoxicity, Synthetic utilization

有機スズ化合物は化学選択性・官能基許容性などに優れる有用な反応剤であり，様々な機能性分子の合成に用いられる．その一方で毒としての負の一面もあり，これまで有用性を生かしながら毒性を回避するような研究は進んでいない．われわれは既に，高反応性なスタニルカリウムをシリルスタナンから簡便に発生させる方法，およびそれを利用したハロゲン化アリールのスタニル化反応を報告している[1)]．

上記反応でも合成できるトリオクチルスズ化合物は，ラット経口毒性が極めて低いことが従来知られているが，今回われわれはその細胞毒性も，トリブチルスズ化合物と比べて大幅に低減することを明らかにした．またトリオクチルスズ化合物は様々な変換反応にも利用できるが，トリオクチルスズ部位に由来する炭化水素系溶媒への高親和性を利用した，目的物と副生成物の簡便な単離精製についても報告する．



1) Y. Hiraoka, M. Nakamoto, H. Yoshida, The 103rd CSJ Annual Meeting, K404-4pm-04.

© The Chemical Society of Japan

N–保護アミノ酸とアルキノエートの金–亜鉛協働触媒によるヒドロカルボキシ化反応:貯蔵可能な活性エステルの生成とペプチド合成への利用

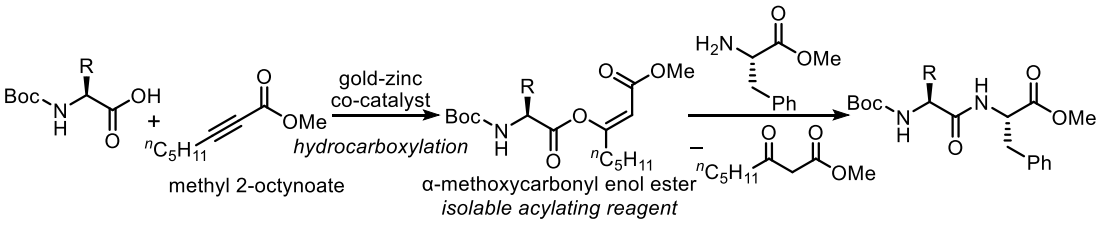
（WPI-ICReDD[1]・北大理[2]）○櫻田 彩佳[2]・佐藤 美優[2]・東田 皓介[1]・澤村 正也[1,2]

Gold–Zinc Co-Catalyzed Hydrocarboxylation of an Alkynoate with *N*–Protected Amino Acids: Preparation of Storable Activated Esters and Application to Peptide Synthesis ([1]*WPI-ICReDD,* [2]*Hokkaido University*) ○ Ayaka Sakurada,[2] Miyu Sato,[2] Kosuke Higashida,[1] Masaya Sawamura[1,2]

Peptide synthesis is an immense research field in organic chemistry in terms of drug discovery and materials science. α-Carbonyl enol esters have been regarded as attractive activated esters as isolable acylating reagents on peptide synthesis.[1] However, novel synthetic protocol for α-carbonyl enol esters is continuously demanded due to poor accessibility of the condensation reagents for preparing α-carbonyl enol esters. In this contribution, we report gold-zinc co-catalyzed[2] hydrocarboxylation of inexpensive methyl 2-octynoate with *N*-protected amino acids to prepare α-methoxycarbonyl enol esters in high yields and without loss of their configurational purities. The synthesized α-methoxycarbonyl enol esters served as effective acylating reagents for dipeptide formation under the benchtop conditions.

Keywords : Cooperative Catalysis, Gold Catalyst, Peptide Synthesis, N-Heterocyclic Carbene, Condensation Reaction

ペプチドの効率的合成法の開発は、創薬・材料科学において重要である。α-カルボニルエノールエステルは単離可能かつアミド結合を円滑に形成できるアシル化剤として知られているが、[1)]その調製には入手困難な反応剤を要するために入手容易な試薬による簡便な調製法開発が望まれていた。我々は、安価に入手できる 2-オクチン酸メチルのヒドロカルボキシ化反応にアミノ酸を適用することで、効率的な α-カルボニルエノールエステル調整が実現可能と考え、我々が独自に開発したアルキンのヒドロカルボキシ化反応に対して高い活性を示す金-亜鉛協働触媒 [2)]を用いた *N*-保護アミノ酸のヒドロカルボキシ化反応による α-カルボニルエノールエステル合成法の開発を行った。その結果、単離・保存が可能な α-(メトキシカルボニル)エノールエステルを効率的に合成することに成功し、本化合物がアシル化剤としてアミノ基と円滑に反応し光学純度を損なわずにジペプチド合成に適用できることを明らかとした。



1) A recent example: Z. Wang, X. Wang, P. Wang, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10374–10381.
2) V. K. Rawat, K. Higashida, M. Sawamura, *ACS Catal*. **2022**, *12*, 8325–8330.

© The Chemical Society of Japan

塩化金錯体とキラルリン酸を組み合わせた不斉触媒の解析研究

（東工大物質理工）○西永 宗司・石原 啓介・伊藤 繁和

Studies on Asymmetric Catalysts Composed of Chlorogold Complexes and Chiral Phosphoric Acids (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Soshi Nishinaga, Keisuke Ishihara, Shigekazu Ito

The mononuclear chlorogold(I) complex bearing the unique P=C-containing phosphorus ligand (Figure 1) showed remarkable soft Lewis acidic catalytic activities in the presence of alcohols. Based on this finding, we preliminary examined the alkoxycyclization of 1,6-enynes catalyzed by the chlorogold complex and a chiral phosphoric acid (CPA) of binaphthyl derived from the binaphthyl core, and confirmed remarkable enantioselectivity. This result indicated substantial interaction between the chlorogold complex and CPA for asymmetric induction.

In this paper, first of all, we will report novel findings on asymmetric alkoxycyclization of 1,6-enynes including improvement of the enantioselectivity. Next, we will focus on the asymmetric Mannich-type reaction of CPA in the presence of the chlorogold complex which should include the interaction between the chlorogold complex. The results will be fruitful for developing novel asymmetric catalytic reactions.

Keywords : Gold Catalysts; Chiral Phosphoric Acids; Alkoxycyclization; Mannich-type Reaction

当研究室では、P=C 構造を持つ特徴的なホスフィンを配位子とした塩化金錯体 **Au cat**（Figure 1）がアルコール存在下で顕著な触媒活性を示すことを報告している [1]。これを踏まえて、ごく最近、Figure 1 に示した **Au cat** とビナフチル骨格を有するキラルリン酸（CPA）を組み合わせた条件を検討したところ、1,6-エンインのアルコール付加環化反応が高エナンチオ選択的に進行することを見出した [2]。このことから反応系中では **Au cat** と CPA が複合体を形成し、この複合体が不斉誘起の能力を有していると考えられる。

本発表では、まず 1,6-エンインの触媒的不斉アルコール付加環化反応についての新たな知見を紹介する。続いて、**Au cat** と CPA の複合状態に関する情報を得るための試みとして、マンニッヒ型反応などの CPA によって触媒される反応 [3]を Figure 1 に示す塩化金錯体共存下で実施したので、その結果を報告する。

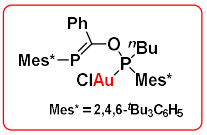
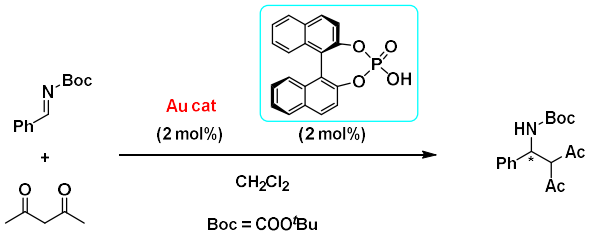


Figure 1 塩化金錯体 Au cat



1) M. Kato, Y. Ueta, S. Ito, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2469.
2) 石原啓介、伊藤繁和、第 83 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム（B14）
3) M. Terada, D. Uraguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5356.

© The Chemical Society of Japan

金触媒カスケード型反応による新規トリアザペンタレンの合成

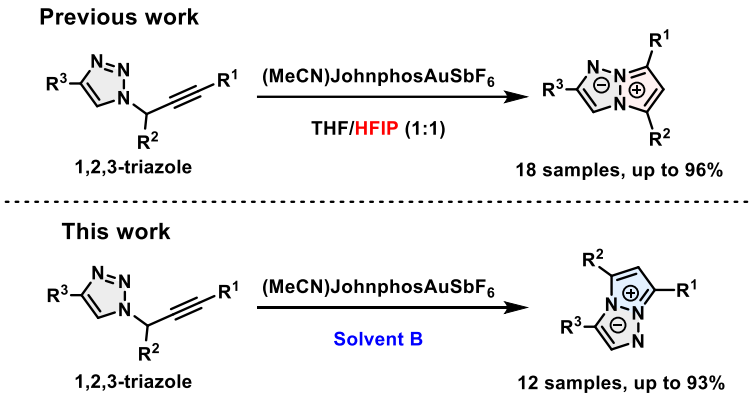
（東農大院生命[1]・東農大生命[2]）○大原 駿也[1]・スー トゥアン[1]・矢島 新[2]・斉藤 竜男[2]

Gold-catalyzed cascade synthesis of TAP ([1]*Graduate School of Life Sciences, Tokyo University of Agriculture*, [2]*Faculty of Life Sciences, Tokyo University of Agriculture*) ○Shunya Ohara,[1] Su Thuc Anh,[1] Arata Yajima,[2] Tatsuo Saito[2]

The bicyclic heteroaromatic compound 1,3a,6a-triazapentalene (TAP) is a small molecule with fluorescent properties that has potential applications in chemical biology. We have developed a short-step synthesis of TAP via the gold-catalyzed reaction of triazoles obtained by the CuAAC reaction. After further investigation of this reaction conditions, we synthesized novel triazapentalenes with different cyclization positions via a cascade reaction.

Keywords : Fluorescent dyes; Gold catalysis; Cascade reaction

1,3a,6a-トリアザペンタレン (TAP) は、2011 年に難波らによって効率的合成法、蛍光特性が新たに見出された芳香族複素環化合物であり、小分子量であることからケミカルバイオロジー分野での応用が期待されている[1]。我々は CuAAC 反応により入手容易な 1,2,3-トリアゾールに対しプロトン性溶媒条件下金触媒反応に付すことで単段階かつ効率的な TAP の合成法を見出し、本合成戦略の有用性と新たに得られた TAP 群の物性について明らかにした[2]。本研究では反応条件を精査したところ、同一の出発物質から溶媒を変更するのみでカスケード反応が進行し、環化位置の異なる新たなトリアゾールが合成可能であることを見出した。本講演では詳細な反応設計と基質の適用範囲、及び、TAP を起点とした合成展開について紹介する。



1) Namba, K.; Osawa, A.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Tanino, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 11466-11469.
2) スー トゥアン、大原 駿也、矢島 新、斉藤 竜男　日本化学会第 102 春季年会、D203-2am-05

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 10. 有機化学—有機金属化合物：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 E1112(11号館 [1階] 1112)

[E1112-1vn] 10. 有機化学—有機金属化合物

座長：永島 佑貴、津留崎 陽大

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1112-1vn-01]
カチオン性ロジウム触媒によるアルキンとアルケンの不斉交差[2+2+1]付加環化反応
○柴原 開人[1]、樫木 啓人[1]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1112-1vn-02]
ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるジアリールエーテルの不斉合成
○佐藤 悠[1]、永島 佑貴[1]、田中 健[1] (1. 東工大物質理工)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1112-1vn-03]
ロジウム触媒不斉開環反応による光学活性フェロセン誘導体の合成及び不斉アルキル化反応への応用
○神馬 孔明[1]、磯田 隆夢、津留崎 陽大[1]、神川 憲[1] (1. 大阪公立大学大学院)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1112-1vn-04]
ロジウム触媒を用いる脱水素カップリングを利用した縮合クマリン誘導体の合成
○林 幹史朗[1]、古森 健悟、臼杵 克之助[1]、佐藤 哲也[1] (1. 大阪公立大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1112-1vn-05]
ロジウム触媒による、ホルムアルデヒドを用いたアレンーイン類の環化ヒドロホルミル化反応
○工藤 真莉[1]、林 映杉[1]、河合 壯[1]、森本 積[1] (1. 奈良先端大)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1112-1vn-06]
ロジウム触媒を用いた縫合反応と続く遠隔位での脱水反応による新規縮環オリゴシロールの合成
○守田 壮輝[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

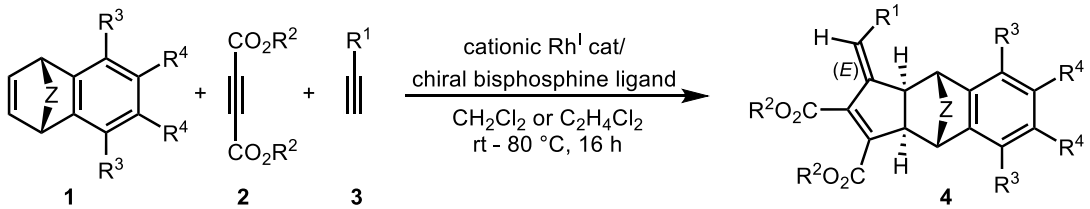
カチオン性ロジウム触媒によるアルキンとアルケンの不斉交差[2+2+1]付加環化反応

（東工大物質理工）○柴原 開人・榧木 啓人・永島 佑貴・田中 健
Asymmetric [2+2+1] cross-cycloaddition of distinct alkynes and alkenes promoted by cationic Rh catalysts (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)
○Kaito Shibahara, Yoshihito Kayaki, Yuki Nagashima, Ken Tanaka

Previously, we reported that cationic bisphosphine-Rh(I) catalysts can promote [2+2+2] cross-cycloaddition of terminal alkynes, electron-deficient internal alkynes, and enamides to give chiral 1,3-cyclohexadienes with excellent chemo-/diastereo-/enantioselectivity.[1] In this paper, a new asymmetric [2+2+1] cycloaddition was found by switching the alkene substrate of enamides with norbornene analogs. Characterization of the products, substituted dihydrofulvenes, by NMR spectroscopy and X-ray crystallography revealed that the three-component coupling reaction proceeded with a highly regio-, diastereo- and enantioselective manner. The mechanistic aspects will be disclosed based on the experimental results.

Keywords: Rhodium, Alkynes, Alkene, Three-component cross-coupling, Asymmetric [2+2+1] cycloaddition

当研究室では、カチオン性ロジウム(I)触媒存在下、末端アルキン、電子不足内部アルキン、エナミド分子による[2+2+2]付加環化反応が進行し、化学/ジアステレオ/エナンチオ選択的に 6 員環化合物が収率よく得られることを報告している [1)]。最近、アルケンとしてエナミドの代わりにオキサベンゾノルボルナジエンを用いると新たに[2+2+1] 付加環化反応が進行し、交差三成分カップリング生成物が得られることを見いだした [2)]。触媒前駆体として$[Rh(cod)_2]BF_4$ (10 mol%)を用い、キラルなジホスフィン配位子を添加し、ノルボルネン類縁体 **1** に対して 1.1 当量のアセチレンカルボン酸ジエステル **2**、1.1-1.5 当量の末端アルキン **3**、を反応させると、対応する置換ジヒドロフルベン **4** を位置および立体選択的に与えた。アルケン基質に応じて最適化された不斉配位子を用いると、極めて高いエナンチオ選択性を示した。対照実験や同位体標識実験の結果をもとに、反応機構についても議論する。



(1) K. Fujii, Y. Nagashima, T. Shimokawa, J. Kanazawa, H. Sugiyama, K. Masutomi, H. Uekusa, M. Uchiyama, K. Tanaka, *Nat. Synth*. **2022**, *1*, 365.
(2) K. Shibahara, Y. Kayaki, Y. Nagashima, K. Tanaka, *69th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, PB-02 (2023).

© The Chemical Society of Japan

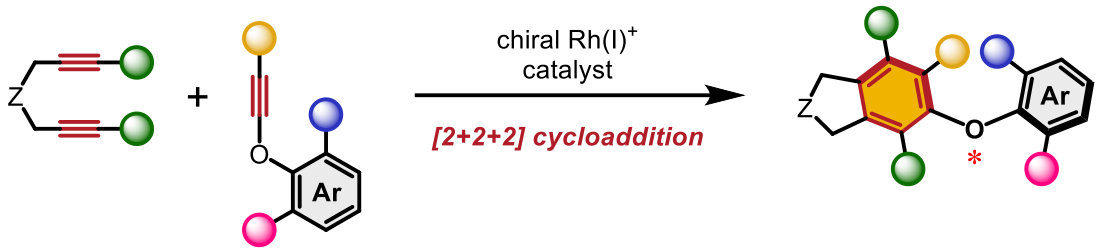
ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるジアリールエーテルの不斉合成

（東工大物質理工[1]）○佐藤 悠[1]・永島 佑貴[1]・田中 健[1]
Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Diaryl Ethers by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition ([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Yu Sato,[1] Yuki Nagashima,[1] Ken Tanaka[1]

Diaryl ethers with bulky *ortho*-substituents have attracted much attention as a new class of axially chiral compounds.[1] As they are expected to be used for novel catalysts and bioactive compounds, asymmetric diaryl ether synthesis has been extensively researched in recent years. However, due to the instability of axial chirality, the asymmetric syntheses have been limited to desymmetrization reactions.[2] Herein, we report the enantioselective synthesis of axially chiral diaryl ethers by cationic Rh(I)-catalyzed [2+2+2] cycloadditions of alkynyl ethers with 1,6-diynes. We also report the structural characteristics and their applications.

Keywords : axial chirality; diaryl ethers; asymmetric synthesis; [2+2+2] cycloaddition; rhodium

オルト位に嵩高い置換基を有するジアリールエーテルは高い回転障壁を有し[1)]、新たな軸不斉化合物の一種として注目されている。軸不斉ジアリールエーテルは新規な触媒や生理活性物質への利用も期待され、近年その不斉合成法が盛んに研究されている。しかし、2 つの結合を介すその軸不斉は一般的に不安定であり、これまでその不斉合成法はジアリールエーテル誘導体からの非対称化反応のみに限られていた[2)]。本研究では、カチオン性ロジウム /キラルビスホスフィン触媒存在下、アルキニルエーテルと 1,6-ジインとの[2+2+2]付加環化反応による軸不斉ジアリールエーテルの不斉合成を検討した。反応は良好な収率およびエナンチオ選択性で進行し、新規な軸不斉ジアリールエーテル骨格のエナンチオ選択的合成に成功した。発表では構造特性や応用展開についても報告する。



1) Betson, M. S.; Clayden, J.; Worrall, C. P.; Peace, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5803–5807.
2) (a) Dai, L.; Liu, Y.; Xu, Q.; Wang, M.; Zhu, Q.; Yu, P.; Zhong, G.; Zeng, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216534. (b) Bao, H.; Chen, Y.; Yang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300481. (c) Shee, S.; Shree Ranganathappa, S.; Gadhave, M. S.; Gogoi, R.; Biju, A. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311709.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒不斉開環反応による光学活性フェロセン誘導体の合成及び不斉アルキル化反応への応用

（阪公大院理）○神馬 孔明・磯田 隆夢・津留崎 陽大・神川 憲

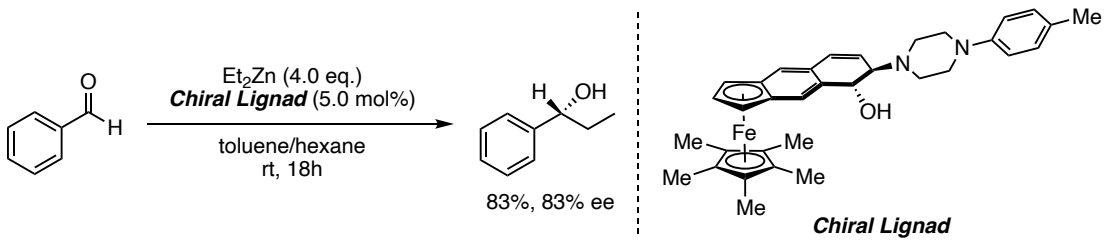
Synthesis of optically active ferrocene derivatives by the rhodium-catalyzed asymmetric ring-opening and their application for asymmetric alkylation ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Komei Jimba,[1] Takamu Isoda, Akihiro Tsurusaki,[1] Ken Kamikawa[1]

Planar chiral ferrocenes are widely recognized as powerful scaffolds for asymmetric synthesis and have been used as chiral ligands, chiral catalysts, and chiral building blocks in a variety of asymmetric organic transformation reactions. However, efficient synthesis of its planar chiral ferrocenes by catalytic asymmetric synthesis is still limited. In contrast, we have succeeded in synthesizing planar chiral ferrocenyl complexes from prochiral ferrocenyl oxabenzonorbornene as substrates by enantioselective asymmetric ring-opening reactions using rhodium catalysts and chiral manganese ligands. Furthermore, the obtained planar chiral ferrocenyl complexes were utilized as chiral ligands for further asymmetric catalytic reactions to efficiently synthesize optically active compounds by multiple asymmetric induction, and the asymmetric alkylation of diethylzinc to benzaldehyde was performed.

Keywords : Planar Chirality; Ferrocene; Rhodium-Catalyst; Catalytic Asymmetric Reactions

面不斉フェロセンは不斉合成の強力な足場として広く認知されており、キラル配位子、キラル触媒、およびキラルビルディングブロックとして様々な不斉有機変換反応に利用されている。しかしながら、その面不斉フェロセン類を触媒的不斉合成により効率よく合成した例は、未だに限られている。これに対して、我々はプロキラルなフェロセニルオキサベンゾノルボルネンを基質として、ロジウム触媒、およびキラルマンガン配位子[1)]を用いたエナンチオ選択的な不斉開環反応により面不斉フェロセニル錯体を合成することに成功した。

さらに、このようにして得られた面不斉フェロセン錯体をさらなる不斉触媒反応に対する不斉配位子として活用することで、多重不斉誘導による効率的な光学活性化合物の合成を目的とし、ジエチル亜鉛のベンズアルデヒドへの不斉アルキル化反応を行った。



1) Kamikawa, K.; Tseng, Y.-Y.; Jian, J-H.; Takahashi, T.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139,* 1545-1553.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒を用いる脱水素カップリングを利用した縮合クマリン誘導体の合成

（阪公大院理）○林 幹史朗・古森健悟・臼杵 克之助・佐藤 哲也
Synthesis of 3,4-Fused Coumarin Derivatives by Dehydrogenative Coupling under Rhodium Catalysis (*Graduate School of Science*, *Osaka Metropolitan University*) ○Mikishiro Hayashi, Kengo Komori, Yoshinosuke Usuki, Tetsuya Satoh

Our group previously reported that benzoic acids undergo the dehydrogenative coupling with internal alkynes under rhodium catalysis to produce the corresponding isocoumarin derivatives. In this work, we have found that 3,4-fused coumarin framework can be constructed by the annulative coupling of coumarin-3-carboxylic acids with alkynes in the presence of a similar rhodium catalyst system. It should be noted that such fused coumarin cores can be seen in a variety of natural products as well as multifunctional luminescence molecules.

Keywords : Dehydrogenative Coupling; Rhodium; Coumarin; C-H Functionalization; Directing Group

3,4-縮合クマリン誘導体は天然物や多機能発光分子中において頻繁に見られる骨格であり、これまでに多様な類縁体合成が行われてきた。一方我々のグループでは、以前にロジウム触媒存在下で安息香酸と内部アルキンを反応させることでイソクマリン誘導体を合成できることを報告している [1)]。そこで今回、同様のロジウム触媒系を用いて、カルボキシ基を配向基とした、クマリン-3-カルボン酸とアルキンの反応について検討を行ったところ、脱水素カップリングが効率よく進行し、3,4-縮合クマリン骨格が簡便に構築できることを見出した。

1) a) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1407. b) K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5362.

© The Chemical Society of Japan

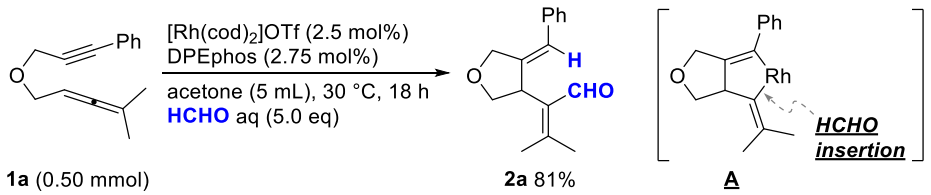
ロジウム触媒による、ホルムアルデヒドを用いたアレンーイン類の環化ヒドロホルミル化反応

（奈良先端大物質）○工藤 真莉・林 映杉・河合 壯・森本 積
Rh(I)-Catalyzed Cyclohydroformylation Reactions of Allene-ynes with Formaldehyde (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology (NAIST)*) ○Mari Kudo, Erin Hayashi, Tsuyoshi Kawai, Tsumoru Morimoto

We describe the rhodium(I)-catalyzed cyclohydroformylation reactions of 1,6-allene-ynes with formaldehyde. The catalysis, in which hydroformylation proceeds with cyclization formally, worked only when a cationic rhodium(I) complex was used as a catalyst precursor, giving aldehydes with a complex structure. The catalytic reaction involves a rhodacyclopentene intermediate formed from the oxidative cyclization of cationic rhodium(I) complexes with 1,6-allene-yne as an essential key intermediate. Formaldehyde is selectively inserted into the Rh-C_{sp2} bond constructed between the rhodium center and the *sp*-carbon of the allene during the formation of this intermediate, finally yielding the aldehyde in one operation.
Keywords : Rhodium; Cyclohydroformylation; Allene-yne; Formaldehyde

ヒドロホルミル化に関する研究はこれまで、アルケンやアルキンを反応基質として、触媒活性、位置・立体選択性、触媒回収効率を高度化する研究がほとんどであった。近年我々は、二つの炭素不飽和結合が適切な距離で配置した 1,6-エンイン類をヒドロホルミル化条件に付すことにより、環化ヒドロホルミル化を経て、より複雑な構造を有するアルデヒドを単一化学変換で簡便に合成できることを見出した[1)]。今回、単一分子内に集積二重結合部位と炭素三重結合部位を併せ持つ 1,6-アレンーイン類の環化ヒドロホルミル化反応を開発した。

アレンーイン **1a** をホルムアルデヒドと、触媒量の[Rh(cod)$_2$]OTf および DPEphos 存在下アセトン中 30°C、18 時間反応させたところ、**1a** は全て消費され、生成物 **2a** が単離収率 81%で得られた。添加する配位子の効果は極めて大きく、環化ヒドロホルミル化体 **2a** は、DPEphos および Xantphos を使用した場合にしか生成せず、他のホスフィン類では生成が確認されなかった。**1a** が Rh 触媒と酸化的環化し形成した中間体 **A** において、アレン中心炭素由来 C_{sp2} と Rh との結合に選択的にホルムアルデヒドが挿入されることにより選択的環化ヒドロホルミル化が達成されたものと考えている。



1a (0.50 mmol) **2a** 81% **A**

1) E. Hayashi, N. Akiyama, K. Kakiuchi, T. Kawai, T. Morimoto, *Chem. Asian J.* **2023**, *18*, e202201241.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒を用いた縫合反応と続く遠隔位での脱水反応による新規縮環オリゴシロールの合成

（阪大院基礎工 [1]）○守田 壮輝 [1]・新谷 亮 [1]

Synthesis of fused oligosiloles by rhodium-catalyzed stitching reaction and subsequent remote dehydration ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Masaki Morita,[1] Ryo Shintani[1]

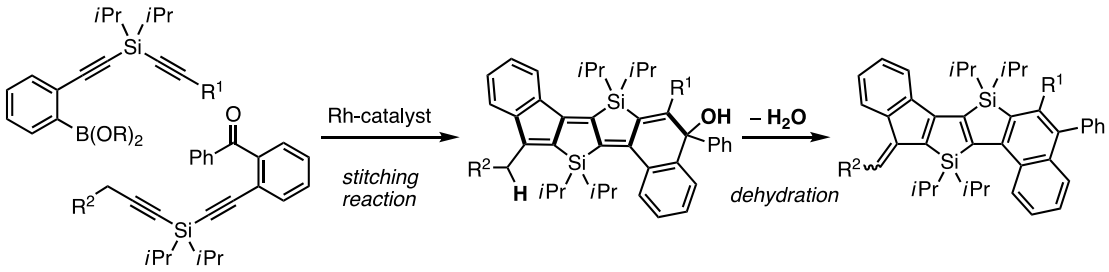
Silole (silacyclopentadiene) is one of the basic structural motifs of π-conjugated compounds and various compounds possessing silole units have been reported to date.[1] However, synthetic methods of fused oligosiloles that have extended π-conjugated systems are still quite limited.[2]

Recently, our group developed a rhodium-catalyzed stitching reaction for the synthesis of fused π-conjugated compounds through the formation of multiple carbon–carbon bonds between two molecules in a stitching manner, and succeeded in the synthesis of a new type of silicon-bridged π-conjugated compounds.[3] Based on this background, a series of fused π-conjugated oligosiloles have been newly synthesized by combining a rhodium-catalyzed stitching reaction and a subsequent remote dehydration reaction driven by aromatization.

Keywords : rhodium catalyst; stitching reaction; dehydration; oligosilole

シロールはπ共役系化合物の基本骨格の 1 つとしてよく研究されており、現在までに様々な誘導体が報告されているが [1)]、複数のシロールが縮環したπ共役化合物の合成法は限られている [2)]。一方、近年我々は、ロジウム触媒存在下で 2 分子間を縫い合わせるように複数の炭素―炭素結合を形成する「縫合反応」を開発し、新規ケイ素架橋π共役化合物の合成に成功している [3)]。

このような背景のもと、適切に設計された基質を用いて縫合反応を行い、引き続く芳香族化を駆動力とした脱水反応を組み合わせることで、最大 3 つのシロールが縮環したπ共役オリゴシロールの合成に成功した。



1) Santra, S. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 9034.
2) Yamaguchi. S.; Xu, C.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *28*, 1714.
3) (a) Shintani, R.; Iino, R., Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3635. (b) Shintani, R.; Misawa, N.; Tsuda, T.; Iino, R.; Fujii, M.; Yamashita, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 3861.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 E1113(11号館 [1階] 1113)

[E1113-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：古山 渓行、荒谷 直樹

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1113-1pm-01]
非対称型メゾ置換テトラベンゾポルフィリンの結晶構造と電荷輸送特性
○宮﨑 和哉[1]、松尾 恭平[2]、水畑 吉行[2]、荒谷 直樹[1]、山田 容子[2] (1. 奈良先端科学技術大学院大学、2. 京大化研)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1113-1pm-02]
典型元素架橋ジアズレニルメチルカチオンの積層構造とキャリア輸送能の相関
○髙橋 聡史[1]、村井 征史[1]、関 修平[2]、山口 茂弘[1,3] (1. 名大院理、2. 京大院工、3. 名大ITbM)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1113-1pm-03]
チオフェン環を含有するニッケル—ジチオレン型錯体の合成と熱電変換特性
○矢尾板 朋也[1]、宮武 郁[1]、ジョブス デフォンアディティア[1]、村岡 雅弘[1]、村田 理尚[1] (1. 大阪工業大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1113-1pm-04]
電子不足コアユニットとしてキノキサリン誘導体を導入した非縮環非フラーレンアクセプターの開発
○山田 健太[1]、鈴木 航[1]、梅山 有和[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1113-1pm-05]
光学活性な[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合
○城 明日香[1]、正木 深雪[1]、堀 一繁[1]、五島 健太[2]、谷 文都[2]、黄瀬 雄司[3]、辻井 敬亘[3]、前野 綾香[3]、田中 啓之[3]、梶 弘典[3]、今井 喜胤[4]、谷 敬太[1] (1. 阪教育大、2. 九大先導研、3. 京大化研、4. 近大理工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1113-1pm-06]
π拡張型ポルフィリンAu^{III}錯体を基盤としたπ電子系イオンペアの合成
○三山 慎太朗[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1113-1pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

ジベンゾセキシチオフェンをコア骨格とした近赤外吸収特性をもつキノイド型オリゴチオフェンの合成と物性

○張 越[1,2]、安藤 直紀[1,2]、家 裕隆[1,2] (1. 大阪大学、2. 産業科学研究所)

14:10 ~ 14:20

休憩

日本語

14:20 ~ 14:30

[E1113-1pm-08]

多次元の電荷移動経路を有するボール型金属錯体の開発

○木本 優里[1]、中野 正浩[1]、古山 渓行[1] (1. 金沢大)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1113-1pm-09]

固体PET発現を目指したピリジンジチオレート錯体の物性

○高妻 卓利[1]、久保 孝史[1] (1. 阪大院理)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1113-1pm-10]

高い電子受容性を示すピレン誘導体の合成と応用

○森迫 祥吾[1]、磯田 恭佑[1] (1. 公益財団法人相模中央化学研究所)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1113-1pm-11]

パーフルオロアルキル化を鍵とするフッ素系溶媒に可溶なアニオン性ホウ素クラスターの開発

○岩下 颯太[1]、木村 睦[1,2]、北沢 裕[1,2] (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

英語

15:00 ~ 15:10

[E1113-1pm-12]

アニオン性カルボラン骨格によるπ共役系分子の発光種制御

○柳原 拓海[1]、田中 一生[1] (1. 京大院工)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1113-1pm-13]

脂溶化カルボランアニオンを基盤とした低極性溶媒可溶型マグネシウム塩の開発と新機能

○小池 裕太[1]、木村 睦[1,2]、内山 真伸[2,3]、北沢 裕[2] (1. 信州大学、2. 信大RISM、3. 東大院薬)

英語

15:20 ~ 15:30

[E1113-1pm-14]

電子移動を利用した *o*-カルボラン誘導体による固体蛍光プローブの合成と光学特性評価

○西山 俊介[1]、田中 一生[1] (1. 京都大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

[E1113-1pm-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

新奇アゾメチン骨格を用いた二核超原子価スズ化合物の合成と光学特性

○田中 健登[1]、谷村 和哉[2]、権 正行[2]、田中 一生[2] (1. 京大、2. 京大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

非対称型メゾ置換テトラベンゾポルフィリンの結晶構造と電荷輸送特性

（奈良先端大先端科技[1]・京大化研[2]）○宮﨑 和哉[1]・松尾 恭平[2]・水畑 吉行[2]・荒谷 直樹[1]・山田 容子[2]

Crystal Structure and Charge Transport Properties of Unsymmetrically *Meso*-substituted Tetrabenzoporphyrins

([1]*Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology,* [2]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
○Kazuya Miyazaki[1], Kyohei Matsuo[2], Yoshiyuki Mizuhata[2], Naoki Aratani[1], Hiroko Yamada[2]

Tetrabenzoporphyrins (TBPs) have attracted much attention as excellent organic semiconductor materials for their two-dimensionally extended π-conjugated systems. Recently, we have found that a TBP derivative with different substituents at 5,15-positions formed two-dimensional packing with antiparallel slipped π-stacking, which is promising for charge transport[1)]. However, the local dimeric structure in the packing suppressed efficient charge transport, resulting in a maximum hole mobility of only 0.71 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. In this study, we synthesized a new unsymmetric TBP derivative, **C_8Ph-Ph-TBP**, which has a long alkyl substituent at only one side of the 5,15-positions. Single-crystal X-ray structure analysis revealed that **C_8Ph-Ph-TBP** formed bilayer lamellar packing in which the TBP scaffold formed a herringbone structure. Its OFET characteristic will be discussed.

Keywords : Tetrabenzoporphyrin; Crystal Structure Analysis; Organic Field-Effect Transistors

テトラベンゾポルフィリン(TBP)は二次元的に広がったπ共役系を有する色素骨格であり、優れた有機半導体材料として注目を集めている。最近我々は 5,15 位に異なる置換基を導入した TBP 誘導体が、反平行に向き合いながらずれたパイスタックをとり、電荷輸送に有利な二次元パッキングを形成することを見出した[1)]。一方、局所的な二量体の形成によって、立体的・電子的な不均衡を打ち消す構造を形成しており、ホール移動度は最大でも 0.71 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ に留まった。今回、我々は 5,15 位の一方にのみ長鎖アルキル基を導入した新たな非対称 TBP 誘導体 **C_8Ph-Ph-TBP** を合成し、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、二分子膜型のラメラ構造を形成し、分子の向きが揃ったパイスタックを与えることを見出した。また層内部では TBP 骨格がヘリングボーン構造を形成していた。発表では、OFET 作製・評価についても議論する。

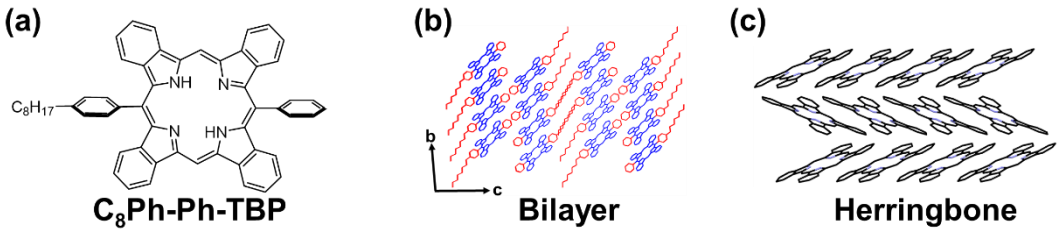


Figure 1. (a) Molecular structure and (b, c) packing structures of **C_8Ph-Ph-TBP**.

1) K. Miyazaki, K. Matsuo, H. Hayashi, M. Yamauchi, N. Aratani, H. Yamada, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 7354.

© The Chemical Society of Japan

典型元素架橋ジアズレニルメチルカチオンの積層構造とキャリア輸送能の相関

(名大院理[1]・京大院工[2]・名大 ITbM[3]) ○髙橋 聡史[1]・村井 征史[1]・関 修平[2]・山口 茂弘[1,3]

Stacking Structures and Charge-Carrier Transporting Properties of Diazulenylmethyl Cations Bridged by the Main-Group Elements ([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [3]*Institute of Transformative Bio-Molecules, Nagoya University*) ○Satoshi Takahashi,[1] Masahito Murai,[1] Shu Seki,[2] Shigehiro Yamaguchi[1,3]

The incorporation of a main-group element into a charged π-conjugated skeleton can perturb its stacking structure. We have previously reported the synthesis of a diazulenylmethyl cation **1** bridged with a sulfur atom, which exhibits high carrier transport properties in the crystalline state by forming a charge-segregated π-stacked structure. In this study, we synthesized selenium- or tellurium-bridged **2** and **3**, and investigated the effect of these heavy group 16 element bridges on the electronic structures, stacking modes, and charge-carrier transporting properties. X-ray crystallographic analysis revealed that both **2** and **3** are highly planar and form charge-segregated stacking structures. Each skeleton of diazulenylmethyl cation in the stacked structure was in close proximity via electrostatic and chalcogen–halogen interactions with the counter anion, SbF_6^-. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements showed that both **2** and **3** have high charge-carrier transporting properties.

Keywords : azulene; selenium; tellurium, cation; charge-carrier transporting properties

電荷を有するπ共役骨格に典型元素を組み込むことで，対アニオンを含めた積層構造に摂動を与えることができる．我々はこれまでに，硫黄で架橋したジアズレニルメチルカチオン **1** を合成し，結晶状態で電荷種分離型の積層構造を形成することで高いキャリア輸送能を発現することを見出している．今回，硫黄をセレンやテルルに置換した化合物 **2**, **3** を合成し，高周期のカルコゲン元素による架橋が，電子状態や積層構造，キャリア輸送特性に与える影響を調査した (Figure 1a).

単結晶 X 線構造解析の結果，**2** および **3** は高い平面性を有しており，**1** と同様の電荷種分離積層構造を形成することがわかった (Figure 1b)．また，積層構造において，それぞれのジアズレニルメチルカチオン骨格は，対アニオンとの静電相互作用およびカルコゲン–ハロゲン相互作用を介し，近接していた (Figure 1c)．さらに，一次元状のπ積層構造を反映し，**2**, **3** が高い電荷輸送能を有することを，時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)の測定により明らかにした．

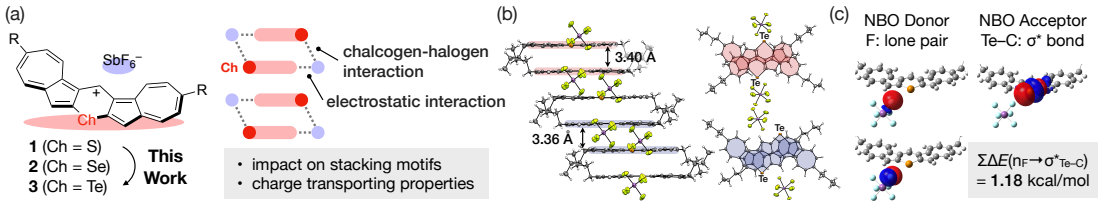


Figure 1. (a) Structures of diazulenylmethyl cations bridged with group 16 elements, (b) packing structures and their dimer motifs of **3**, and (c) natural bond orbitals (NBOs) in **3** calculated at the M06-2X/6-311+G(d,p)–LanL2DZ (for Te) level of theory with the geometry taken from the crystal structure.

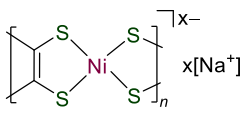
© The Chemical Society of Japan

チオフェン環を含有するニッケルージチオレン型錯体の合成と熱電変換特性

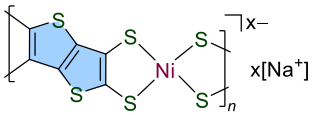
（阪工大院工）○矢尾板 朋也・宮武 郁・ジョブス デフォンアディティア・村岡 雅弘・村田 理尚
Synthesis and Thermoelectric Properties of π-Conjugated Nickel Complexes with Thiophene Rings (*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Tomoya Yaoita, Iku Miyatake, Devon Aditya Jobs, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

Nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) is an organometallic coordination complex with a one-dimensional polyanionic π-conjugated system. Although NiETT is virtually insoluble in all common solvents, NiETT exhibits fascinating n-type electrical conductivity and stability against atmospheric oxidation. In this study, we designed and synthesized π-conjugated ligand precursors, that contain thiophene rings via a Stille cross-coupling reaction. Then thermoelectric materials were obtained from the base-promoted deprotection of the ligand precursors and subsequent formation of nickel complex. We will discuss the thermoelectric properties of the newly obtained π-conjugated nickel complexes.
Keywords : Thermoelectric Conversion; Nickel Complexes; Organic Semiconductors; π-Conjugated Systems; n-Type Semiconductors

ニッケル-エテンテトラチオラート (NiETT) は大気安定な n 型導電性材料であり、フレキシブル熱電変換デバイスへの応用が期待されている [1,2]。我々は先にチエノチオフェン骨格を含むニッケル錯体 **2** の塗布膜が高い電気伝導性を示すことを明らかにした [3]。本研究では，縮環構造をもたないチオフェン環含有 π 共役ニッケル錯体の合成と物性について検討した。



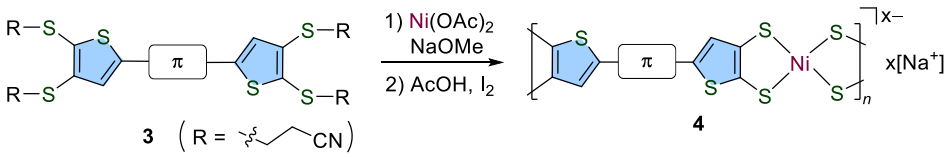
NiETT



2

π 共役ニッケル錯体は Scheme 1 に従い合成した。まず π 共役配位子の前駆体 **3** を独自に合成し，塩基による脱保護と錯形成を進行させた後，酸化することによりワンポットで **4** に変換した。得られた錯体は不溶性であったものの、ドロップキャスト法により導電性膜を調製することができた。熱電変換特性についても報告する。

Scheme 1



3 (R = CN) **4**

1) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801620. 2) K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 12319. 3) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18744.

© The Chemical Society of Japan

電子不足コアユニットとしてキノキサリン誘導体を導入した非縮環非フラーレンアクセプターの開発

（兵庫県大院工）○山田健太・鈴木 航・梅山 有和

Development of Non-Fused Non-Fullerene Acceptors with Quinoxaline Derivatives as Electron-Deficient Core Units (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*)

○Kenta Yamada, Wataru Suzuki, Tomokazu Umeyama

As novel acceptor-donor-acceptor'-donor-acceptor (A-D-A'-D-A) type non-fused non-fullerene acceptors, we synthesized CRIC and BRIC, both of which have a quinoxaline (Qx) derivative as the central A' unit, dithienocyclopentadiene as the D units, and difluorinated 1,1-dicyanomethylene-3-indanone as the terminal A units. The Qx unit has two phenyl rings at 2- and 3-positions in CRIC, whereas the two phenyl rings are fused in BRIC. The optical bandgaps of CRIC and BRIC films estimated from the intersection of absorption and photoluminescence spectra were comparable, 1.50 eV and 1.48 eV, respectively. Meanwhile, grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (GIWAXS) measurements revealed that BRIC has the higher tendency for the formation of the face-on-oriented packing structures in its film than CRIC. In addition, the π-π distance in the BRIC film (3.65 Å) is shorter than that in the CRIC film (4.03 Å), indicating that the fused-ring structure with higher planarity in BRIC enhances the π–π stacking.

Keywords : Nonfullerene Acceptor; Quinoxaline; Organic Photovoltaics; Conjugated Polymers

電子不足コアユニット（A'）としてキノキサリン（Qx）骨格を用い、電子豊富ユニット（D）にジチエノシクロペンタジエン、末端電子不足ユニット（A）にジフルオロ化された 1,1-ジシアノメチレン-3-インダノンを有する新規 A-D-A'-D-A 型非縮環非フラーレンアクセプターCRIC および BRIC（図 1）を設計し、合成した。CRIC では、Qx の 2 位および 3 位がフェニル置換されており、BRIC ではその 2 つのフェニル基が縮環した構造を有する。CRIC および BRIC の薄膜は、ともに可視から近赤外領域に幅広い吸収帯を有し、近赤外領域に強い発光を示した。薄膜での吸収と発光スペクトルの交点から見積もられる光学バンドギャップは、CRIC が 1.50 eV、BRIC が 1.48 eV であり、コアユニットの縮環の有無による大きな違いはないことがわかった。また、CRIC 薄膜の微小角入射広角 X 線散乱（GIWAXS）測定を行ったところ、面外方向における face-on 配向に由来する(010)面のブロードなピークが 1.56 $Å^{-1}$（面間隔 4.03 Å）に観察された。一方で BRIC 薄膜はよりシャープなピークを 1.72 $Å^{-1}$（面間隔 3.65 Å）に示した (図 2)。BRIC コアユニットの高い平面性により分子間相互作用が強くなったことで、face-on 配向性が高くなり、面間距離が短くなったと考えられる。

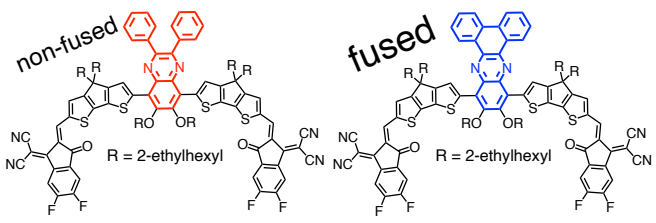


図 1　CRIC（左）と BRIC（右）の構造

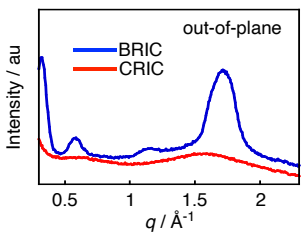


図 2　BRIC、CRIC の GIWAXS

© The Chemical Society of Japan

光学活性な[3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合

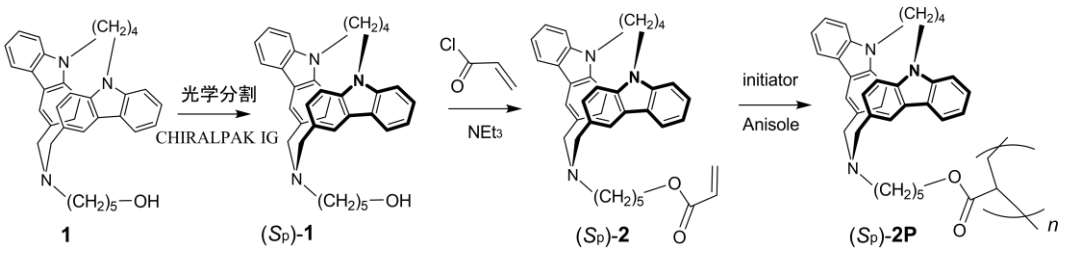
（阪教育大[1]・九大先導研[2]・京大化研[3]・近大理工[4]）○城 明日香[1]・正木 深雪[1]・堀 一繁[1]・五島 健太[2]・谷 文都[2]・黄瀬 雄司[3]・辻井 敬亘[3]・前野 綾香[3]・田中 啓之[3]・梶 弘典[3]・今井 喜胤[4]・谷 敬太[1]

Synthesis and Radical Polymerization of Optically Active [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives ([1]*Osaka Kyoiku University*, [2]*Kyushu University*, [3]*Kyoto University*, [4]*Kinki University*) ○Asuka Jo[1], Miyuki Masaki[1], Kazushige Hori[1], Kenta Goto[2], Fumito Tani[2], Yuji Kinose[3], Yoshinobu Tsujii[3], Ayaka Maeno[3], Hiroyuki Tanaka[3], Hironori Kaji[3], Yoshitane Imai[4], Keita Tani[1]

Although poly(*N*-vinylcarbazole) (PVCz) is a well-known hole-transporting material in organic devices, trapping sites which suppress hole transport exist in PVCz. It is anticipated that carbazolophane based polymers are candidate for novel hole-transporting material that do not have trap sites, since carbazolophanes are characterized as suitable dimer model of carbazole chromophore. In this study, optical resolution of [3.4](3,9)carbazolophane derivative **1** is carried out by preparative chiral HPLC to afford (S_p)-**1**, then polymerizable acrylate group is introduced. Radical polymerization of (S_p)-**2** at 60ºC in anisole affords racemic polymer, indicating the occurrence of carbazole ring inversion. From this result, radical polymerization at lower temperature is underway.

Keywords : Carbazole; Cyclophane; Hole Transport; Circularly Polarized Luminescence; Radical Polymerization

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (PVCz)は有機デバイスにおいてホール輸送材料として利用されているが、PVCz 中にはホール輸送を阻害するトラップサイトが存在している。そこで当研究室では、トラップサイトの存在しない新規なホール輸送材料としてカルバゾロファンを側鎖に持つポリマーを提案してきた。また、不斉を有する化合物からの発光である円偏向発光が最近、注目を浴びている。以上のことから、面不斉を持つ部分重なり型の [3.4](3,9)系カルバゾロファン誘導体**1**を光学分割した(S_p)-**1**に重合基としてアクリロイル基を導入した(S_p)-**2** を合成し、ポリマー化を行った。



(S_p)-**2** のアニソール溶液を 60℃でラジカル重合を行ったところ、キラルなポリマー(S_p)-**2P** は得られずラセミ化したポリマーが得られた。今後、低温でのラジカル重合を検討することにより、(S_p)-**2P** を合成する予定である。

© The Chemical Society of Japan

π 拡張型ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤とした π 電子系イオンペアの合成

（立命館大生命科学）○三山 慎太朗・羽毛田 洋平・前田 大光
Synthesis of π-Electronic Ion Pairs Based on π-Expanded Porphyrin Au^{III} Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shintaro Miyama, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π-Electronic ion pairs form a variety of assembled structures based on the shapes and electronic states of constituent charged π-electronic systems. As an example of π-expanded cations, benzoporphyrin Au^{III} complex exhibits the formation of charge-segregated assemblies in the crystal and liquid crystal states. In this study, the synthesis of naphthoporphyrin Au^{III} complex as a further π-expanded cation has been synthesized via the corresponding bicycloporphyrin Au^{III} complex for producing ion-pairing assemblies.
Keywords : ion pairs; π-electronic cations; ion-pairing assemblies; naphthoporphyrin

荷電π電子系は静電力と分散力がおもに寄与する$^{i}\pi-^{i}\pi$相互作用によって、さまざまな集合体を形成する。[1] これまで、+1 価のπ電子系カチオンとしてベンゾポルフィリン Au^{III} 錯体の合成に成功し、同種電荷種が積層した電荷種分離配置型集合体を単結晶および液晶状態で形成することを明らかにした。[2] 本研究ではさらにπ拡張したナフトポルフィリン Au^{III} 錯体（**NPAu**$^{+}$）の合成と適切な対アニオンの導入にともなう集合化を検証した。ナフトポルフィリン前駆体[3]（**NP′**）の Au^{III} 錯化およびイオンペアメタセシスによって前駆体 Au^{III} 錯体 **NP′Au**$^{+}$-X^{-}（X^{-} = $FABA^{-}$, $BArF^{-}$, $TFSI^{-}$）を合成し、さらに減圧下で加熱することで **NPAu**$^{+}$イオンペアへと変換した（Figure 1）。**NPAu**$^{+}$-$FABA^{-}$は難溶性であるナフトポルフィリンとは対照的に *N*-メチル-2-ピロリドンに溶解し、UV/vis 吸収スペクトルにおいて 407 および 713 nm にそれぞれ Soret 帯と Q 帯を示した。さらに、**NPAu**$^{+}$-$FABA^{-}$はヘキサゴナルカラムナー構造からなる集合体を形成することが示唆された。

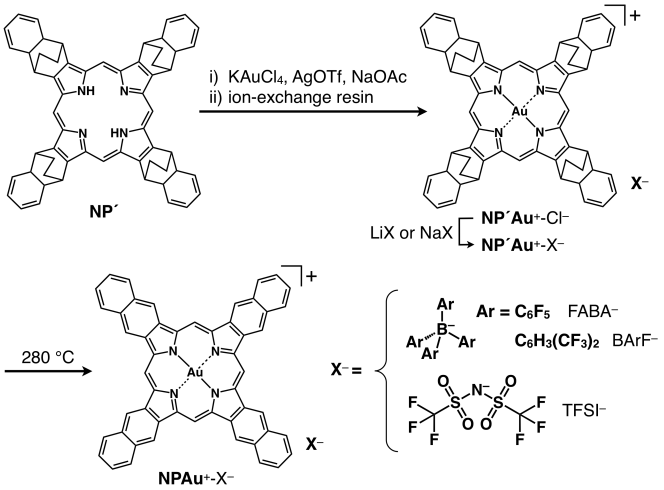


Figure 1. Synthesis of **NPAu**$^{+}$-X^{-} (X^{-} = $FABA^{-}$, $BArF^{-}$, and $TFSI^{-}$).

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170. 2) Maeda, H.; Nakajima, R.; Haketa, Y.; Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Ohta, K.; Ishibashi, Y.; Asahi, T. to be submitted. 3) Ishii, Y.; Ito, S.; Saito, Y.; Uno, D.; Oba, T. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 8892.

© The Chemical Society of Japan

ジベンゾセキシチオフェンをコア骨格とした近赤外吸収特性をもつキノイド型オリゴチオフェンの合成と物性

（阪大産研[1]・ 阪大 ICS-OTRI[2]）○張 越[1]・安藤 直紀[1,2]・家 裕隆[1,2]

Synthesis and Properties of Dibenzosexithiophene-based Quinoidal Oligothiophenes with Their Absorption in the Near-infrared Region ([1]*SANKEN, Osaka University,* [2]*ICS-OTRI, Osaka University*) ○Yue Zhang,[1] Naoki Ando,[1,2] Yutaka Ie[1,2]

Quinoidal oligothiophenes with a fused-ring structure are promising candidates for n-type semiconductors and near-infrared responsive materials due to their characteristic electronic structure. While a series of fused quinoidal oligothiophenes have been reported, derivatives containing 6-membered rings as a bridged moieties remain unexplored. In this context, we synthesized dibenzosexithiophene-based quinoidal oligothiophene (***endo*-DBST-CN**), where dicyanomethylene group was employed as a terminal unit. ***endo*-DBST-CN** showed not only high electron-acceptability but also its absorption in the near-infrared region (λ_{abs} = 782 nm) in the thin film state. In this presentation, synthesis and fundamental properties of ***endo*-DBST-CN**, and its application as an organic semiconducting material will be discussed.

Keywords : Quinoidal Structure; Biradical Character; Near-infrared Absorption; Organic Semiconductor Material

縮環構造をもつキノイド型オリゴチオフェンは、その特徴的な電子構造から n 型半導体や近赤外光応答性材料への展開が期待されている。これまでに、架橋部位に 5 員環構造をもつ縮環キノイド型オリゴチオフェンが報告されている。一方で、6 員環構造を架橋部位にもつ縮環キノイド型オリゴチオフェンは、π 共役骨格の拡張による電子構造の調整やより長波長領域での吸収特性の発現が期待されるが、その合成や物性は依然未開拓である。今回我々は、ジベンゾセキシチオフェン (DBST) をコア骨格とする員環構造を含む縮環キノイド型オリゴチオフェン誘導体の合成を行い (Figure 1a)、基礎物性の評価および有機半導体としての展開を検討した。

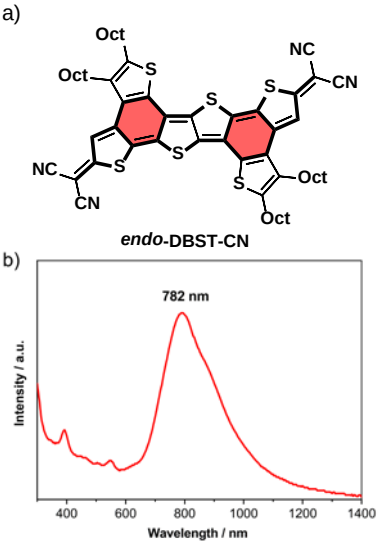


Figure 1. a) Chemical structure and b) UV-vis-NIR absorption spectrum in thin film of ***endo*-DBST-CN**

末端にジシアノメチレン基を導入した ***endo*-DBST-CN** は、サイクリックボルタンメトリー測定で可逆な酸化還元波を示し、電気化学的に安定であることが示唆された。低エネルギー逆電子分光法により見積った薄膜での電子親和力は 4.74 eV であり、***endo*-DBST-CN** の高い電子受容性が明らかとなった。また、薄膜での吸収スペクトルを測定した結果、近赤外領域 (λ_{abs} = 782 nm) に吸収特性を示すことがわかった (Figure 1b)。本発表では、***endo*-DBST-CN** の合成、基礎物性、および半導体特性について報告する。

© The Chemical Society of Japan

多次元の電荷移動経路を有するボール型金属錯体の開発

(金沢大院自然科学[1]・金沢大ナノマテリアル研[2])
○木本　優里[1]・中野　正浩[1]・古山　渓行[2]

Ball-shaped Metal Complexes with Multidimensional Charge Transfer Pathways

(*[1]Graduate School of Nature Science and Technology, [2]Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University.*)○Yuri Kimoto[1]・Masahiro Nakano[1]・Taniyuki Furuyama[2]

Most organic transistor materials with high charge mobility have multidimensional charge transfer pathways. However rational design of materials with multiple charge transfer pathways remains a challenging topic. Ball-shaped metal complexes have a unique three-dimensional structure, suggesting multidimensional charge transfer pathways by controlled packing structures. In this presentation, we synthesized various ball-shaped iron or ruthenium complexes and investigated the possibility of organic transistor materials. Single-crystal packing structures of the thienyl-substituted iron complex revealed multiple-dimensional charge transfer pathways with efficient intermolecular π-π interactions.

Keywords : Ball-shaped metal complex, Organic field-effect transistor, Three-dimensional structure, Charge transfer pathways, Intermolecular interaction

有機トランジスタ材料において高い電荷移動度を発現させるためには、多次元の電荷移動経路を発現できる分子配列が必要である。しかし、平面なπ骨格を用い、狙って電荷移動経路を増加させることは未だ困難な課題である。最近我々のグループが開発したボール型金属錯体[1]はπ骨格が十字に配置した特異な三次元構造を有している。そこで本錯体をもとにπ骨格を三次元的に集積させることができれば、電荷移動経路を狙って増加させることが出来ると考えた。本発表では、周辺置換基を各種変化させた誘導体における物性変化と電荷移動経路との関係について議論する。

様々な置換基を有するシアノアリール、ジイミン誘導体を原料とし、ボール型鉄またはルテニウム錯体を合成し、これらのトランジスタ特性を評価した。結果、特に周辺に 2-チエニル基を持つ錯体において良好な電荷移動度を示した (**Figure 1**)。錯体の詳細な構造解析から複数のπ-πスタッキング相互作用に基づく良好な重なりを持ったパッキング構造および、複数の電荷移動経路の発現を明らかにした。

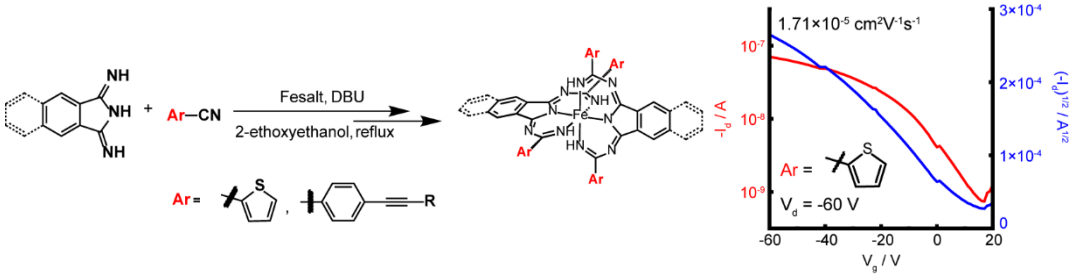


Figure 1. ボール型鉄錯体の合成(左)、およびトランジスタ特性(右)

1) Furuyama, T. *et al*. *Sci.Rep*. **2019**, *9*, 16528.

© The Chemical Society of Japan

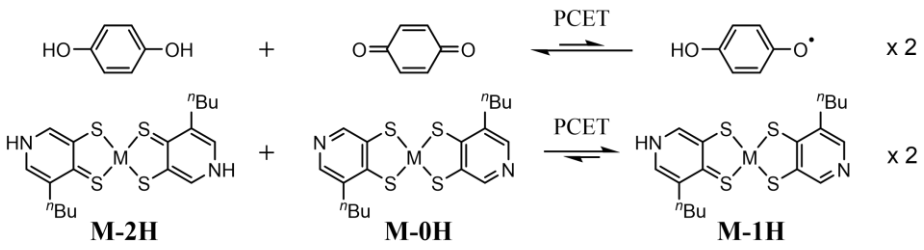
固体 PET 発現を目指したピリジンジチオレート錯体の物性

（阪大院理）○高妻 卓利[1]・久保　孝史[1]
Properties of pyridine dithiolate complexes for solid-state PET ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*,) ○Takuto Kohzuma,[1] Takashi Kubo[1]

Proton-coupled electron transfer (PCET) processes have been attracted not only in the fields of biology and chemical catalysis, but also from a new-material point of view. For example, hydroquinone-benzoquinone systems, known as quinhydrone, exhibits unique solid-state properties originating from both proton and electron transfers (PET) state under high pressure. To understand the fundamentals of PCET in the solid state, hydrogen-bonded charge-transfer complexes that exhibit PCET phenomena under milder conditions have been extensively studied. We prepared new planar electron donor molecules [bis(3,4-pyridinedithiolate)M] (M=Ni, Pd, Pt) equipped with dissociative protons. In this presentation, we will report the synthesis, crystal structures, and physical properties of M(3,4-pydt)$_2$. Furthermore, the behavior of M(3,4-pydt)$_2$ as a building blocks for complexes is also discussed, based on the pH dependence of redox potential and other properties.
Keywords ： Hydrogen Bond, Ni Complex, Dithiolate Complex, Redox, Proton-Electron Transfe

プロトン共役電子移動（PCET=Proton Coupled Electron Transfer）過程が固体で起こる系に、ハイドロキノンとベンゾキノンからなるキンヒドロン錯体が挙げられる。この錯体はGPa単位の高圧条件下においてセミキノンにあたるPET状態(Proton Electron Transfer State)が発現することが知られている[1)]。常圧でPET状態を達成するためにはセミキノンラジカルに相当する寄与を安定化する必要があり、遷移金属錯体を用いてこれを達成しようという研究が行われてきた[2)]。

以下に示す M-bis(3,4-pyridinedithiolate)（以降、中心金属とプロトンの数から **Ni-2H** などと略記する）は、中性状態において **M-2H**、**M-1H**、**M-0H** の構造をとることが許されており、それぞれキンヒドロン錯体におけるハイドロキノン、セミキノン、ベンゾキノンと等価である。本発表では、プロトンドナーであり、かつ電子ドナーである **M-2H** (M=Ni, Pd, Pt)の合成、及び酸化挙動をはじめとする物性について報告する。**M-2H** の吸収スペクトルの時間経過や pH 依存 CV などからプロトンと電子の連動性について考察し、固体での PET 状態構築に有用であるかを議論する。



キンヒドロン錯体とM-bis(3,4-pyridinedithiolate)の均化反応

1) Nakasuji, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1862-1864
2) Kubo, Nakasuji, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1162-1170

© The Chemical Society of Japan

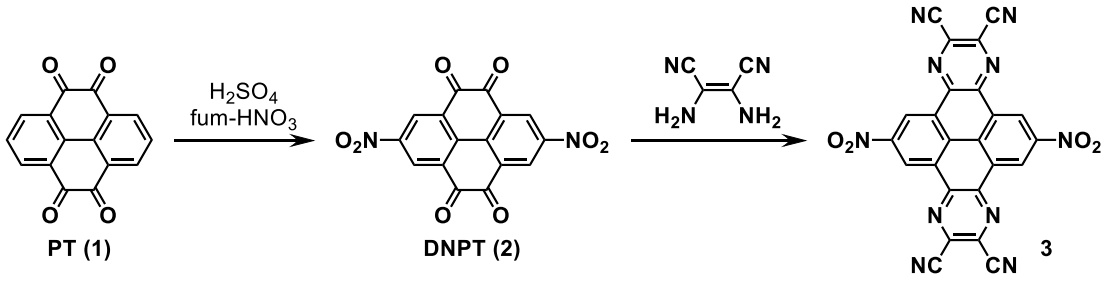
高い電子受容性を示すピレン誘導体の合成と応用

（相模中研[1]）○森迫 祥吾[1]・磯田 恭佑[1]
Synthesis and Applications of a Strongly Electron-Accepting Pyrene Derivative
([1]*Sagami Chemical Research Institute*) ○Shogo Morisako,[1] Kyosuke Isoda[1]

π-Conjugated molecules, represented by benzene and naphthalene, have much attention from a viewpoint of their π-electron rich properties applicable to p-type semiconductors.[1] By contrast, the development of π-electron deficient molecules still lags behind, despite their potential applications in n-type semiconductors and organic secondary batteries.[2] Therefore, the expansion of electron-accepting π-electron molecule library has been desired. In this study, we developed an electron deficient pyrene derivative **3**. Herein, we present the synthesis of **3** by dinitration of pyrenetetraone **1**, followed by cyclization of dinitropyrenetetraone **2**. In addition, the electrochemical measurement and the cocrystallizations of **3** with π-electron rich molecules to form charge-transfer complexes will also be described.

Keywords : Pyrene; Electron acceptor; Cocrystal

ベンゼンやナフタレンに代表される電子豊富なπ共役分子は、その優れた電子供与能を利用したp型半導体への応用が期待されている[1)]。一方、n型半導体や有機二次電池としての応用が期待されている電子不足なπ共役分子の開発は比較的遅れている[2)]。そこで本研究では、ピレンを母骨格とする電子不足なπ共役分子**3**の開発を行った。ピレンテトラオン**1**に濃硫酸と発煙硝酸を作用させることでジニトロピレンテトラオン**2**を合成し[3)]、次いでジアミノマレオニトリルとの反応により、ピラジン縮環ジニトロピレン**3**の合成に成功した。各種スペクトルおよび単結晶X線構造解析により同定を行い、構造パラメータを明らかとした。また、得られた**3**をテトラセン共存下にて再結晶すると、**3** とテトラセンが交互積層した電荷移動錯体が得られた。**3**の電気化学測定および種々の電子豊富なπ共役分子との共結晶化についても検討したので、併せて報告する。



1) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis,Properties and Applications*; Wiley-VCH, **2006**.
2) Y. Zhang, Y. Wang, C. Gao, Z. Ni, X. Zhang, W. Hu, H. Dong, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 1331.
3) H. Gao, A. R. Neale, Q. Zhu, M. Bahri, X. Wang, H. Yang, Y. Xu, R. Clowes, N. D. Browning, M. A. Little, L. J. Hardwick, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9434.

© The Chemical Society of Japan

パーフルオロアルキル化を鍵とするフッ素系溶媒に可溶なアニオン性ホウ素クラスターの開発

(信大繊維[1]・信大 RISM[2]) ○岩下 颯太[1]・木村 睦[1,2]・北沢 裕[2]

Perfluoroalkylation of Carborane Anion and Tuning of the Solubility Toward Fluorous Solvent

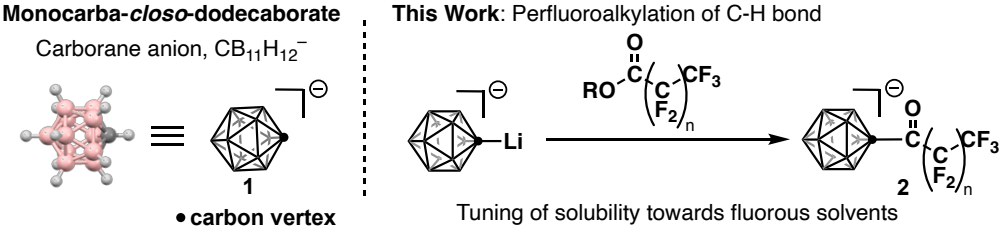
([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials*) ○Sota Iwashita,[1] Mutsumi Kimura,[1,2] Yu Kitazawa[2]

Carborane anion $CB_{11}H_{12}^-$ has attracted attention because of its high chemical stability in the field of metal-ion batteries. To extend the utility of carborane anion-based electrolytes, utilization of fluorous solvents is crucial; however, metal salts of carborane anion are generally insoluble towards fluorous solvents. In this work, we developed a new molecular design based on the perfluoroalkylation of carborane anion, which achieves the tuning of solubility towards fluorous solvent.

Keywords : Boron Cluster, Metal Ion-Batterie , Fluorous Solvent

カルボランアニオン (Monocarba-*closo*-dodecaborate, $CB_{11}H_{12}^-$, **1**) は、1 個の炭素と 11 個の 1 価のホウ素を含むアニオン性のクラスター分子である。高い剛直性・対称性に加え、求核性・塩基性が極めて低い分子であるため、イオン伝導材料としての利用が期待されている [1]。近年フッ素系溶媒の使用により二次イオン電池の性能が飛躍的に高まることが報告されている [2]。しかし、現状ではカルボランアニオンの金属塩をフッ素系溶媒に溶解させることは困難である。これは、カルボランアニオンの表面が水素で覆われているため、フッ素系溶媒に対する親和性に乏しいためである。本研究では、カルボランアニオン炭素頂点にパーフルオロアルキル基を導入することで、フッ素系溶媒に対する溶解性向上を目指した。

検討の結果、炭素頂点をリチオ化したカルボランアニオンに対してパーフルオロアルキルエステルを作用させることで、高収率でパーフルオロアルキル化体 **2** を合成できることを見出した。本手法ではパーフルオロアルキル部分の長さが異なる種々の誘導体も合成可能であった。さらに、対カチオンとしてセシウムカチオンを選択し、フルオラス溶媒に対する溶解性を評価した。修飾化を施していない Cs・**1** はフルオラス溶媒に対し全く溶解しない一方で、Cs・**2** は高い溶解性を有することが判明した。また、ホウ素頂点を修飾化した場合とも比較することで、フルオラス溶媒に対しての溶解性を向上させるための最適な分子設計指針を明らかにしたので報告する。



1) Lavallo, V. *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262–8290.
2) Lu, Y. *et al. eScience* **2021**, *1*, 163–177.

© The Chemical Society of Japan

Luminescent Species Control of π-Conjugated Molecules Based on the Skeleton of Anionic Carboranes

(*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takumi Yanagihara, Kazuo Tanaka
Keywords: Carborane; Conjugated System; Cluster Compound; Photoluminescence

Carborane (CB) is a cluster compound composed of hydrogen, boron and carbon atoms. CBs have structural diversity with different numbers of vertices and carbon atoms (Figure 1)[1]. Their electrons are three-dimensionally delocalized, and their shape is spherical and bulky. We especially focus on three anionic CBs (CBAs): ***c*10CBA**, ***c*12CBA** and ***n*CBA**. By evaluating optical properties of combinations of these CBAs and π-conjugated molecules, we investigated how differences in CBAs affect the luminescence behavior of π-conjugated molecules.

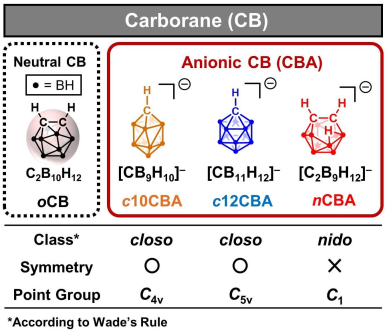
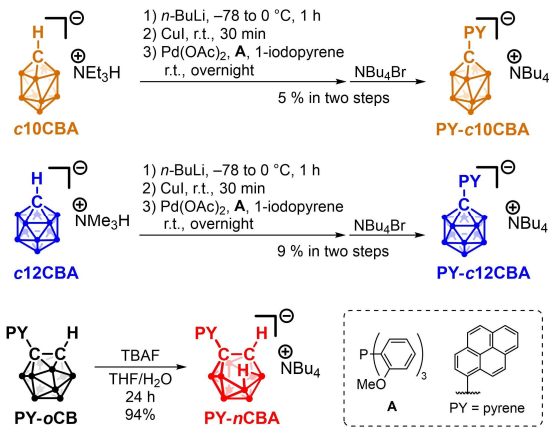


Figure 1. Structure of carboranes.

We synthesized pyrene-substituted CBAs according to the kinds of literature (Scheme 1)[2,3]. Figure 2 shows the results of optical measurements in acetonitrile solution. **PY-*c*10CBA** and **PY-*c*12CBA**, which have high symmetry, exhibited locally excited (LE) emission derived from pyrene, whereas **PY-*n*CBA**, which has less symmetry, exhibited intramolecular charge transfer (ICT) emission. On the day of the presentation, we will discuss the origin of these differences in luminescence behavior.

Scheme 1. Synthetic procedure of pyrene-substituted CBAs



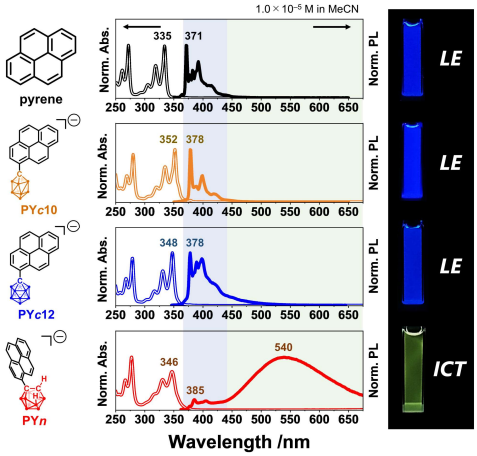


Figure 2. UV-vis absorption and PL spectra in 1.0×10^{-5} M acetonitrile solution.

[1] Wade, K. *et al*. *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
[2] Uchiyama, M. *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8017–8021.
[3] Tanaka, K. *et al*. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 10550–10554.

© The Chemical Society of Japan

脂溶化カルボランアニオンを利用した高溶解性マグネシウム塩の開発

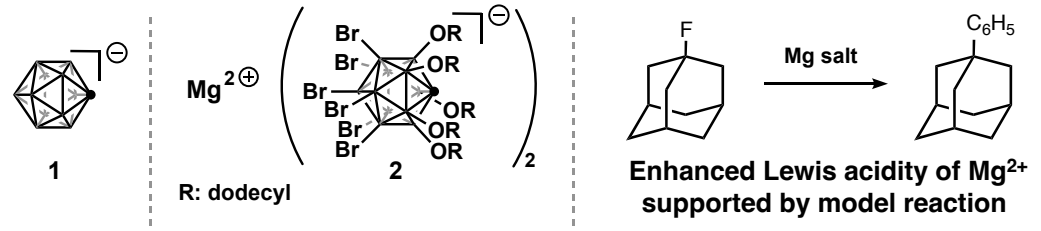
(信大繊維[1]・信大 RISM[2]・東大院薬[3]) ○小池 裕太[1]・木村 睦[1,2]・内山 真伸[2,3]・北沢 裕[2]
Development of Highly Soluble Magnesium Salts Based on Lipophilic Carborane Anion
([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials,* [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*) ○Yuta Koike,[1] Mutsumi Kimura,[1,2] Masanobu Uchiyama,[2,3] Yu Kitazawa[2]

Magnesium cation shows high reactivity because of its divalent nature and attracted increasing attention in the fields of catalyst and energy materials. However, utilization of magnesium salt is limited because of its low solubility due to its stronger Coulomb force compared with monovalent metal cation. Utilization of high polarity solvent attenuates its Lewis acidity. In this work, we developed highly soluble magnesium salt based on lipophilic carborane anion, which achieves high solubility in low polarity solvents such as hexane.
Keywords: Magnesium, Boron Cluster, Lipophilic

マグネシウムイオンは２価のカチオンであることから、次世代イオン電池や 高活性 Lewis 酸触媒への応用が期待されている。多価カチオンであることに由来し、カチオン-アニオン間に強いクーロン力が生じてしまうため、現状では溶解に高極性溶媒が必要となる。しかし、この溶媒環境では溶媒和が生じ、マグネシウムイオン本来の反応性を引き出すことができていないと考えられる。本来の活性を引き出すためには、マグネシウムイオンと溶媒、対アニオンの配位を抑制する必要がある。

本研究では、弱配位性であるカルボランアニオン ($CB_{11}H_{12}^-$, **1**)[1] をアルキル化した脂溶性アニオンを用いて新規マグネシウム塩を合成し、低極性溶媒への溶解性向上による Lewis 酸性の向上を明らかにした。

種々検討の結果、当研究室で開発されたカルボランアニオンドデシル体 **2** を利用した対カチオン変換によりマグネシウム塩 Mg・$\mathbf{2}_2$ を合成した。Mg・$\mathbf{2}_2$ は従来の極性溶媒に加えヘキサンのような低極性溶媒に高い溶解性を有することが判明した。本分子を有機反応へ利用したところ、単結合の中で難易度が高い C–C、C–F 結合の活性化において Lewis 酸触媒活性を示すことが明らかになった。本反応は通常のマグネシウム塩では進行しないことから活性の高いマグネシウムカチオンが系中で生成していることが示唆された。



(1) Lavallo, V. *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262–8290.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis and Optical Properties of *o*-Carborane-Based Solid-State Fluorescent Probes through Electron Transfer

(Graduate School of Engineering, Kyoto University)
○Shunsuke NISHIYAMA, Kazuo TANAKA

Keywords: Carborane, Optical Property, Pyrene, Boron Cluster

Fluorescent probes have attracted attention in many fields, such as biology and the environment, because of highly sensitive and non-invasive imaging in a system in real-time. Fluorescent probes through photoinduced electron transfer (PeT) are the most famous, and various have been designed and synthesized. However, there are rarely reported examples of solid-state fluorescent probes due to limitations such as aggregation caused quenching (ACQ). In this study, a combined compound (**CBP-DEA**, Figure 1) of the *o*-carborane derivate as the solid emission material and PeT-activating aniline was synthesized and investigated the optical properties and the acid-base response, compared with **CBP-H** (Figure 1)[1].

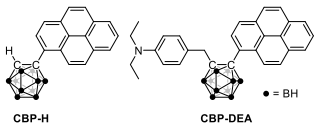


Figure 1. Chemical structures of **CBP-H** and **CBP-DEA.**

Initially, the luminescence properties of **CBP-H** and **CBP-DEA** in THF solution (Figure 2a). The PL absolute quantum yield (Φ_{PL}) of **CBP-DEA** was much lower than that of **CBP-H** in THF. This quenching mechanism can be explained by the typical PeT. This phenomenon was also observed in the crystalline sample. To support PeT characters of the **CBP-DEA**, the quantum chemical calculations were performed (Figure 2b). In the pristine state, because the energy level of the aniline moiety's molecular orbital (MO) exists between the energy level of the *o*-carborane-pyrene moiety's MOs, the fluorescent was quenching by PeT. In contrast, because the MO of aniline moiety in the cation state was stabilized and the energy level was absent between the energy level of the *o*-carborane-pyrene moiety's MOs, **CBP-DEA** can fluoresce. Based on the calculation, we considered that PeT was hindered by the cationization of **CBP-DEA** and investigated the acid-base response of **CBP-DEA**. Exposure of **CBP-DEA** in the crystal state to acid increased Φ_{PL} and exposure to base decreased Φ_{PL} (Figure 2c). In summary, the *o*-carborane-based fluorescent probe **CBP-DEA** shows that PeT can be controlled by acid-base exposure in the solid state, suggesting that *o*-carborane derivate is a promising platform for solid-state fluorescent probes.

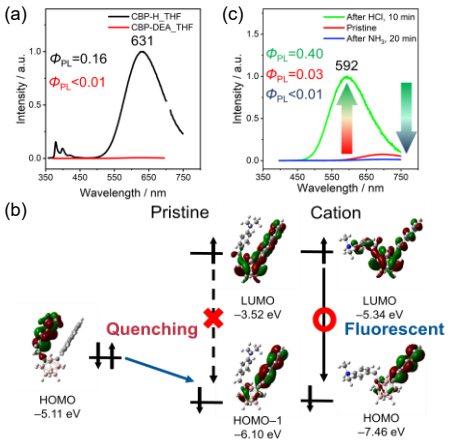


Figure 2. Photoluminescence (PL) spectra and absolute PL quantum yield (Φ_{PL}) of (a) **CBP-H** and **CBP-DEA** in THF (1.0×10^{-5} M) and (c) **CBP-DEA** before and after acid-base exposure in the crystal state. (b) Calculated structure and molecular orbitals of **CBP-DEA** in the excited states at the pristine (left) and the cation (right). (*N*,*N*-Diethylaniline moiety is replaced by *N*,*N*-dimethylaniline.)

1) Nishino, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 16, 4064–4067

© The Chemical Society of Japan

新奇アゾメチン骨格を用いた二核超原子価スズ化合物の合成と光学特性

（京大工[1]・京大院工[2]）○田中 健登[1]・谷村 和哉[2]・権 正行[2]・田中 一生[2]
Synthesis and Optical Properties of Dinuclear Hypervalent Tin Compounds Based on Novel Azomethine Scaffolds ([1]*Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)
○Kento Tanaka[1], Kazuya Tanimura[2], Masayuki Gon[2], Kazuo Tanaka[2]

We have reported narrow HOMO-LUMO energy gaps and unique optical properties of the π-conjugated scaffold using hypervalent states of heavy elements [1]. In addition, dinucleation which incorporates two heteroatoms into a ligand has a potential to provide different optical properties from mononuclear compounds [2].

In this research, we synthesized dinuclear hypervalent tin compounds **TPhCN** and **TPhNC** (Figure 1) with two azomethine ligands with different azomethine bond directions. As a result, the optical properties of the two compounds showed differences in absorption and emission wavelengths and quantum yields and so on (Figure 2). Density function theory calculations suggested that the electronic distributions of the molecules contribute to the differences in optical properties. We also carried out polymerization of each dinuclear compound and evaluated the optical properties.

Keyword: Conjugated polymer; Near-infrared emission; Hypervalent Tin; Azomethine; Dinuclear Compounds

当研究室では、高周期元素の超原子価状態が π 共役系骨格に与える電子的効果を用いた HOMO と LUMO の狭エネルギーギャップ化および特異な光学特性を報告している[1]。また、2 つのヘテロ原子を配位子に組み込む二核化により、単核構造では見られなかった光学特性の発現を確認している[2]。

本研究において、合成が容易かつ二つのアゾメチン結合の向きが異なる二種類の骨格に対して、スズを導入した二核超原子価化合物 **TPhCN**, **TPhNC** を合成した (Figure 1)。二つの化合物の光学特性には吸収・発光波長や量子収率などに違いが見られ (Figure 2)、量子化学計算から、分子の電荷分布の違いがエネルギー準位の差に寄与していることを考察した。また、それぞれの二核化合物において共役系高分子化を行い、光学特性を評価したので、当日詳述する。

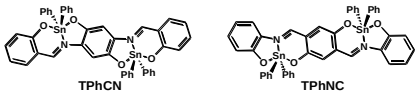


Figure 1. Chemical structures of dinuclear compounds.

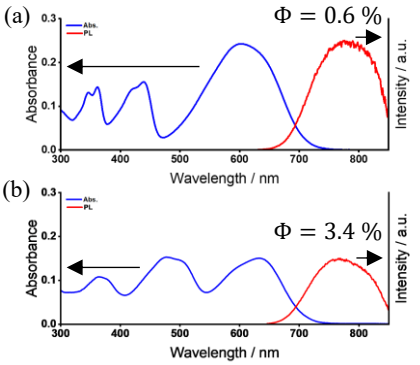


Figure 2. UV–vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of (a)**TPhCN**, (b)**TPhNC** (1.0×10^{-5} M in toluene).

[1] Gon, M.; Ito, S.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2290–2301.
[2] Ohtani, S.; Nakamura, M.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6576–6578.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 E1121(11号館 [2階] 1121)

[E1121-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：加藤 研一、吉沢 道人

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1121-1pm-01]
トリスレゾルシンアレーンの立体配座における溶媒効果

○井上 翔一朗[1] (1. 広島大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1121-1pm-02]
カテコールを回転子とするかご型分子ローターの合成と溶液中の回転運動観察

○岸井 飛[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1121-1pm-03]
π縮環プロペランにおける中心炭素-炭素単結合を軸としたねじれ運動

○田中 健策[1]、金田 知也[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大WPI-NanoLSI)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1121-1pm-04]
分子極性ローターとしてのオキシジフルオロフェニレン架橋かご型化合物の合成と誘電特性

○大沼 廉[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1121-1pm-05]
[1.1]および[2.2]パラシクロファンのジカチオンにおける三次元芳香族性に関する理論化学的研究

○鳥越 優河[1]、茅原 栄一[1]、岸 亮平[2]、山子 茂[1] (1. 京大化研、2. 阪大院基礎工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1121-1pm-06]
パラジウム触媒による$C(sp^2)$-$C(sp^3)$カップリング反応を利用した[1_n]パラシクロファンの新規合成法の開発

○高橋 大地[1]、楽満 憲太[1]、横山 明弘[1] (1. 成蹊大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1121-1pm-07]
チアゾール環と窒素架橋を有するカリックス[3]ピロール類縁体の合成

© 2024 公益社団法人日本化学会

○柴田 昂太郎[1]、渡辺 敬太[2]、米田 友貴[2]、井手 雄紀[3]、猪熊 泰英[2,3] (1. 北大工、2. 北大院工、3. 北大 WPI-ICReDD)

14:10 ~ 14:20

休憩

日本語

14:20 ~ 14:30

[E1121-1pm-08]

チアントレンを基盤としたチアカリックス[*n*]アレーン類の合成と構造、性質

○磯崎 萌[1]、上田 将史[1]、真崎 康博[1] (1. 北里大院理)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1121-1pm-09]

チアゾール環形成によるcalix[3]pyrrole類縁体の直接環化合成とその金属錯化

○渡辺 敬太[1]、稲葉 佑哉[1]、米田 友貴[1]、井手 雄紀[2]、猪熊 泰英[1,2] (1. 北大院工、2. 北大 WPI-ICReDD)

英語

14:40 ~ 14:50

[E1121-1pm-10]

大環状オリゴケトン前駆体を用いたシクロ[n]ピロール誘導体の合成

○孫 宇華[1]、米田 友貴[1]、井手 雄紀[2]、猪熊 泰英[1,2] (1. 北大院工、2. 北大 WPI-ICReDD)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1121-1pm-11]

in,out-ジブチルジシラ[10.10.10]ビシクロアルカンの合成と溶液中の同相変換

○本吉 玄[1]、稲垣 佑亮[1]、瀬高 渉[1] (1. 東京都立大学)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1121-1pm-12]

酢酸エステルの匂いと炭素数および分子構造との関係について

○井上 翔也[1] (1. 早稲田中学高等学校)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1121-1pm-13]

準安定配座固定による柔軟なマクロサイクル分子の効率的合成

○関口 若那[1]、芝間 夏樹[1]、前田 晃佑[1]、岩本 貴寛[1]、石井 洋一[1] (1. 中央大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1121-1pm-14]

Dアミノ酸を周期的に配置した環状ペプチドの合成

○照岡 大岳[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

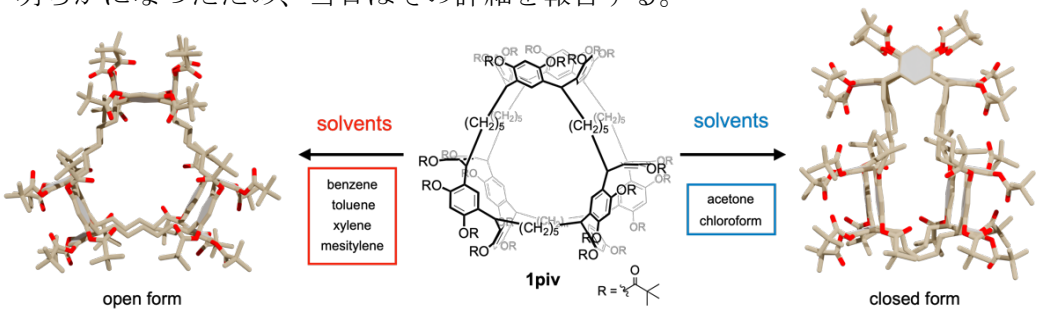
© 2024 公益社団法人日本化学会

トリスレゾルシンアレーンの立体配座における溶媒効果

（広島大院先進理工[1]・広島大 WPI-SKCM[2 2]）○井上 翔一朗[1]・下山 大輔[1]・関谷 亮[1]・灰野 岳晴[1,2]
Solvent effect on conformation trisresorcinarene derivative ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*International Institute of sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (SKCM[2]), Hiroshima University*) ○Shoichiro Inoue,[1] Daisuke Shimoyama,[1] Ryo Sekiya,[1] Takeharu Haino[1,2]

Macrocyclic host molecules have received much attention in the field of supramolecular chemistry. Our group has developed trisresorcinarenes which are composed of three resorcinarene units linked by odd numbered alkyl chains[1]. These macrocyclic molecules have a large internal space and are expected to function as hosts. Indeed, in the solid state, it was found to encapsulate a variety of aliphatic and aromatic hydrocarbons.[2] Trisresorcinarene is almost insoluble in organic solvents, but the solubility was greatly improved by introducing a pivaloyl group into the hydroxyl group. Interestingly, ^{1}H NMR measurements showed a change in signal depending on the different solvents, suggesting a conformational change depending on the size and shape of the solvent. Furthermore, X-ray crystallographic analysis of single crystals obtained from different solvents revealed two types of conformations, the details of which will be reported in this presentation.
Keywords : Supramolecular chemistry

近年、マクロサイクリックホスト分子の研究が盛んに行われている。当研究室では、3つのレゾルシンアレーン骨格が奇数アルキル鎖によって連結された大環状化合物であるトリスレゾルシンアレーンの合成を報告している[1]。この化合物は大きな内部空洞を持ちホスト分子として機能することが期待できる。実際に、固体状態では様々な脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素を包接することが分かった[2]。トリスレゾルシンアレーンは有機溶媒にほとんど溶解しないが、Piv 基を水酸基に導入することで溶解性が大きく向上した。興味深いことに、^{1}H NMR の測定では、異なる溶媒よるシグナルの変化が確認され、溶媒のサイズや形状によるコンフォメーション変化が示唆された。さらに、異なる溶媒から得られた単結晶の X 線結晶構造解析から、2 種類の立体配座が明らかになったため、当日はその詳細を報告する。



1) D. Shimoyama, R. Sekiya, H. Kudo, T. Haino, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 352.
2) D. Shimoyama, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 12582.

© The Chemical Society of Japan

カテコールを回転子とするかご型分子ローターの合成と溶液中の回転運動観察

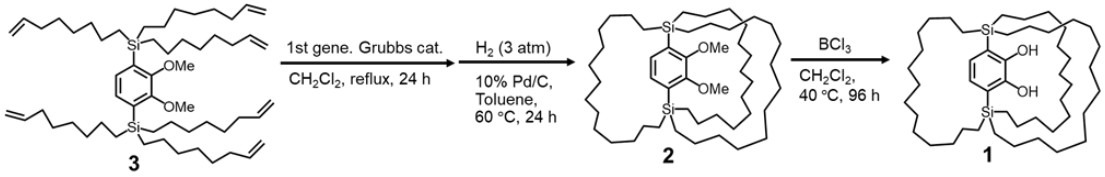
（都立大院都市環境[1]）○岸井 飛[1]・稲垣 佑亮[1]・瀬高 渉[1]
Synthesis of a Catechol-diyl Bridged Macrocage and Rotation of the Rotor in Solution
([1]*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Hyu Kishii,[1] Yusuke Inagaki,[1] Wataru Setaka[1]

Molecules with a bridged π-system in a large cage framework are called molecular gyrocopes,[1)] because the π-system exhibits rotational motion inside the cage. In this study, a novel molecular gyrotop with a catechol-diyl as a rotor **1** was synthesized (**Scheme 1**). The molecular structures of **1** and the precursor **2** which has a 1,2-dimethoxybenzene-diyl rotor were clarified. The motion of the rotor of **1** in solution was compared with that of **2** by using temperature-dependent NMR spectra, and the rotation could be observed by coalescence of α-CH_2 signals of the cage. It was found that the energy barriers for rotation increased with the increasing the bulkiness of the substituents on the oxygen atoms of the rotor.
Keywords : Macrocage Compound; Molecular Rotor; Temperature Dependent NMR; Catechol

大規模かご型アルキル骨格内にπ電子系が架橋した分子は、構造の類似性から分子ジャイロコマと呼ばれている。当研究グループでは、ナフタレン-1,4-ジイルを回転子とする誘導体において、溶液中における回転エネルギー障壁のかごサイズ依存性を明らかにしていた。[1)] 本研究では、カテコール-ジイルを回転子とする分子ローター**1** を新規に設計・合成し、この合成前駆体である 1,2-ジメトキシベンゼン体 **2** と溶液中におけるπ電子系の回転運動を温度可変 NMR により比較、考察した。また結晶構造についても明らかにした。

目的化合物 **1** は、常法に従い合成した（**Scheme 1**）。**1** および **2** の結晶中の構造を、単結晶 X 線構造解析により確認した。これらの溶液中におけるかご骨格に対する回転子の運動を、温度可変 NMR で調査した。その結果、**2** では、かご骨格に対するジメトキシフェニレンの制限回転が観察された。一方、**1** では、低温においても高温状態と同様の回転運動が観察された。以上より、回転子の立体障害を置換基の種類により調節することで、かごに対する回転のエネルギー障壁を制御することが可能であることが示された。

Scheme 1. Synthesis of compounds **1** and **2**.



1) W. Setaka, A. Koyama, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5092-5095.

© The Chemical Society of Japan

π縮環プロペランにおける中心炭素–炭素単結合を軸としたねじれ運動

（京大工[1]・京大院工[2]・金沢大 WPI-NanoLSI[3]）○田中 健策[1]・金田 知也[2]・加藤 研一[2]・大谷 俊介[2]・生越 友樹[2,3]
Twist motion along central C–C single bonds in π-fused propellanes ([1]*Faculty of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [3]*WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University*) ○Kensaku Tanaka,[1] Tomoya Kaneda,[2] Kenichi Kato,[2] Shunsuke Ohtani,[2] Tomoki Ogoshi[2,3]

Propellanes fused with π-conjugated units possess three-dimensional (3D) structures with activity for modification reactions, inter-unit through-space interactions, and free volume surrounded by the π-units.[1-4] These propellanes have been used as 3D building blocks. Among them, biphenyl-fused propellanes have distinctive twisted conformations around the central C–C bond (Figure 1a). For applications to chiroptical organic materials, we evaluated the twist motion of four propellanes fused with different numbers of biphenyl units by CD measurements. From these experiments, we found that propellanes with more biphenyl units have more stable twisted conformations (Figure 1b).

Keywords：propellane; chirality; twist

π共役系が縮環したプロペランは、修飾反応への活性や広い共役系からなる三次元構造を持つ特徴的な有機骨格である。[1-4] このようなπ縮環プロペランの中でもビフェニルが縮環したプロペランには中心の炭素–炭素単結合を軸とした構造のねじれが存在するため(Figure 1a)、キラルな有機材料への展開が期待されている。そこで本研究では、縮環したビフェニルの数が異なる四種類のプロペランについて、円偏光二色性(CD)測定等の実験からねじれ運動特性の評価を行った。その結果、ビフェニルの縮環数が増加するにつれて、ねじれ配座がより安定となることが分かった(Figure 1b)。

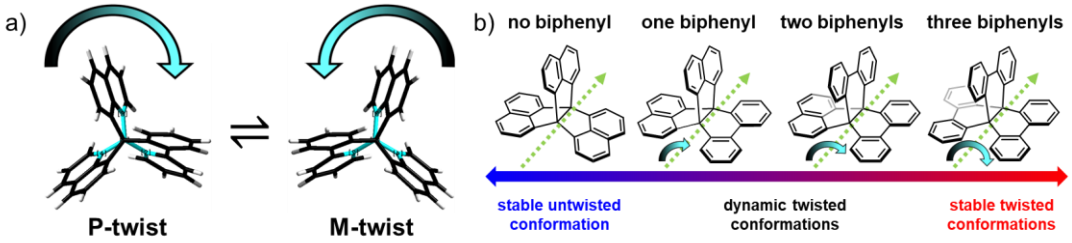


Figure 1. a) ビフェニルが縮環したプロペランのねじれ運動　b) ナフタレンおよびビフェニルが縮環したプロペラン分子群

1) G. Wittig, W. Schoch, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *749*, 38–48; 2) G. Dyker, J. Körning, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1733–1735; 3) T. Kubo, S. Miyazaki, T. Kodama, M. Aoba, Y. Hirao, H. Kurata, *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 3801–3803; 4) K. Kato, N. Seto, K. Chida, T. Yoshii, M. Mizuno, H. Nishihara, S. Ohtani, T. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1296–1302.

© The Chemical Society of Japan

分子極性ローターとしてのオキシジフルオロフェニレン架橋かご型化合物の合成と誘電特性

（都立大院都市環境[1]）○大沼　廉[1]・稲垣　佑亮[1]・瀬高　渉[1]

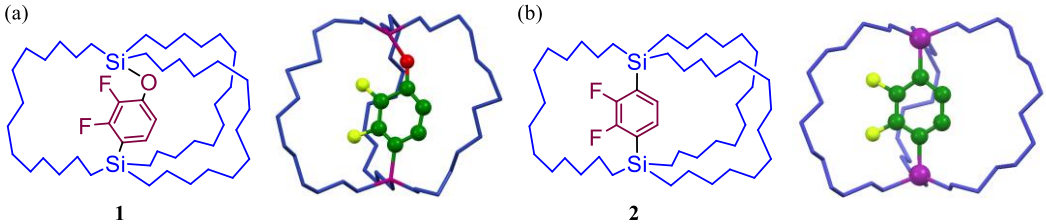
Synthesis and Dielectric Properties of an Oxydifluorophenylene-Bridged Macrocage as a Molecular Dipolar Rotor ([1]*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*) ○Ren Onuma,[1] Yusuke Inagaki,[1] Wataru Setaka[1]

Macrocage molecules with a bridged π-electron system are called molecular gyrotop, because the π-electron system can rotate inside the cage.[1)] In this study, oxydifluorophenylene-bridged macrocage **1** were synthesized. as a dipolar rotor with a tilted rotational axes. The structure of **1** in a crystal was characterized by X-ray crystallography, and it was found that there is sufficient space for the difluorophenylene to flip and rotate inside the cage. The rotational dynamics of the dipolar rotor in a crystalline state was confirmed by dielectric relaxation measurements.

Keywords ; Artificial Molecular Dipolar Rotor; Dielectric Relaxation Measurements; X-ray Crystallography; Organosilicon Compound

大規模かご型アルキル骨格内にπ電子系が架橋した分子は、結晶中でも回転子であるπ電子系が回転可能であるため、分子ジャイロコマと呼ばれている。[1)] 本研究では、回転子に極性π電子系のオキシジフルオロフェニレンを架橋した化合物 **1** を、傾いた回転軸を有する極性固体分子ローターとして新規に合成し、その結晶構造と誘電特性について、すでに報告しているジフルオロフェニレン架橋体 **2** [2)] と比較した。

分子ローター**1** の結晶中の構造は、X 線解析によりを確認した（図１）。化合物 **2** と比較して **1** では、ジフルオロフェニレンが２つのケイ素を結ぶ軸に対して傾いている構造が確認された。**1** の粉末の誘電率を測定したところ、ジフルオロフェニレン環の反転運動による誘電緩和が観察され、結晶内における分子運動が示された。



1 **2**

Figure 1. (a) Molecular structures of oxydifluorophenylene-bridged macrocage **1** and (b) difluorophenylene-bridged macrocage **2** (ref. 2).

1) W. Setaka, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14560.
2) T. Tsuchiya, Y. Inagaki, K. Yamaguchi, and W. Setaka, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2423.

© The Chemical Society of Japan

[1.1]および[2.2]パラシクロファンのジカチオンにおける三次元芳香族性に関する理論化学的研究

(京大化研[1]・阪大院基礎工[2]) ○鳥越優河[1]・茅原栄一[1]・岸亮平[2]・山子茂[1]
Theoretical Studies on Three-dimensional Aromaticity of [1.1] and [2.2]Paracyclophane Dications ([1]*Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.* [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.*) ○ Yuga Torigoe,[1] Eiichi Kayahara,[1] Ryohei Kishi,[2] and Shigeru Yamago[1]

Here, we report theoretical studies on the three-dimensional aromaticity of neutral and dicationic [1.1] and [2.2]paracyclophanes (PCP) **1** and **2**, respectively. Structural analysis by the DFT calculation revealed that dication $\mathbf{1}^{2+}$ has a shorter interatomic distance between the bridge-head carbons and a larger bond length-alternation than neutral **1**, suggesting a higher contribution of the quinoidal structure ($\mathbf{1'}^{2+}$). The NICS and GIMIC calculations suggested the presence of the diatropic ring current via through-space conjugation in $\mathbf{1}^{2+}$ and the appearance of three-dimensional aromaticity with $[4N + 2]\,\pi$ electron system. The results of **2** will be discussed in this presentation.
Keywords：*Paracyclophane; Cyclophane; Dication; Through-space Conjugation; Three-dimensional Aromaticity*

従来、芳香族性は平面アヌレン構造を持つ分子で観測されていたが、近年、その対象が拡張してきている。なかでも、三次元芳香族性は Schleyer[1)]により理論的に提唱された興味深い芳香族性であり、実際にノルコロール金属錯体の二量体[2)]での発現が実験的に示されている。しかし、これまで単純な炭化水素で観測された例はない。我々は、[1.1]および[2.2]パラシクロファン(PCP)**1a**, **2a** の誘導体である **1b-c**, **2b-c**[3)]の有効な合成法を最近開発したことから、新たな三次元芳香族性分子の創製に興味を持った。そこで本研究では、実験に先立ち、中性の **1** およびジカチオン $\mathbf{1}^{2+}$におけるスルースペース共役を介した三次元芳香族性発現の可能性について、理論計算による検討を行ったので報告する。

DFT 計算（B3LYP-D3BJ/6-31+G**）で求めた **1**、$\mathbf{1}^{2+}$の最安定構造を比較したところ、$\mathbf{1}^{2+}$は **1** よりも橋頭位炭素間距離が短く、かつ、パラフェニレン部位の結合交替が大きく、キノイド性構造 $\mathbf{1'}^{2+}$の寄与が大きいことが分かった。次に NICS 計算により PCP 環の中心における遮蔽効果を見積ったところ、**1** では正の値を示したのに対して、$\mathbf{1}^{2+}$では-14~-32 ppm と強い遮蔽効果が観測された。さらに、GIMIC 計算[4)]からも、$\mathbf{1}^{2+}$においてスルースペース共役を介した反磁性環電流の存在が示唆された（Figure 1b）。これらの結果は、ジカチオンにおける$[4N + 2]\,\pi$ 系の三次元芳香族性の発現を示唆している。

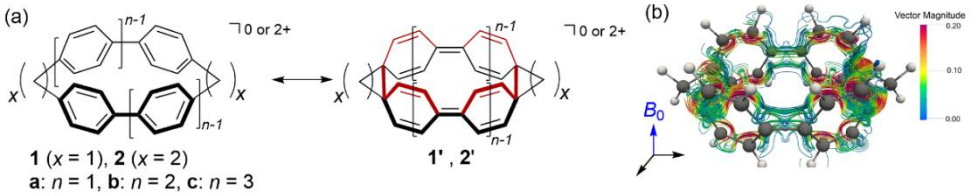


Figure 1. (a) Resonance structures of neutral and dicationic **1** and **2**. **(b)** Calculated magnetically induced current in $\mathbf{1b}^{2+}$ obtained from the GIMIC calculation.

References

1. Corminboeuf, C.; Schleyer, P.; Warner, P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3263.
2. Nozawa, R.; Kim, J.; Oh, J.; Lamping, A.; Wang, Y.; Shimizu, S.; Hisaki, I.; Kowalczyk, T.; Fliegl, H.; Kim, D.; Shinokubo, H. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3576.
3. Hirata, S.; Kayahara, E.; Kato, T.; Yamago, S. *The 103rd CSJ Annual Meeting* K603-4am-05.
4. Jusélius, J.; Sundholm, D,; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒による C(sp^2)-C(sp^3)カップリング反応を利用した [1$_n$]パラシクロファンの新規合成法の開発

（成蹊大理工）○高橋 大地・楽満 憲太・横山 明弘

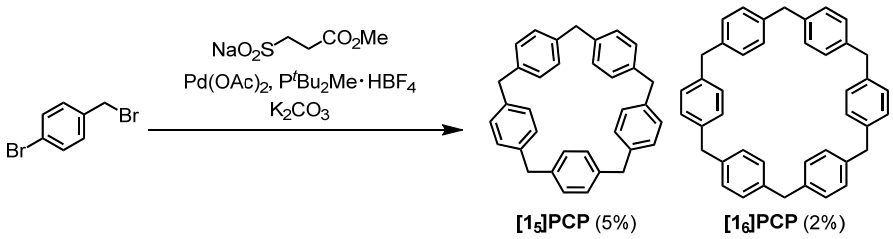
New Synthetic Method for [1$_n$]Paracyclophanes by Palladium-Catalyzed Coupling Reaction between C(sp^2) and C(sp^3)

(*Faculty of Science and Technology*, *Seikei University*) ○Daichi Takahashi, Kenta Rakumitsu, Akihiro Yokoyama

Among paracyclophanes (PCPs), pillararenes and related compounds have been mainly synthesized via electrophilic aromatic substitution reaction of electron-rich aromatic compounds. Therefore, the central cavity of pillararenes interacts with electron-deficient guest molecules. On the other hand, there are few reports of pillararenes constructed with electron-deficient aromatic units, and the development of those synthetic methods is required. Recently, Pd-catalyzed coupling reaction with sodium sulfinic acid between aryl bromide and benzyl bromide was reported.[1)] This reaction doesn't require aryl metal reagents, uses the substrates that is relatively easy to prepare, and can apply to the reaction of electron-deficient substrates. In this work, we aimed to develop a new synthetic method for [1$_n$]PCP using the above-mentioned Pd-catalyzed reaction. The Pd-catalyzed coupling reaction of 4-bromobenzyl bromide gave **[1$_5$]PCP** and **[1$_6$]PCP** in 5% and 2% yields, respectively. In addition, the synthesis of other PCPs will be reported.

Keywords: Paracyclophane; Pd-Catalyzed Coupling Reaction; Pillararene

パラシクロファン (PCP) 類のうち、ピラーアレーンなどは主に電子豊富な芳香環に対する芳香族求電子置換反応を利用して合成されてきた。そのため、中心の空孔は電子不足なゲスト分子と相互作用が可能である。一方、電子不足な芳香環で構築されたピラーアレーン類の報告例は少なく、これらの合成法が求められている。近年、臭化アリールと臭化ベンジルのスルフィン酸ナトリウム試薬を用いる Pd 触媒カップリング反応が報告された[1)]。本反応はアリール金属試薬が不要かつ基質が比較的容易に調製可能であり、電子不足な基質にも応用可能である。本研究では、上の Pd 触媒カップリング反応を用いた [1$_n$]PCP の新規合成法の開発を目指した。すなわち、モノマーの 4-ブロモベンジルブロミドから一挙に環状分子を合成できると着想した。現在までに、**[1$_5$]PCP** および **[1$_6$]PCP** の合成をそれぞれ収率 5% および 2% で達成しており、講演では他の PCP 類の合成も報告予定である。



1) J. McKnight *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202116775.

© The Chemical Society of Japan

チアゾール環と窒素架橋を有するカリックス[3]ピロール類縁体の合成

(北大工[1]・北大院工[2]・北大 WPI-ICReDD[3]) ○柴田昂太郎[1]・渡辺敬太[2]・米田友貴[2]・井手雄紀[3]・猪熊泰英[2,3]

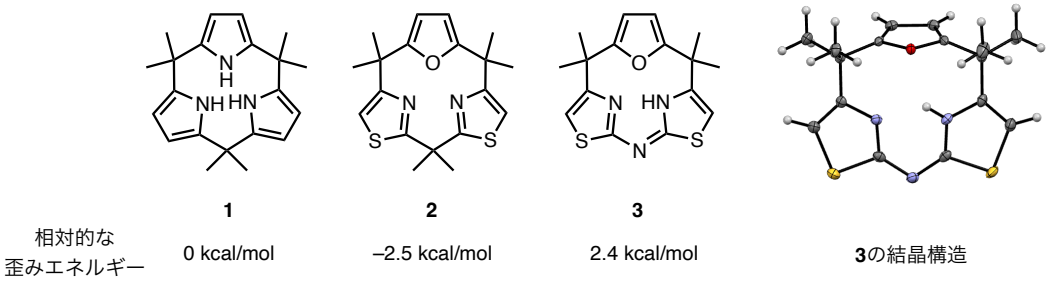
Synthesis of Calix[3]pyrrole Derivatives Bearing Thiazole Rings and Aza-bridges

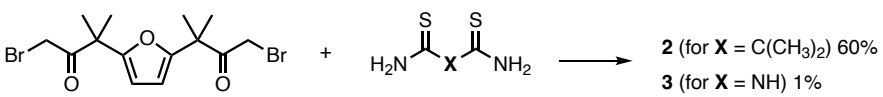
(*[1]Fac. Eng., Hokkaido Univ.,[2]Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., [3]WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*) ○Kotaro Shibata,[1] Keita Watanabe,[2] Tomoki Yoneda,[2] Yuki Ide,[3] Yasuhide Inokuma[2,3]

Direct macrocyclization synthesis of thiazole-containing calix[3]pyrrole derivatives **2** and **3** were evaluated based on the macrocyclic strain energy. While **2** was less strained by 2.5 kcal/mol than calix[3]pyrrole (**1**), **3** was unexpectedly more strained than **1**. In fact, **2** was obtained in 60% yield by Hantzsch thiazole synthesis, while **3** was obtained in only 1% yield.
Keywords : Calix[3]pyrrole; Sandmeyer reaction; Halogenation; Thiazole; Cyclization

Calix[3]pyrrole (**1**)は歪みの大きな環縮小ポルフィリン類縁体として注目を集めている。しかし、その大きな環歪みから、ピロールを原料とした直接環化による合成は達成されていない。本研究では、この環状化合物の歪みの要因となっている内部 NH の数を低減したチアゾール置換型類縁体を設計し、計算化学によって歪みエネルギーを見積もることで、実現可能な合成ルートを割り出す試みを行った。

内部に NH 部位を持たないチアゾール環２つとフラン環を有する Calix[3]pyrrole 類縁体 **2** および **3** に関して構造最適化と歪みエネルギーの計算を行ったところ、化合物 **2** は **1** に比べて 2.5 kcal/mol の歪みエネルギーの低減が見られた。一方、立体障害がより少ないと考えられる化合物 **3** は、歪みが 2.4 kcal/mol 増大していることが分かった。実際に Hantzsch チアゾール環形成反応を用いて α-ブロモケトンと対応するチオアミドから合成反応を行ってみたところ、化合物 **2** は直接環化反応が進行し 60% の収率で得られたのに対し、化合物 **3** は僅か 1%ほどしか得られず、チアゾール多量体が主に生成した。化合物 **3** を単離し、単結晶構造解析を行ってみたところ、２つのチアゾール環が sp^2 窒素原子を介して共平面化し歪みが増大したコンフォメーションが確認された。このことから、calix[3]pyrrole 類縁体の環化反応において、計算化学による歪みエネルギーの見積もりが収率の予測に大きく役立つことが分かった。





© The Chemical Society of Japan

チアントレンを基盤としたチアカリックス[*n*]アレーン類の合成と構造、性質

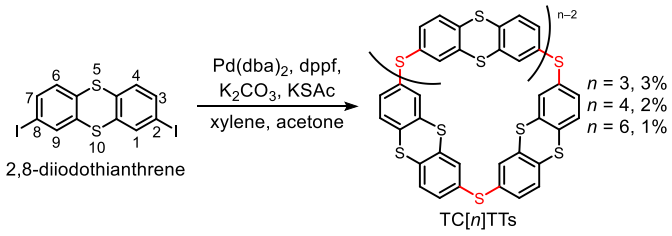
（北里大院理）○磯崎　萌・上田将史・真崎康博

Synthesis, structures, and properties of thianthrene-based thiacalix[*n*]arenes (*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Moe Isozaki, Masafumi Ueda, Yasuhiro Mazaki

Thianthrene-based macrocycles are of interest from the viewpoints of unique structural and physical properties based on polygonal geometries, whereas synthetic studies have been limited. In this study, we have successfully synthesized thiacalix[*n*]arene derivatives, in which thianthrene units are bridged by sulfur atoms at 2,8-positions (thiacalix[*n*]-2,8-thianthrenes (TC[*n*]TTs)) and reported the structures and some physical properities of TC[*n*]TTs. Intermolecular Pd-mediated bridging reaction with KSAc of 2,8-diiodothianthrene prepared from 2-iodoaniline afforded the targets TC[*n*]TTs (Scheme 1: *n* = 3 (3%), 4 (2%), 6 (1%)). X-ray crystallography revealed that the structures of TC[3]TT and TC[4]TT adopted unique hexagonal and concave octagonal geometries, respectively. In the crystal structure, these compounds exhibited honeycomb-type molecular tiling and columnar stacking because of their polygonal framework (Figure 1). Their porous channels included solvent molecules, such as CS_2 and $CHCl_3$; these thianthrene-based macrocycles exhibited unique host-guest properties due to polygonal inner cavity.

Keywords : Macrocycle; Thiacalixthianthrene; Inclusion

チアントレン骨格を構成単位とした大環状分子は、多角形構造に基づいた特異な性質に興味が持たれるものの、合成の困難さから報告例は限られている。そこで、本研究では、チアントレンの 2,8 位を硫黄で架橋したチアカリックスアレーン誘導体の合成を行った。2-ヨードアニリンから調整した 2,8-ジヨードチアントレンにチオ酢酸カリウムと $Pd(dba)_2$ を用いたカップリング反応を適用することで、目的とするチアカリックス[*n*]チアントレン(TC[*n*]TTs, *n* = 3 (3%), 4 (2%), 6 (1%))を得ることに成功した(Scheme 1)。単結晶 X 線構造解析から、TC[3]TT は六角形構造を、TC[4]TT は歪んだ八角形構造をとっており、ハニカム様式の分子タイリングおよびカラムナー積層をとることが明らかになった(Figure 1)。結晶中の多孔質チャネルにはそれぞれ二硫化炭素やクロロホルムなどの溶媒分子が包接されており、多角形の内部空孔に由来した特異なホストゲスト特性を示した。その他、詳細な性質については当日報告する。



Scheme 1. Synthesis of TC[*n*]TTs.

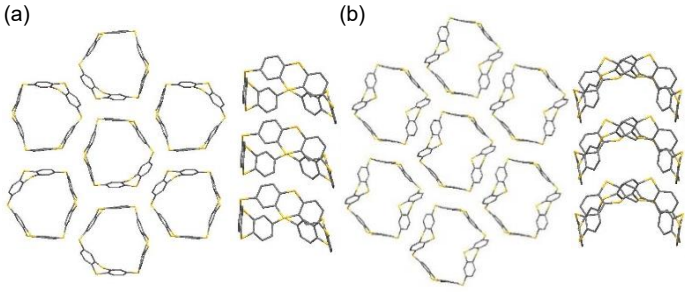


Figure 1. Crystal structures of (a) TC[3]TT and (b) TC[4]TT.

© The Chemical Society of Japan

チアゾール環形成による calix[3]pyrrole 類縁体の直接環化合成とその金属錯化

（北大院工[1]・北大 WPI-ICReDD[2]）○渡辺敬太[1]・稲葉佑哉[1]・米田友貴[1]・井手雄紀[2]・猪熊泰英[1,2]

Direct Macrocyclization to Calix[3]pyrrole Analogues via Thiazole Ring Formation and Its Metal Complexation

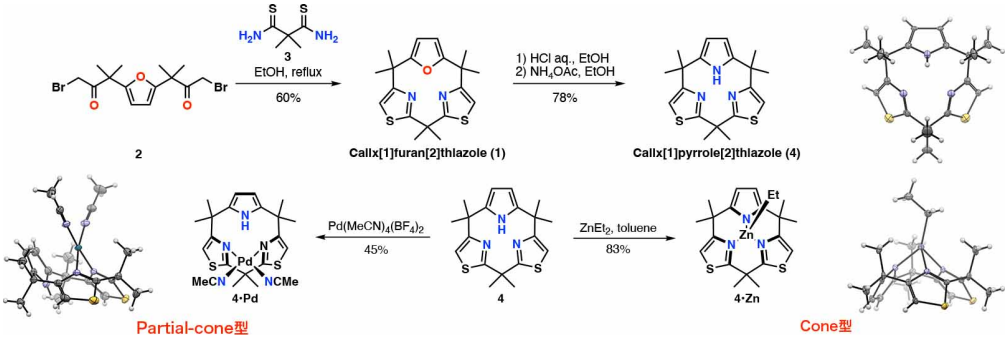
([1]*Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.*, [2]*WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*)
○Keita Watanabe,[1] Yuya Inaba,[1] Tomoki Yoneda,[1] Yuki Ide,[2] Yasuhide Inokuma[1,2]

While calix[3]pyrrole was first synthesized by our group using a cyclic hexaketone precursor, the multi-step, low yield approach still requires facile macrocyclization protocol to its analogues.[1)] In this work, we report the synthesis of a calix[3]pyrrole analog with a thiazole moiety via direct synthesis from the precursor of an α-bromoketone and a thioamide dimer. The thiazole moiety allowed us the metal complexation. The conformation of Calix[3]pyrrole was controlled by the introduction of metal ion and its catalystic activity was demonstrated.

Keywords : Calix[3]pyrrole; Thiazole; Transition metal complex; Conformation controlling

ピロールとカルボニル化合物の酸縮合反応ではピロール４つの大環状化合物が選択的に得られる。最近、当研究室では鎖状ポリケトンの環化反応を含む多段階の反応による Calix[3]pyrrole の合成を報告した[1)]。Calix[3]pyrrole はその収率の低さから応用の幅が狭められており、簡便な合成法の開発が求められている。本研究では、チアゾール環形成を利用した直接環化反応によって Calix[1]furan[2]thiazole (**1**)を高効率で合成することを試みた。

Calix[1]furan[2]thiazole (**1**)は鎖状のブロモケトン前駆体 (**2**)とチオアミド (**3**)を混合することで、収率 60%で得られた。**1** は酸性条件下においても環開裂を起こさず、塩酸存在下においてはフラン環のみが定量的に 1,4-ジケトン部位へ変換され、続く Paal-Knorr ピロール合成反応によって Calix[1]pyrrole[2]thiazole (**4**)を二段階収率 78%で得た。化合物 **4** はチアゾール部位による二座配位が期待されることから、各種金属錯体の生成を試みた。X 線単結晶構造解析から、Pd(Ⅱ)錯体は配位に使われているチアゾール２つと逆方向をピロールが向いた partial-cone 型の配座をとることがわかった。ピロール窒素を配位点として利用した Zn(Ⅱ)錯体については cone 型の配座を取り、錯形成によって二種の配座を制御できることがわかった。さらに、Zn(Ⅱ)錯体は高い安定性を保持しており、ラクチドの開環重合に対する触媒活性を示すことが確認された。



1) Y. Inaba, Y. Nomata, Y. Ide, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Yoneda, A. Osuka, J. L. Sessler, Y. Inokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 12355-12360.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Cyclo[n]pyrrole Derivatives Using Macrocyclic Oligoketone Precursors

(*[1]Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., [2]WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.*) ○ Yuhua Sun,[1] Tomoki Yoneda,[1] Yuki Ide,[2] Yasuhide Inokuma[1,2]

Keywords: Cyclo[n]pyrrole; Paal-Knorr synthesis; Oligoketone; Cyclization

Cyclo[*n*]pyrroles[1] are oligopyrrole macrocycles that are known for n = 6–10 with pyrrole α-α linked pyrrolic subunits. To expand the scope of the synthetic access of cyclo[*n*]pyrrole derivatives especially for ring contracted analogues with different connectivity, we propose a novel precursor **1**, a synthon of terpyrrole derivative with α-β linkages.

Compound **1** was synthesized from 1,1,2,2-tetraacetylethane in total 25% yield for 4 steps. Paal–Knorr pyrrole synthesis of **1** using ammonium acetate gave dibromo terpyrrole **2** in 60% yield, demonstrating that **1** can be used as a structurally flexible synthon of terpyrrole. Suzuki–Miyaura cross coupling reaction between **1** and 2,5-diborylpyrrole gave macrocyclic terpyrrole **3a** in 51% yield and the extended macrocyclic analogue **3b** was also isolated. Single crystal X-ray analysis of **3a** revealed an anti-periplanar conformation for the ethylene unit in 1,4-diketone. When final pyrrole formation reaction was conducted using similar reaction conditions to **2**, compound **3a** did not give target cyclo[4]pyrrole analogue, but the starting material was recovered, which was attributed to the increasing ring strain upon pyrrole formation. Suitable reaction conditions for the final pyrrole formation reaction with **3a** and **3b** are being explored.

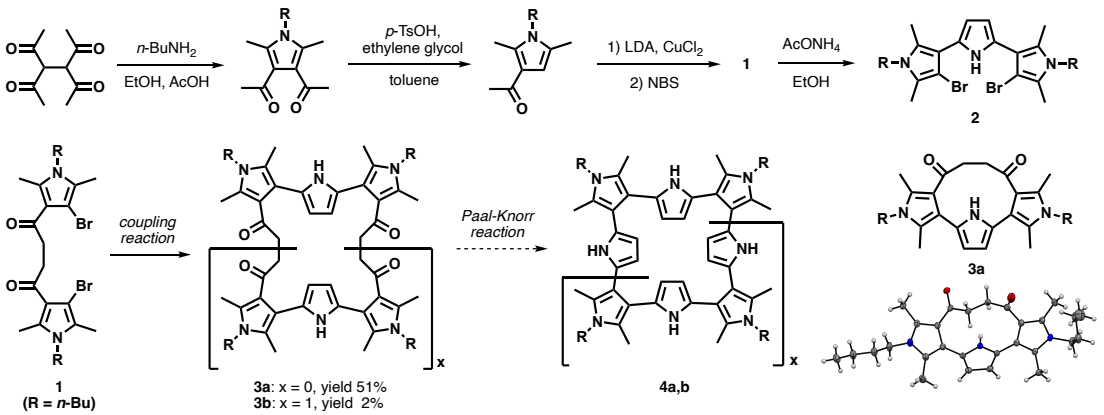


Figure 1. Synthetic route of cyclo[*n*]pyrrole derivatives (**4a,b**) and X-ray crystal structure of cyclic terpyrrole with diketone units (**3a**).

1) J. Setsune, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 3044.

© The Chemical Society of Japan

in,out-ジブチルジシラビシクロ[10.10.10]アルカンの合成と溶液中の同相変換

（都立大院都市環境 [1]）○本吉 玄 [1]・稲垣 佑亮 [1]・瀬高 渉 [1]

Synthesis of In,out-dibutyldisilabicyclo[10.10.10]alkane and its Homeomorphic Conversion in Solution ([1]*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*)
○Gen Motoyoshi,[1] Yusuke Inagaki,[1] Wataru Setaka[1]

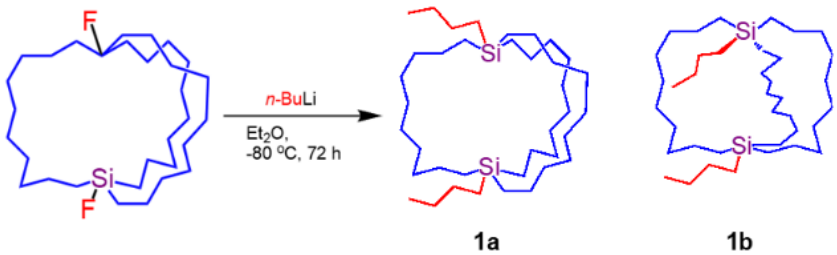
Bicycloalkanes exhibit several in/out-forms with differences in the orientation of the bridgehead substituents. If the molecular backbone is a large-scale flexible structure, it is expected to undergo a homeomorphic conversion in which one cage side chain slips through a ring composed of other chains, resulting in a change in the structure. In this study, the in,out-form (**1b**) of dibutyldisilabicyclo[10.10.10]alkane were synthesized. The homeomorphic conversion in solution was analyzed by observing the chemical exchange of methyl signals in **1b**, using temperature-dependent NMR spectra, and the activation energy for the conversion was estimated.

Keywords : Macrocyclic Compound, Bicycloalkanes, Homeomorphic Conversion, Chemical Exchange, Organosilicon Compound.

橋頭位元素が 14 族元素である大規模なビシクロアルカンには、橋頭位置換基の配向の異なる *out,out*-体や *in,in*-体などのいくつかの構造が考えられる。その一部は 1 つのかご側鎖が他の鎖で構成される環をすり抜けて構造が変化する同相変換を示す。最近当研究室では、ケイ素を橋頭位としたビシクロアルカンの置換基配向が異なる構造体の同時合成法を確立し、2 種類のジアステレオマーが生成することを報告した。[1] 本研究では、*n*-ブチル基を置換基として有するジシラビシクロアルカン **1a**, **1b** を設計し、同相変換について NMR により調査した。

ジフルオロジシラビシクロアルカン(**2**)[1] に対して、*n*-ブチルリチウムを作用させ、2 種類のジアステレオマーの混合物を得た(**Scheme 1**)。NMR スペクトルのシグナル対称性より **1a** は D_3 対称の *out,out*-体、**1b** は *Cs* 対称の *in,out*-体であることが示された。また、**1b** については、温度可変 NMR において、in と out のメチル基同士の化学交換、すなわち同相変換が観察され、そのエネルギー障壁を評価した。

Scheme 1



1a **1b**

1) Y. Ikeda, Y. Inagaki, W. Setaka, *Chem Commun.* **2021**, *57*, 7838.

© The Chemical Society of Japan

酢酸エステルの匂いと炭素数および分子構造との関係について

（早稲田中学高等学校[1]）○井上 翔也[1]
Relationship between smell and carbon number and molecular structure of acetate esters ([1]*waseda junior and high school)* ○Shoya Inoue[1]

Acetate esters, formed by the dehydration-condensation of acetic acid and alcohol, are known to have a variety of good smells and are a group of substances found in natural fragrances and perfumes. However, the regularity of how this smell changes depending on the combination with alcohol is not clear. In order to study this, acetate esters were synthesized by the Fisher esterification method using six alcohols with carbon numbers between 2 and 4, and their smells were evaluated according to the expressions and methods described in Ref. 1) to approximate this regularity.

The sensory evaluation of the smells was carried out by asking several members of the same club to smell the smell and to ask the question 'What does it smell like?'.

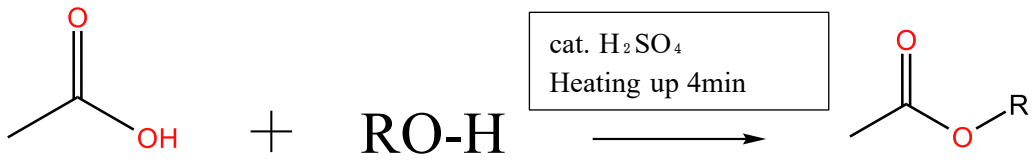
The results showed that the smell of acetic acid esters changes with changes in carbon number and with changes in molecular structure. The results are discussed in terms of molecular polarity and human olfactory mechanisms and are reported here.

Keywords : Structural Chemistry; Organic Chemistry; Ester

酢酸とアルコールを脱水縮合することでできる酢酸エステルは様々な良い匂いを示すことで知られており、天然香料や香水などにも含まれる物質群である。しかし、この匂いがアルコールとの組み合わせに応じてどのように変化するかという規則性は明らかではない。これについて調べるために、炭素数２～４の６種類のアルコールを用いて、酢酸エステルをFisherのエステル化による方法で合成してその匂いを文献[1)]の表現及び方法で分類することにより、この規則性に迫った。

匂いに関する官能評価は同じクラブの部員数名に匂いを嗅いでもらい「どのような匂いですか？」と質問する形で行った。

その結果、酢酸エステルの匂いは炭素数が変化しても、また分子構造が変化しても変化があることが分かった。この結果について分子の極性やヒトの嗅覚メカニズムを基に考察したので、報告する。



1）平山令明 『「香料」の科学　匂いの正体からその効能まで』（2017）

© The Chemical Society of Japan

準安定配座固定による柔軟なマクロサイクル分子の効率的合成

（中央理工）○関口若那・芝間夏樹・前田晃佑・岩本貴寛・石井洋一

Efficient Synthesis of Conformationally Flexible Macrocycles by Utilizing a Hemilabile Conformational Lock (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Wakana Sekiguchi, Natsuki Shibama, Kosuke Maeda, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii

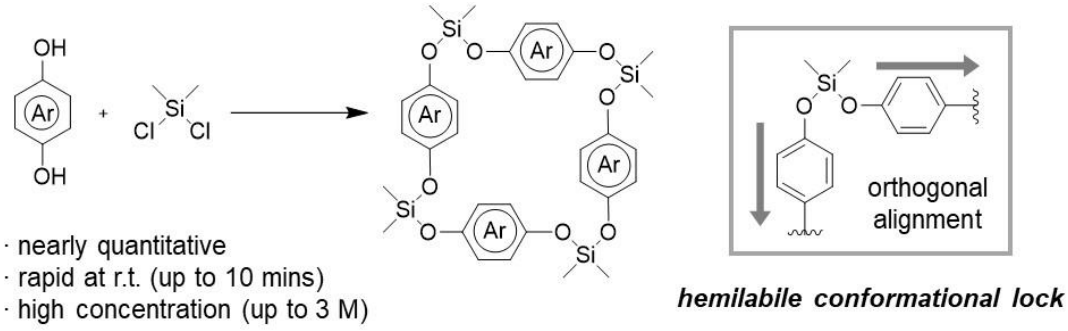
Macrocycles with a conformational flexibility have gained intense attention, because their geometrical fluctuations lead to unique functions, whereas efficient construction of such a macrocyclic structure is still challenging. Herein, we designed macrocycles consisted of O–Si–O linkages with the expectation that the O–Si–O unit serves as a hemilabile conformational lock, which lead to an efficient cyclization as well as the conformational flexibility of the resulting macrocycle.

Treatment of an aromatic diol with dichlorosilane in the presence of imidazole provided the cyclic tetramer with high selectivity. Notably, the macrocyclization was found to be nearlly quantitative, rapid, and feasible even under dramatically high concentration (3 M). The structures of $(OSiOMe_2O–C_6H_4)_4$ and $(OSiOMe_2–C_6H_4–C_6H_4)_4$ were confirmed by X-ray structural analysis to reveal that these macrocycles adopt a nearly square conformation in a crystalline state.

Keywords : Macrocycle, Conformational diversity, Siloxane

配座多様性に由来した柔軟性を持つ環状分子は動的な形状変化を利用した適応性を示すことから、機能性化合物として大きな潜在性を秘めている。本研究では、回転自由度を持つシロキサン部位を鍵とするマクロサイクル分子を設計しその合成を検討した。

ジアルキルジクロロシランと芳香族ジオールをイミダゾール存在下で反応させたところ、選択的に環状 4 量体が生成することが分かった。本反応は定量的かつ迅速であり、また高濃度条件下であっても環化効率がほとんど低下しないことが分かった。収率と反応濃度から定義される環化効率 Emac は、これまでに報告されている環状化合物の中でも最大値を示す[1]。X 線構造解析の結果から、ケイ素上に Me 基を持つ環状化合物は擬正方形構造を取り開いた空孔を持つことが分かった。発表では、ケイ素上の置換基が反応効率に及ぼす影響についても議論する。



(1) (a) Collins, J. C.; James, K. *Med. Chem. Commun.* **2012**, *3*, 1489−1495. (b) Garnes-Portolés, F.; Leyva-Pérez, A. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 9415−9426.

© The Chemical Society of Japan

D アミノ酸を周期的に配置した環状ペプチドの合成

（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○照岡大岳[1]・吉沢道人[1]・澤田知久[1,2]

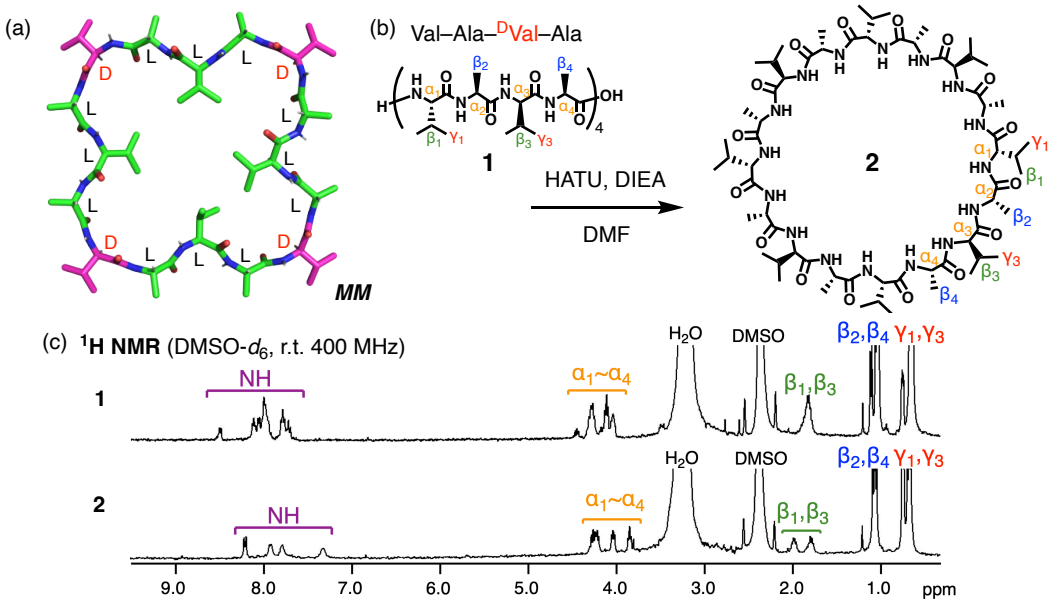
Synthesis of cyclic peptides with periodic arrangement of D-amino acids

([1]*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, [2]*JST PRESTO*) ○Hirotake Teruoka,[1] Michito Yoshizawa,[1] Tomohisa Sawada[1,2]

Cyclic octapeptides with alternating sequences of L- and D-amino acids are known to form self-assembled peptide nanotubes through β-sheet-forming H-bonds. (*Nature* **1993**, *366*, 324.). This inspired us to design a large macrocyclic peptide of a periodic sequence of D-amino acids. In this study, we attempted synthesis of cyclic hexadecapeptide **2** incorporating D-amino acids at every four residues (Fig. a). First, linear hexadecapeptide **1** was synthesized by solid phase peptide synthesis. Next, by using 2.5 equiv. of HATU and DIEA to **1**, intramolecular cyclization was performed under the diluted condition of 1 mM (Fig. b). As a result, molecular ion peaks of cyclic hexadecapeptide **2** was observed by MALDI-TOF MS, and a symmetric signal pattern corresponding to the cyclic structure was confirmed in the ^{1}H NMR spectrum (Fig. c).

Keywords: cyclic peptide, β-sheet, self-assembly, D-amino acid

L および D アミノ酸の交互配列の環状オクタペプチドは、β シート性の分子間水素結合が働き、ペプチドチューブを形成する（Ghadiri *et al.*, *Nature* **1993**, *366*, 324）。これを D アミノ酸の周期配列へ拡張できれば、大環状の β シート性ペプチドチューブが形成できると考えた。本研究では、4 残基ごとに D アミノ酸を組み込んだ 16 残基の環状ペプチド **2** の合成を試みた（図 a）。まず、固相合成法により 16 残基の鎖状ペプチド **1** を合成した。次に、**1** に対し、2.5 当量の HATU と DIEA を添加し、1 mM の希釈条件下で分子内環化反応を行った（図 b）。その結果、MALDI-TOF MS により **2** に由来する分子イオンピークが観測され、^{1}H NMR スペクトルにおいて環状構造を示す対称的なシグナルパターンが確認された（図 c）。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 11. 有機化学—構造有機化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 E1122(11号館 [2階] 1122)

[E1122-1pm] 11. 有機化学—構造有機化学

座長：小西 彬仁、西内 智彦

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1122-1pm-01]
π拡張型Yangのビラジカルの合成と物性
○今來 駿介[1]、西内 智彦[1]、久保 孝史[1] (1. 阪大院理)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1122-1pm-02]
Kekulé構造を有するトリアジルラジカル二量体における縮環位置と開殻性の関係
○山田 孟[1]、篠塚 智仁[1]、清水 大貴[1]、松田 建児[1,2] (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

英語
13:20 ~ 13:30
[E1122-1pm-03]
ジアレノ[*a,f*]ペンタレン類にピレン縮環がもたらす効果
○小田 智大[1]、小西 彬仁[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[E1122-1pm-04]
コラヌレン周縁部に非局在化するσジラジカルの創製
○田中 泰地[1]、斎藤 雅一[1] (1. 埼玉大院理工)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1122-1pm-05]
ガルフ部位に窒素原子を配置したコア拡張アザコロネン類の合成と物性
○和多 海斗[1]、松永 昂之[2]、森 重樹[3]、奥島 鉄雄[2]、宇野 英満[2]、髙瀬 雅祥[2] (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大ADRES)

英語
13:50 ~ 14:00
[E1122-1pm-06]
二重Friedel-Crafts反応による環状ジラジカルジカチオンの合成とその性質
○許 潤杰[1]、國信 洋一郎[1] (1. 九大)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1122-1pm-07]
ベンゾ縮環型トリオキソトリアンギュレン誘導体の電子スピン物性
○村田 剛志[1]、土井 彩月[1]、古川 貢[2]、森田 靖[1] (1. 愛知工業大学、2. 新潟大学)

14:10 ~ 14:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

休憩

日本語
14:20 ~ 14:30
[E1122-1pm-08]
交差共役架橋されたピロール-キノンユニットからなるπ電子系アニオンの合成
○小林 大斗[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[E1122-1pm-09]
常磁性/反磁性スイッチングを目指した２つのニトロキシドからなる新奇な四員環反磁性官能基
○上杉 莉加[1]、石田 尚行[1] (1. 電気通信大学)

日本語
14:40 ~ 14:50
[E1122-1pm-10]
液体状トリアリールアミンラジカルカチオン塩の合成と性質
○今村 斗維[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

日本語
14:50 ~ 15:00
[E1122-1pm-11]
近赤外発光性非対称有機πラジカル種の合成と物性
○京谷 萌衣[1]、福水 友哉[1]、伊藤 正人[1]、久保 由治[1] (1. 東京都立大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[E1122-1pm-12]
スピン間相互作用を指標とした中赤外エレクトロクロミズム特性を示すラジカル二量体の合理的設計と合成
○藤本 雄大[1]、清水 大貴[1]、松田 建児[1,2] (1. 京大院工、2. 京大福井セ)

日本語
15:10 ~ 15:20
[E1122-1pm-13]
複数のカルバゾール部位を有するトリアリールメチルラジカルの合成と光学的性質
○楊 沛源[1]、永田 正和[2]、安田 琢磨[2]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[3] (1. 茨城大学大学院理工学研究科、2. 九州大学高等研究院、3. 兵庫県立大学大学院理学研究科)

日本語
15:20 ~ 15:30
[E1122-1pm-14]
カルバゾール-9-オキシル誘導体の合成と強磁性的相互作用の発現
○久能 夕華[1]、清水 章弘[1]、塩見 大輔[2]、佐藤 和信[2]、工位 武治[2]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学、2. 大阪公立大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

π拡張型 Yang のビラジカルの合成と物性

（阪大院理）○今來 駿介・西内 智彦・久保 孝史

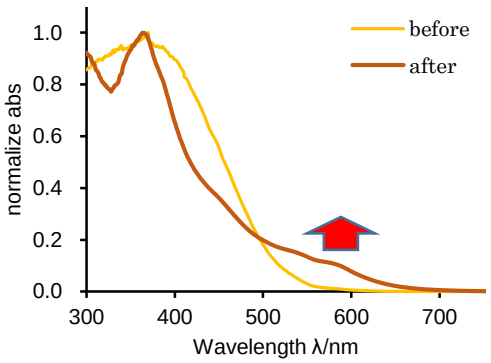
Synthesis and Properties of π-Extended Yang's Biradical (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University*) ○Shunsuke Konrai, Tomohiko Nishiuchi, Takashi Kubo

Trimethylenemethane (TMM) is a typical non-kekulé molecule and has a ground triplet state. Yang's biradical with TMM's terminal carbon extended with a phenoxyl skeleton can inhibit its ring closure and exist as a stable biradical. A new TMM derivative of π-extended Yang's biradical was designed for investigation of **1-S** and **1-T** that can be controlled a magnetic state between a triplet and a closed-shell species by external stimuli due to a long C–C bond in **1-S**. The color of **1-S** changed from yellow to brown by grinding. The absorption band at 580 nm was observed in UV spectrum, indicating a change in structure. In this presentation, the synthesis, structures and properties of **1-S** and **1-T** will be reported.

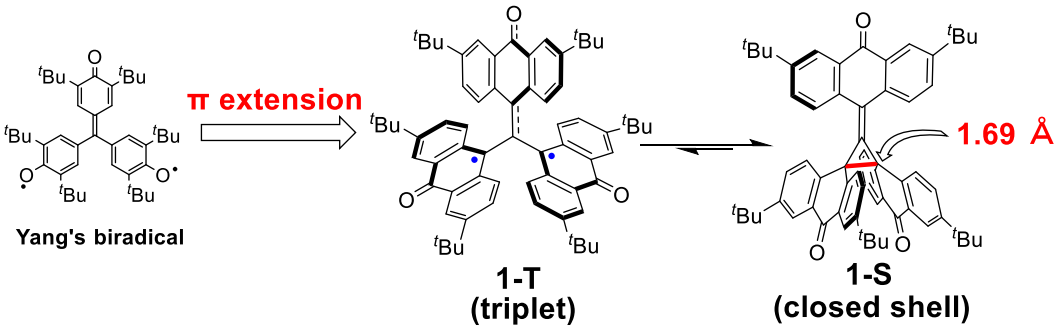
Keywords : Trimethylenemethane; Chromism; Structural Isomerization; Yang's Biradical

トリメチレンメタン(TMM)は代表的な非ケクレ分子であり、基底三重項状態をとる。しかし極低温でしか存在できず、すぐに熱により閉環する。末端炭素をキノメチド-フェノキシル骨格で拡張した Yang のビラジカルはその閉環を阻害し、安定なビラジカルとして存在できることが知られている。

本研究では三重項種と閉殻種を自在に制御できる TMM 誘導体の開発を目指した。Yang のビラジカルをπ拡張した **1-T** ではスピン密度が中心の TMM 骨格に集中するため、閉環し **1-S** となることを見出した。環を形成する C–C 結合は立体反発により長くなるため、結合の形成-開裂を外部刺激により制御できると期待できる。実際に単離した **1-S** では粉末をすり潰すことで色が変化した。固体の UV スペクトルからも長波長側の吸収が増加しており、構造の変化が示唆された。この構造変化した化学種の詳細については、現在調査中である。本発表ではその合成と物性について報告する。



粉末拡散反射UVスペクトル



© The Chemical Society of Japan

Kekulé 構造を有するトリアジルラジカル二量体における縮環位置と開殻性の関係

(1 京大院工,2 京大福井セ) ○山田 孟 1・篠塚 智仁 1・清水 大貴 1・松田 建児 1,2
Relationship between the fusion pattern and open-shell character of Kekulé-type triazyl radical dimers (1*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, 2*FIFC, Kyoto University*)
Takeru Yamada,1 Tomohito Shinozuka,1 Daiki Shimizu,1 Kenji Matsuda1,2

Kekulé-type diradicals are generally known to have singlet ground states. In this study, we designed and synthesized two triazyl radical dimers, ***p*-Ben-D** and ***o*-Ben-D**, which are both Kekulé-type diradicaloids. The former showed sharp NMR signals due to its closed-shell quinoidal structure. However, the latter was an NMR-silent and EPR-active species, indicating the high open-shell nature of ***o*-Ben-D**. DFT calculations showed that the ground state of ***p*-Ben-D** is a singlet, and the singlet state is 77 kJ mol^{-1} lower than the triplet state. On the other hand, the ground state of ***o*-Ben-D** is a triplet with a singlet–triplet energy gap of 6.1 kJ mol^{-1}. In this presentation, we will discuss the relationship between the fusion pattern and the open-shell character of the diradicaloids.
Keywords: open-shell character, diradical, stable radical, ESR, constitutional isomer

Kekulé 型ジラジカロイドは一般に一重項基底状態を取ることが知られている。[1] 本研究では、１つのベンゼン環に２つのトリアジルラジカルが縮環した Kekulé 型ジラジカロイド ***p*-Ben-D**, ***o*-Ben-D** を合成した(Figure 1 a)。これらは互いに構造異性体の関係にあるが、***p*-Ben-D** はシャープな NMR スペクトルが観測できる閉殻分子であったのに対して、***o*-Ben-D** は NMR シグナルが観測されずに ESR シグナルが観測された(Figure 1 b)。DFT 計算の結果、***p*-Ben-D** は閉殻キノイド分子であるのに対して ***o*-Ben-D** は基底状態が三重項となり大きな開殻性を有することが予測されている。この計算結果は X 線結晶構造解析の結果とも矛盾しない。本発表では、***p*-Ben-D**, ***o*-Ben-D** の縮環様式とラジカル間相互作用の関係について詳細に議論する。

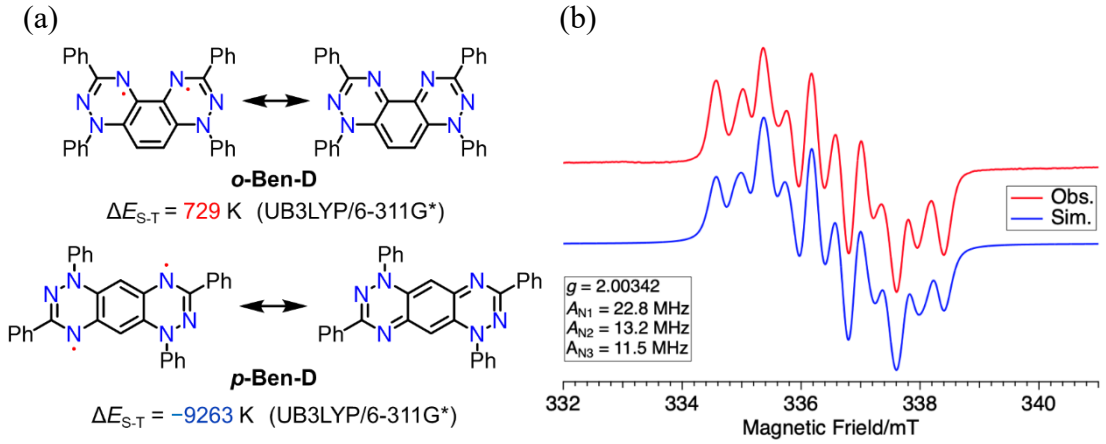


Figure 1. a) Resonance structures and calculated singlet-triplet energy gaps (UB3LYP/6-311G*) of ***o*-Ben-D** and ***p*-Ben-D**. b) ESR spectra of ***o*-Ben-D** in toluene at room temperature.

[1] M. Abe, *Chem. Rev*., **2013**, *113*, 7011–7088.

© The Chemical Society of Japan

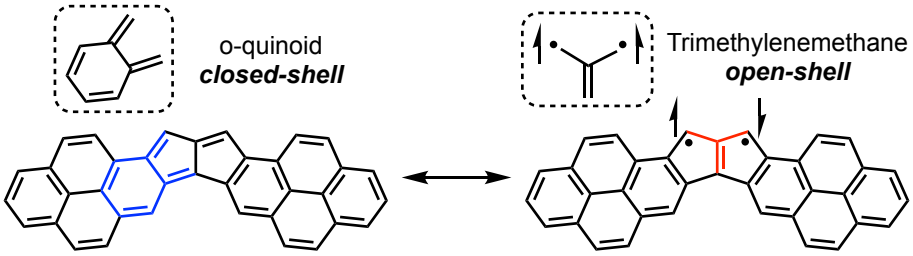
The Effect of Pyreno-Fusion in Diareno[*a*,*f*]pentalenes

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Tomohiro Oda,[1] Yusuke Mizuno,[1] Akihito Konishi,[1] Makoto Yasuda[1]

Keywords: Pentalene; Non-alternant hydrocarbon; Open-shell character; Antiaromaticity

Experimental observation of the bond-shift valance tautomerization is one of the challenging topics in 4nπ-antiaromatic molecules. We have focused on diareno[*a*,*f*]pentalenes as good models for the observation of the behavior. Our group reported the first synthesis of dibenzo[*a*,*f*]pentalene derivatives and revealed the harmonization of 16π-antiaromatic character with open-shell singlet ground state.[1] Further π-extension in dibenzo[*a*,*f*]pentalene yields new aspects of the harmonization of it. [2] Recently, we reported dibenzothieno[*a*,*f*]pentlene, another diareno[*a*,*f*]pentalene analogue with thiophene fusion. [3] Decreasing of aromatic character of thiophene ring stabilizing the high-symmetric C_{2v} structure so that the attractive electronic properties of high-symmetric 4nπ-system is disclosed. The fact significantly encourages us that suitable π-extension of diareno[*a*,*f*]pentalene envisions a more stable high-symmetric 4nπ system and clarifies peculiar electronic properties of it in more details.

We designed and synthesized the molecule dipyreno[2,1-*a*:1,2-*f*]pentalene, a pyreno-fused diareno[*a*,*f*]pentalene. We expected that moderate spin delocalization to pyrene skeleton leads high open-shell character and slight stabilization of *o*-quinoidal structure yields high antiaromaticity. In fact, DFT calculation suggested that this molecule has the highest open-shell character and antiaromaticity among diareno[*a*,*f*]pentalenes. ESR measurement revealed that it has small S–T gap, and CV measurement revealed that it has small HOMO–LUMO gap. Therefore, it was shown that the pyreno-fusion brings about interesting changes in the properties of [*a*,*f*]pentalenes.



dipyreno[2,1-*a*:1,2-*f*]pentalene

1) A. Konishi, M. Yasuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 15284. 2) A. Konishi, M. Yasuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 560.; *Chem. Asian J.* **2021**. *16*. 1553.; *Chem. Lett.* **2022**. *51*. 325. 3) A. Konishi, M. Yasuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**. *145*, 20595.

© The Chemical Society of Japan

コラヌレン周縁部に非局在化するσジラジカルの創製

(埼玉大院理工[1]) ○田中 泰地[1]・斎藤 雅一[1]
Creation of a σ-Diradical Circularly Delocalized on the Periphery of Corannulene
([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*)
○Taichi Tanaka,[1] Masaichi Saito[1]

π-Delocalized radicals have long been investigated, and those bearing extensively delocalized spins have been synthesized. On the other hand, σ-delocalized radicals in which unpaired electrons are delocalized in σ-symmetric orbitals remain limited, and those bearing extensively delocalized spins are fascinating synthetic targets.

We have already synthesized a σ-diradical, the spins of which are circularly delocalized on the periphery of naphthalene. In this study, we have investigated the two-electron oxidation of decakis(phenylsulfanyl)corannulene **2** to obtain a diradical more extensively delocalized in σ-symmetric orbitals, and found that the resulting dication **3** bears extended σ-delocalized diradical with a singlet-triplet energy gap smaller than that of the naphthalene-based one.
Keywords: σ-delocalized system; σ-radical; corannulene; sulfur; thermally-excited triplet

π 非局在ラジカルは古くから研究され、スピンが広範囲に非局在化した種々のラジカル種が合成されている。一方、σ 対称性軌道に不対電子が非局在化した σ 非局在ラジカルの例は極めて限定的であり、スピンの非局在化の拡張は重要な研究課題である。

当研究室では、ナフタレンの周縁部に硫黄官能基による σ 非局在電子系を有する化合物を合成し、その二電子酸化反応を試みたところ、得られたジカチオン **1** が硫黄原子にスピンが非局在化した σ ジラジカルであることを明らかにしている (Figure 1)。そこでプラットホームをナフタレンからコラヌレンへと拡張すると、より広範囲にスピンが σ 対称性軌道に非局在化したジラジカル種が生じると考え、本研究ではデカキス(フェニルスルファニル)コラヌレン **2** の二電子酸化反応を試みた。

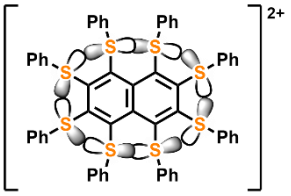
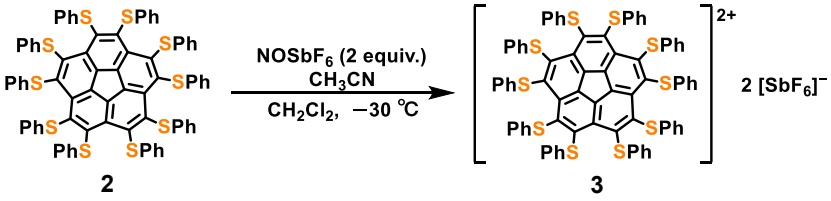


Figure 1 Our previous σ-diradical **1** and systematic diagram of a σ-symmetric orbital occupied by a spin.

化合物 **2** に二当量の酸化剤を加え、ジカチオン **3** の合成・単離に成功した(Scheme 1)。その電子状態を解明するべく温度可変の EPR を測定したところ、ジカチオン **3** はジラジカル **1** よりも広範囲に非局在化した一重項ー三重項のエネルギー差が小さい熱励起三重項 σ ジラジカルであることを明らかにした。



Scheme 1 Preparation of dication **3**.

© The Chemical Society of Japan

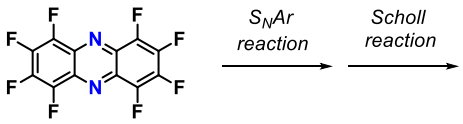
ガルフ部位に窒素原子を配置したコア拡張アザコロネン類の合成と物性

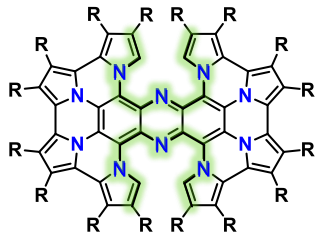
（愛媛大理[1]・愛媛大院理工[2]・愛媛大 ADRES[3]）○和多 海斗[1]・松永 昂之[2]・森 重樹[3]・奥島 鉄雄[2]・宇野 英満[2]・髙瀬 雅祥[2]
Synthesis and Properties of Core-Expanded Azacoronenes with N-doped Gulf Sites (*[1]Faculty of Science, [2]Graduate School of Science and Engineering, and [3]Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*) ○Kaito Wada,[1] Takayuki Matsunaga,[2] Shigeki Mori,[3] Tetsuo Okujima,[2] Hidemitsu Uno,[2] and Masayoshi Takase[2]

A core-expanded azacoronene **1** with phenazine unit was synthesized from octafluorophenazine through S_NAr reaction and Scholl reaction. The formation of **1** was confirmed by MALDI-TOF MS, and the X-ray diffraction analysis revealed its bowl-type conformation. Upon addition of the oxidant, the UV-vis-NIR absorption spectrum drastically changed with isosbestic points. In addition, our DFT calculations of oxidized species suggested the presence of diradical properties in the dication state and global aromaticity in the tetracation state. Physical properties and the DFT calculations of neutral and oxidized species will be reported in detail.
Keywords : Azacoronene; Gulf site; Diradical property; S_NAr reaction; Scholl reaction

ベンゼンに六個のピロールを縮環させたアザコロネン（HPHAC）は、多段階の可逆な酸化還元応答性を有し、ジカチオン状態では大環状共役に基づくグローバル芳香族性を示す[1]。この性質は、ベンゼンからナフタレンへとコア拡張した、曲面構造を有する類縁体においても観測された[2]。そこで本研究では、フェナジンをコアとしガルフ部位に窒素原子を配置したコア拡張 HPHAC 類縁体 **1** の合成と物性評価を行った。化合物 **1** はフェナジンの窒素原子を鍵として、ピロール間に様々な原子や官能基を導入することが期待できる。

オクタフルオロフェナジンへのジアリールピロールを用いた芳香族求核置換（S_NAr）反応と、続く酸化的渡環（Scholl）反応により目的化合物 **1** を合成した。合成は MALDI-TOF MS および X 線構造解析により確認し、お椀型のコンフォメーションを明らかにした。溶液状態での化学的酸化から、段階的に吸収スペクトルの変化が確認された。DFT 計算の結果、ジカチオン種における高い開殻ジラジカル性、テトラカチオン種における弱いグローバル芳香族性の存在が示唆された。





1
R = 4-trifluoromethylphenyl

[1] M. Takase *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524-5527.
[2] K. Oki *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10430-10434.

© The Chemical Society of Japan

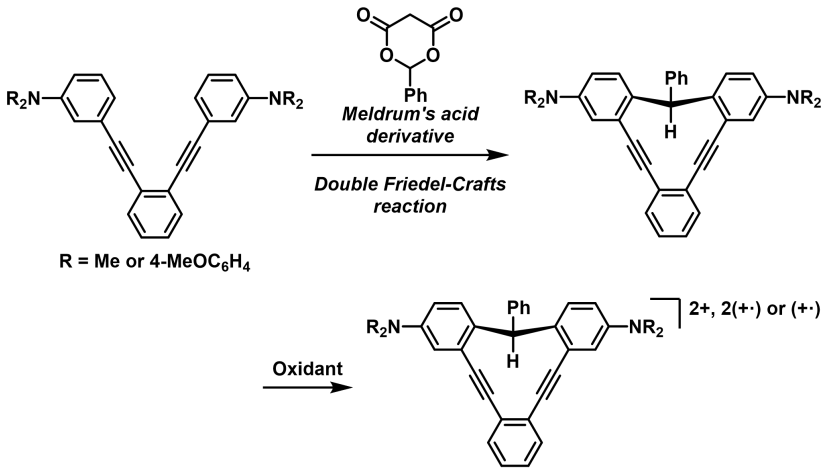
Synthesis of Cyclic Diradical Dication by Double Friedel-Crafts Reaction and Its Physical Properties

([1]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University* [2]*Department of Interdisciplinary Engineering Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Runjie Xu,[2] Yoichiro Kuninobu[1,2]

Keywords: Diradical Dication, Double Friedel-Crafts, π-Conjugation, Open-Shell, Near-Infrared

Radical species tend to have higher energy and instability compared to neutral molecules due to the presence of unpaired electron(s). However, scientists have found that radical species often have characteristic properties in the development of reactions and organic functional materials. Therefore, the design of free radical species that have stable chemical structures is a hot research topic in the past few decades.

We have recently developed a double Friedel-Crafts reaction between electron-rich biaryls and Meldrum's acid derivatives.[1] In this reaction, the sp^3 carbon atom is introduced at the *para*-position of the electron-donating groups of the aromatic rings. On this basis, we synthesized two new cyclic species. Both molecules have π-conjugated structures and are stabilized due to the existence of a phenylmethylene moiety. One molecule exists as a closed-shell dication at room temperature and is thermally stable over 100 °C. The other molecule exists as a mono-radical cation at room temperature with strong near-infrared absorption, and the half-life time of the dicholomethane solution is over one month.



1) Jiang, Z.; Sekine, K.; Kuninobu, Y. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 843.

© The Chemical Society of Japan

ベンゾ縮環型トリオキソトリアンギュレン誘導体の電子スピン物性

（愛工大工[1]・新潟大 CCRF[2]）○村田剛志[1]・土井彩月[1]・古川 貢[2]・森田 靖[1]
Electronic spin properties of the benzo-fused trioxotriangulene neutral radical ([1]*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*, [2]*CCRF, Niigata University*) ○Tsuyoshi Murata,[1] Satsuki Doi,[1] Ko Furukawa,[2] Yasushi Morita[1]

Our research group has been conducting research on the design, synthesis, and functional exploration of carbon-centered organic neutral π-radicals with fused-polycyclic structures [1]. Trioxotriangulene (**TOT**, Fig. 1) possesses a highly delocalized electronic spin throughout its π-system and exhibits high thermal stability under air even without steric protection [2]. Focusing on the diversity of chemical modifications that can introduce various substituents around the **TOT** skeleton, we developed various electronic properties and functions [3]. Recently, to control the electronic spin structure and intermolecular interactions by π-expansion, we designed and synthesized a new **TOT** derivative **1** in which three benzene rings are fused to the carbon skeleton of **TOT** [4]. Here, we have succeeded in synthesizing and isolating the neutral radical species of **1**, and clarified its electronic spin properties.

Keywords : Stable neutral radical; Trioxotriangulene; Electronic-spin; Polycyclic π-system

当研究グループでは、縮合多環構造をもつ炭素中心型の有機中性πラジカルの設計・合成、機能開拓について研究してきた[1]。トリオキソトリアンギュレン（**TOT**, 図1）は、その広いπ共役系全体に電子スピンが非局在化しており、立体保護がなくても空気中で高い熱安定性を示す[2]。我々は、**TOT** 骨格周辺に様々な置換基を導入できる化学修飾の多様性に着目し、様々な電子物性や機能を開拓してきた[3]。最近我々は、**TOT** のπ共役系を拡張することでその電子スピン構造や分子間相互作用を制御することを考え、**TOT** の炭素骨格に３つのベンゼン環を縮環した新規誘導体 **1** を設計・合成した[4]。今回は、**1** の中性ラジカル種を安定に合成・単離することに成功し、その電子スピン物性を明らかにしたので報告する。

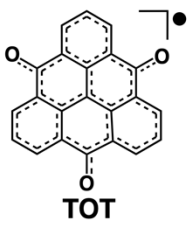


Fig 1. Molecular structure of trioxotriangulene (**TOT**)

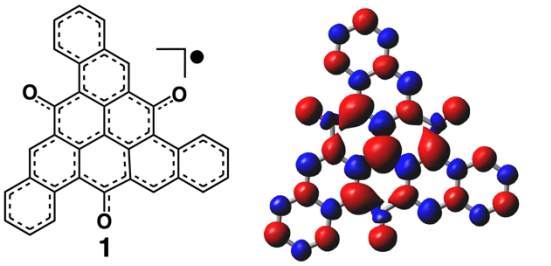


Fig. 2 Molecular structure of benzo-fused **TOT** derivative **1** and its electronic spin distribution obtained by the DFT calculation

1) Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato, T. Takui, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 197
2) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922
3) Y. Morita, T. Murata, et al. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947; T. Murata, C. Yamada, K. Furukawa, Y. Morita. *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 47; T. Murata, R. Tsuji, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 46; T. Murata, S. Nakanishi, R. Tsuji, Y. Morita, et al. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 1218
4) 土井 彩月・村田 剛志・森田 靖，日本化学会 第 103 春季年会, 2023 年

© The Chemical Society of Japan

交差共役架橋されたピロール-キノンユニットからなるπ電子系アニオンの合成

（立命館大生命科学）○小林 大斗・羽毛田 洋平・前田 大光

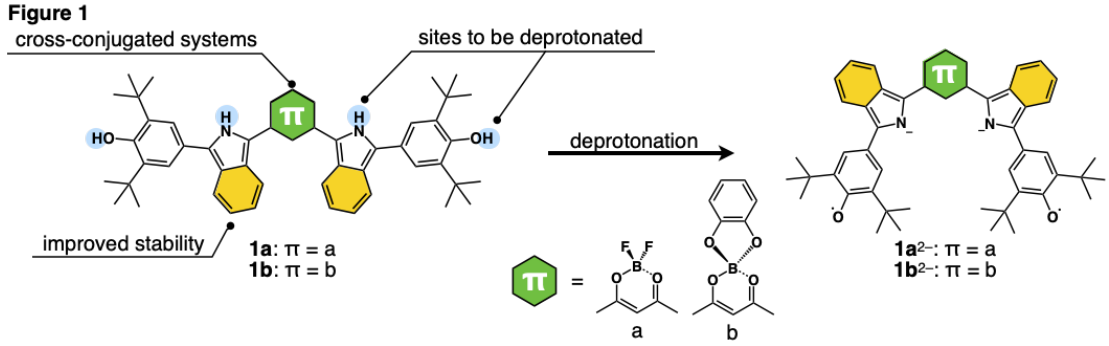
Synthesis of π-Electronic Anions Based on Pyrrole-Quinone Conjunction with Cross-Conjugated Systems (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Hiroto Kobayashi, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π-Extended quinoid molecules can exhibit near-infrared absorptions and diradical properties. Such quinoid molecules exist as singlet or triplet states in the ground state depending on the molecular structures. Temperature-dependent conversion of the stable states can lead to their potential use as magnetic materials. In this study, synthesis of π-electronic anions based on cross-conjugated systems such as zwitterionic resonance structures and *meta*-phenylenes has been attempted for the modulation of diradical properties.

Keywords : diradical properties; cross-conjugated systems; π-electronic anions

拡張π電子系キノン誘導体は、近赤外領域の吸収・発光を示し、ジラジカル特性を発現する。ジラジカルは分子構造によって基底状態が一重項または三重項状態として存在し、温度に依存して安定な状態が変換されることから、磁性材料としての利用が期待されている。これまで、双性イオン型共鳴構造の寄与を有する交差共役ユニットで架橋したジピロリルジケトン BF_2 錯体 **1a** に着目し、キノンメチドユニットを導入することでジアニオン体 **1a**$^{2-}$が一重項ジラジカルとしてふるまい、そのジラジカル特性は共存する対カチオンとの積層イオンペア形成によって変調されることを報告した（Figure 1）。[1] 交差共役架橋ユニットの構造・電子状態と積層イオンペア形成能およびジラジカル特性の関係性を検証することは重要である。そこで本研究では、交差共役架橋ユニット依存性を期待し、双性イオン型共鳴構造であるジピロリルジケトンホウ素カテコール錯体 **1b** を合成し、脱プロトン化によって得られるπ電子系アニオンにおけるジラジカル性の変調を検証した。BF_2 錯体 **1a** の合成法に倣い、ビシクロ体ピロール置換ジケトンホウ素カテコール錯体を NIS で処理することでピロールα位ヨウ素体を合成した。さらに、鈴木-宮浦カップリングによってビシクロ体への芳香環導入を行った。

Figure 1



1) Sugiura, S.; Kubo, T.; Haketa, Y.; Hori, Y.; Shigeta, Y.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8122.

© The Chemical Society of Japan

常磁性/反磁性スイッチングを目指した２つのニトロキシドからなる新奇な四員環反磁性官能基

（電通大院情報理工）○上杉莉加・石田尚行
A novel 4-membered-ring diamagnetic functional group composed of two nitroxides for paramagnetic/diamagnetic switching (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○Rika Uesugi, Takayuki Ishida

Naphthalene-1,8-diyl bis(*tert*-butyl nitroxide) (**NBN**) was synthesized to develop para-/diamagnetic switching materials (Fig. 1). This is the first molecule that has an intramolecular 4-membered ring (N–O•••N–O•••). **NBN** was found to be diamagnetic below 400 K, indicating the formation of a covalent bond. VT ESR measurements of solid **NBN** showed that it became paramagnetic above 450 K and zero-field splitting appeared around 440 K, supporting the presence of a triplet species. However, this transformation from a dia- to paramagnetic state was irreversible. We are currently working on the synthesis of **NBN** derivatives with *t*-Bu groups at the 3- and 6-positions to bestow further thermal stabilization.
Keywords : Nitroxide; Biradical; ESR; Aminoxyl; Magnetic Materials

分子内で常磁性/反磁性スイッチさせることを目指して **NBN** (図 1) を開発した [1)]。分子内で (N–O•••N–O•••) からなる四員環を形成している官能基は未だかつて合成されたことがなく、当該分子が初めての例である。**NBN** は 400 K 以下で反磁性を示し、ラジカル間に共有結合が生じていることを示す。固体試料について、温度可変 ESR を測定すると、約 450 K から顕著な常磁性を示し、440 K 付近で三重項ビラジカルに特有のゼロ磁場分裂が見られた。点双極子近似により、スピン間距離は 3.19 Å と見積もられた。DFT 計算によると、反磁性構造とは異なる基底一重項ビラジカル状態についても収束構造が得られ、ビラジカル構造中のスピン間距離について計算と実測はよく一致した。なお、反磁性から常磁性への変化は不可逆であった。これは分解反応に起因すると考えられるため、**NBN** の 3 位と 6 位に *t*-Bu 基を導入した誘導体の合成を進めている。

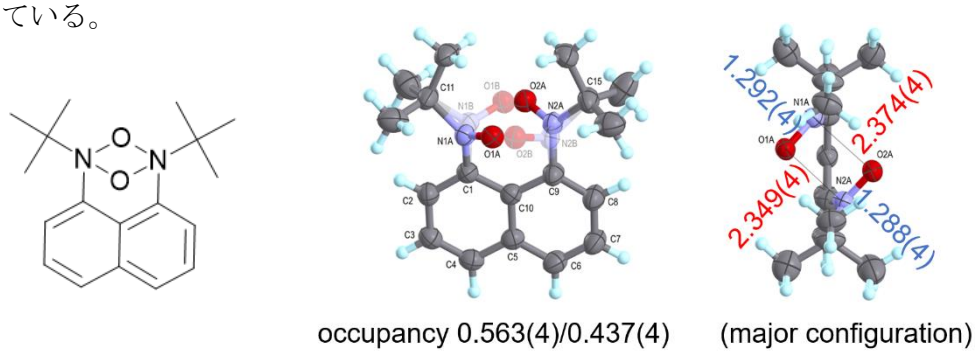


Fig. 1. Formula and crystal structure of naphthalene-1,8-diyl bis(*t*-butyl nitroxide), **NBN**.

1) (a) R. Uesugi, T. Ishida. ICMM 2023, 南京. (b) 上杉、石田、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (2023).

© The Chemical Society of Japan

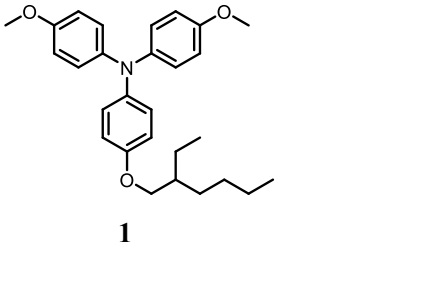
液体状トリアリールアミンラジカルカチオン塩の合成と性質

（三重大院工）○今村 斗維・小塩 明・伊藤 彰浩
Synthesis and Properties of Liquefied Triarylaminium Radical Cation Salts (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○Toui Imamura, Akira Koshio, Akihiro Ito

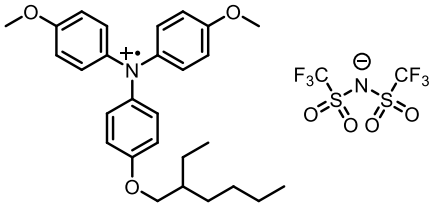
Ionic liquids are non-volatile liquid salts with low melting points, and they have high thermal stability, ionic conductivity, and excellent electrochemical properties, and hence, ionic liquids with various properties have been developed as new functional materials. In this study, several liquefied radical cation salts with different terminal alkyl chains have been synthesized by utilizing tris(4-alkoxyphenyl)amine, which is liquefiable and easily oxidizable. Electrochemical and spectroscopic measurements of the radical cation salts were performed to study the effect of the terminal alkyl chains. Compound **1** was a viscous oil, whereas tris(4-methoxyphenyl)amine was a solid. Chemical oxidation of **1** gave an ESR-active viscous black purple liquid, as shown in Fig. 1, thus confirming that the resulting paramagnetic liquid sample was a radical cation salt, $\mathbf{1}^{\bullet+}\cdot NTf_2^-$.
Keywords : Aromatic amines; Radical cations; liquefaction

イオン液体は、融点が低い難揮発性の液体の塩であり、高い熱安定性やイオン伝導性、優れた電気化学特性を有するなど新しいタイプの機能性材料と考えられており、これまでに様々な機能を持つイオン液体が開発されてきた。本研究では、容易に酸化可能な triphenylamine (TPA) に注目し、異なる末端アルキル鎖を導入することにより、TPA の液体化を試みるとともに、化学酸化により液体状ラジカルカチオン塩の合成を検討した。電気化学測定や分光学的測定などを実施して、末端アルキル鎖がラジカルカチオン塩の液体化に与える影響について調べることを目的とした。

Tris(4-methoxyphenyl)amine が固体であるのに対し、分子 **1** は粘稠な液体であった。分子 **1** を $AgNTf_2$ で処理したところ、黒紫色の粘稠な液体が得られた。この試料の ESR 測定を行った結果、Fig. 1 に示すようなスペクトルが得られた。液体状のラジカルカチオン塩 $\mathbf{1}^{\bullet+}\cdot NTf_2^-$ が生じたものと考えられる。当日は、常磁性液体 $\mathbf{1}^{\bullet+}\cdot NTf_2^-$ をはじめとする液体状ラジカルカチオン塩の性質について報告する。



1



$\mathbf{1}^{\bullet+}\cdot NTf_2^-$

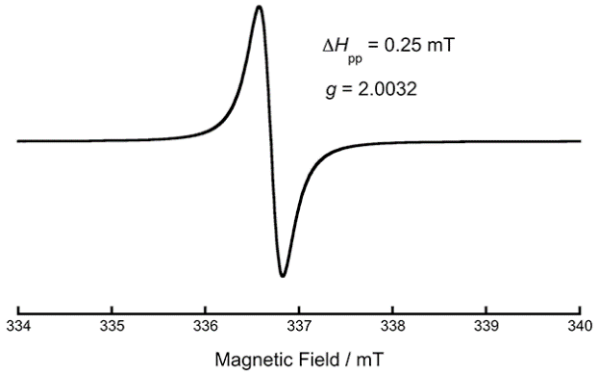


Fig. 1. ESR spectra of $\mathbf{1}^{\bullet+}\cdot NTf_2^-$.

© The Chemical Society of Japan

近赤外発光性非対称有機πラジカル種の合成と物性

（都立大院都市環境）○京谷 萌衣・福水 友哉・伊藤 正人・久保 由治
Synthesis and properties of unsymmetrical organic π-radical species with the near-infrared emission (*Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University*)
○Moe Kyoya, Tomoya Fukumizu, Masato Ito, Yuji Kubo

Emissive π-radicals have attracted increasing attention as a new class of emissive materials for organic light emitting diodes. To obtain emissive radicals, how to construct the unsymmetric structure is an important subject for the accomplishment of intramolecular charge transfer transition. However, the molecular design of emissive radicals is still limited due to the difficulties to combine its chemical stability and emissive property. In this study, establishment of a new molecular design strategy led us to synthesize an unsymmetrical triphenylmethyl radical derivative with three different cross-linking sites. Radical **1** exhibited a high stability and a near-infrared emission derived from push–pull structure.
Keywords : Organic π-radicals, Near-infrared emission, Push-pull structure

有機πラジカル種は，不対電子に由来した特異な物性を示すことから，有機エレクトロニクス材料などの機能性材料への応用が期待される化合物群である．特に近年では，発光性ラジカルの OLED の発光材料としての利用が注目されている．ラジカル種の発光性の獲得は，電子遷移に分子内電荷移動 (ICT) 性を付与することで達成されるため，いかに非対称的な骨格を構築するかが重要である．従来では，かさ高い置換基により速度論的に安定化されたラジカル骨格に対し，電子ドナー性のアミノ基を導入した誘導体の報告が主であり，その分子設計指針は依然，限定的である [1]．本研究では，新たな分子設計指針の確立を目指し，非発光性として知られる平面固定トリフェニルメチルラジカルの 3 つのジメチルメチレン架橋部位が全て異なる非対称ラジカル **1** を設計，合成した (Figure 1).

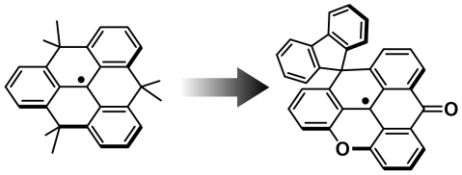


Figure 1. Molecular design of unsymmetric radical **1**.

合成した **1** は大気下で取り扱いが可能なほど安定であることがわかった．また，ジクロロメタン中における光物性の測定の結果，架橋部位の酸素原子とカルボニル部位の push–pull 構造が関与した D_0–D_1 遷移が，669 nm の最長極大吸収と，707 nm の近赤外領域での発光として確認された (Figure 2). 発表では，架橋部位，および完全に平面固定された骨格が与える安定性や光学特性への効果について議論する．

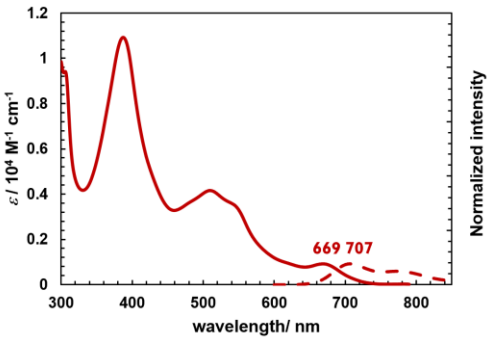


Figure 2. UV-vis absorption (solid line) and emission spectra (dashed line, λ_{ex} = 580 nm) of emissive radical **1** in CH_2Cl_2.

1) F. Li *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7091.

© The Chemical Society of Japan

スピン間相互作用を指標とした中赤外エレクトロクロミズム特性を示すラジカル二量体の合理的設計と合成

（[1]京大院工,[2]京大福井セ）○藤本 雄大[1]・清水 大貴[1]・松田 建児[1,2]

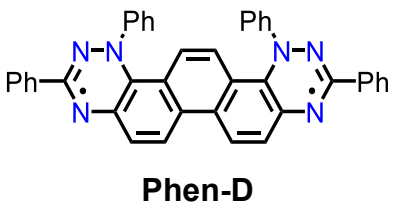
Synthesis and properties of triazinyl radical dimers showing electrochromism in the near- to middle-infrared region based on the exchange interaction of diradicals as a design measure

([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*FIFC, Kyoto University*)
Yuta Fujimoto,[1] Daiki Shimizu,[1] Kenji Matsuda[1,2]

Reducing HOMO–LUMO gaps by π-extension is a standard molecular design for IR-absorbing dyes, but the resulting highly π-extended giant molecules are difficult to synthesize and handle. We have recently found that the absorption spectra of radical cations obtained by one-electron oxidation of diradicals strongly appear in the near-IR region in correlation with their intramolecular exchange interaction.[1] Namely, the smaller the singlet/triplet energy gap ΔE_{ST} of the precursor diradical, the longer the absorption band of the corresponding radical cation becomes. It has been observed that the oxidized form of a diradical with $\Delta E_{ST} \sim 0.12$ eV shows the lowest-energy absorption band at 2200 nm. In this study, we designed and synthesized diradical **Phen-D** with an even smaller ΔE_{ST} of 0.08 eV. The corresponding radical cation **Phen-D**$^{\bullet+}$ exhibited an absorption band in the mid-IR region above 2500 nm (Figure 1).
Keywords: diradical, exchange interaction, middle-IR, electrochromism, electron transition

π拡張による HOMO-LUMO ギャップの縮小は、赤外吸収色素の設計指針として最も一般的に用いられているが、高度にπ拡張された巨大な分子は合成や取り扱いが困難であることが問題となる。我々の研究室では最近、ジラジカルを一電子酸化したラジカルカチオン体の吸収スペクトルが、ジラジカルの分子内交換相互作用に相関して近赤外領域に強く現れることを見出した。[1] すなわち前駆体であるジラジカルの一重項/三重項エネルギー差ΔE_{ST}が小さくなるほど酸化体の吸収帯は長波長化し、ΔE_{ST} = 0.12 eV 程度のジラジカルの酸化体で 2200 nm まで長波長化することを確認した。

本研究ではさらに相互作用の小さいジラジカル **Phen-D** (ΔE_{ST} = 0.08 eV)を設計・合成した。得られた **Phen-D** のラジカルカチオン体 **Phen-D**$^{\bullet+}$は 2500 nm を超える中赤外領域に電子遷移を示すことが分かった。(Figure1)



Phen-D

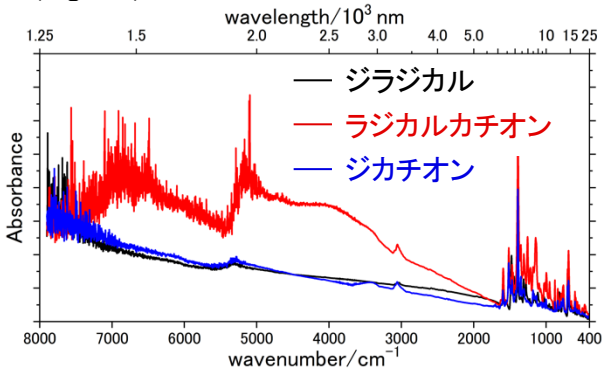


Figure 1. IR spectra (KBr) of **Phen-D**, **Phen-D**$^{\bullet+}$$[SbCl_6]^-$, and **Phen-D**$^{2+}$$[SbCl_6]^-_2$.

1. T. Yamada, D. Shimizu, K. Matsuda, *manuscript in preparation*.

© The Chemical Society of Japan

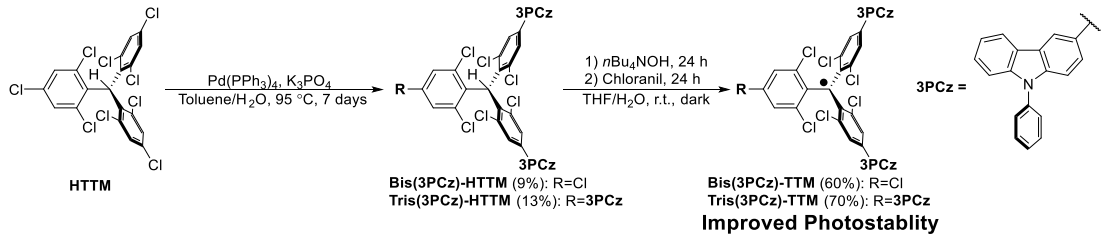
Synthesis and Optical Properties of Triarylmethyl Radicals with Multiple Carbazole Units

([1]*Department of Quantum Beam Science, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,* [2]*Institute for Advanced Study, Kyushu University,* [3]*Department of Material Science, Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Peiyuan Yang,[1] Masakazu Nagata,[2] Hiroki Fukumoto,[1] Takuma Yasuda,[2] and Tomohiro Agou[3]

Keywords: *Radical Emitter, Doublet Luminescence, Photostability*

Stable organic radicals with luminescence properties have been paid increasing attention to as highly efficient emitting materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). In the emissive layers of OLED devices, organic radical emitters generate doublet excitons (D_1 excitons) that potentially emit electroluminescence via radiative decay to the ground D_0 states. Therefore, the organic radical-based OLEDs are expected to be free from the triplet exciton-harvesting problem that is encountered in closed-shell OLED emitters including fluorescence, phosphorescence, and thermally activated delayed fluorescence emitters. Recently, radical-based OLEDs utilizing tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical (**TTM**)-based stable radicals bearing electron-donating substituents, such as 9-carbazolyl[1] and 9-arylcarbazol-3-yl[2] groups, as the emissive layers have been developed, indicating the potential of the TTM-type radical emitters for highly efficient radical OLEDs. Although the synthesis and properties of mono-substituted TTM-based emissive radicals have been reported, there are only a few reports on TTM-based radicals with multiple electron-donating substituents, and the relationship between the number of the electron-donating substituents and the properties of the TTM-radicals has not been clarified.

In this study, we synthesized two new TTM-type emissive radicals, **Bis(3PCz)-TTM** and **Tris(3PCz)-TTM** bearing two and three 9-phenylcarbazole units, respectively, by Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of the tris(2,4,6-trichlorophenyl)methane (**HTTM**). Photoluminescence properties and photostability of **Bis(3PCz)-TTM** and **Tris(3PCz)-TTM** were compared with those of **TTM-3PCz**,[2] showing the photostability enhancement with the number of the 9-phenylcarbazolyl substituents.



1) K. Nakamura, K. Matsuda, X. Rui, M. Furukori, S. Miyata, T. Hosokai, K. Anraku, K. Nakaod, K. Albrecht, *Faraday Discuss*. **2024**. DOI: 10.1039/D3FD00130J.

2) X. Ai, E. W. Evans, S. Dong, A. J. Gillett, H. Guo, Y. Chen, T. J. H. Hele, R. H. Friend, F. Li, *Nature* **2018**, *563*, 536-540.

© The Chemical Society of Japan

カルバゾール-9-オキシル誘導体の合成と強磁性的相互作用の発現

（阪大院基礎工[1]・阪公大院理[2]）○久能 夕華[1]・清水 章弘[1]・塩見 大輔[2]・佐藤 和信[2]・工位 武治[2]・新谷 亮[1]

Synthesis and Ferromagnetic Interaction of Carbazole-9-oxyl Derivatives ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Yuka Kuno,[1] Akihiro Shimizu,[1] Daisuke Shiomi,[2] Kazunobu Sato,[2] Takeji Takui,[2] Ryo Shintani[1]

Organic radicals have attracted attention for many years because of their specific electronic states and physical properties derived from unpaired electrons. However, the intermolecular ferromagnetic interaction is still challenging to achieve. In this study, carbazole-9-oxyl and its derivatives were successfully synthesized and isolated (Figure 1a). The stacking patterns in single crystals were changed by substituent groups, and ferromagnetic interactions could be observed at low temperatures (Figure 1b). X-ray crystal structural analysis, SQUID measurements, and DFT calculations suggested that the ferromagnetic interactions were observed within the π-stacked columns of **1c** despite the large spatial overlap of α-SOMOs (Figure 1c). Because the large spatial overlap of α-SOMOs generally results in anti-ferromagnetic interaction, the origin of ferromagnetic interaction in **1c** is noteworthy.

Keywords : Radicals; Nitroxide Radicals; Carbazole; Ferromagnetic Interaction; Magnetism

有機ラジカルは、不対電子に起因する電子状態や物性が注目され長い間研究されてきた。しかし、分子間での強磁性的相互作用の発現は、現在でも難しい研究課題である。本研究では、カルバゾール-9-オキシルとその誘導体を合成・単離し (図 1a)、置換基によって結晶中での積層様式が変化することで、低温下で強磁性的相互作用が観測される場合があることを見出した (図 1b)。特に **1c** においては、X 線結晶構造解析、磁化率測定、DFT 計算の結果から、α-SOMO 同士が空間的に重なっているにも関わらず、π 積層したカラム内に強磁性的相互作用が働くことが明らかになった (図 1c)。一般に α-SOMO の空間的な重なりが大きいと、反強磁性的相互作用が発現するため、**1c** における強磁性的相互作用の起源は興味深い。

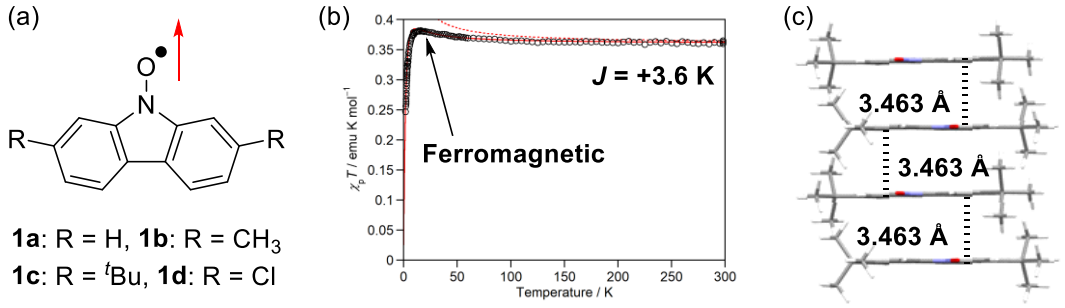


Figure 1. (a) Structures of **1**, (b) $\chi_p T$-T curves and (c) packing structure of **1c**.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-1am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：花山 博紀、飯田 拡基

日本語
9:00 ~ 9:10

[E1123-1am-01]
新規な多置換Push-pull型フェナジン類縁体の合成と構造および蛍光特性

○工藤 正人[1]、辻村 光平[2]、佐藤 大幹[2]、片桐 洋史[1,2] (1. 山形大工、2. 山形大院有機)

日本語
9:10 ~ 9:20

[E1123-1am-02]
刺激応答型チオフェン骨格導入インダンジオン二量体の合成と性質

○山本 幸奈[1]、燒山 佑美[1,2]、櫻井 英博[1,2] (1. 大阪大学、2. ICS-OTRI)

日本語
9:20 ~ 9:30

[E1123-1am-03]
自己組織化ポリカテナン調製における実験条件依存性の検討

○村田 英謙[1]、山田 悠平[1]、花山 博紀[2]、矢貝 史樹[3] (1. 千葉大学、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 千葉大学国際高等研究基幹)

日本語
9:30 ~ 9:40

[E1123-1am-04]
トリ(1-ピレニル)アミンの合成およびその特性評価

○上代 兼也[1]、東 省吾[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大WPI-NanoLSI)

日本語
9:40 ~ 9:50

[E1123-1am-05]
置換基の電子的性質で制御する二置換アントラセンを含む分子ピンセットの自己相補性集合

○渡邉 佑[1]、山科 雅裕[1]、豊田 真司[1] (1. 東工大)

日本語
9:50 ~ 10:00

[E1123-1am-06]
親水性側鎖および金属配位部位を有するアントラセン二量体の水性溶媒中での自己集合

○宮脇 舜[1]、花山 博紀[1]、矢貝 史樹[1] (1. 千葉大学)

日本語
10:00 ~ 10:10

[E1123-1am-07]
水素結合性メロシアニン色素の自己集合におけるナフタレンの位置異性が及ぼす影響

○天野 春翔[1,2]、花山 博紀[3]、矢貝 史樹[4] (1. 麻布高等学校、2. GSC千葉大学ASCENTプログラム、3. 千葉大学大学院工学研究院、4. 千葉大学国際高等研究基幹)

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

休憩

日本語

10:20 ~ 10:30

[E1123-1am-08]

反芳香族π電子系ノルコロールを基盤とした次元制御型集合体の創製

○藤原 麻衣[1]、石川 壮[1]、山角 和久[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

英語

10:30 ~ 10:40

[E1123-1am-09]

Protein Encapsulation in Crystals of $M_{12}L_{24}$ Coordination Cages for Heterogeneous Enzymatic Catalysis

○Hongkun Liu[1], Takahiro Nakama[1], Makoto Fujita[1,2,3] (1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science, 3. Institutes for Advanced Study, The Univ. of Tokyo)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1123-1am-10]

アリールカルバモイル化リボフラビンを用いた超分子オルガノゲルのゲル崩壊による視覚的キラルセンシング

○和泉 璃空[1]、寺西 宥太[2]、飯田 拡基[1,2] (1. 島根大学、2. 島根大院自然科学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1123-1am-11]

キラルなビスポルフィリンのhead-to-tail型らせん超分子重合

○古屋 壮一朗[1]、久野 尚之[1]、灰野 岳晴[1,2] (1. 広島大院先進理工、2. 広島大　持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1123-1am-12]

外部刺激に応答する3-アセチルクロロフィル類の集積体

○近藤 智也[1]、宮武 智弘[1] (1. 龍谷大先端理工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1123-1am-13]

ヘテロポルフィリンカチオンの電子状態の変調と集合化

○藤田 雅輝[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1123-1am-14]

荷電π電子系の分極による同種電荷種の積層化

○北山 諒[1]、羽毛田 洋平[1]、前田 大光[1] (1. 立命館大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1123-1am-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

金属連結ペプチド鎖が構築する2 次元層状編み込み構造のAFM 観察

○保母 竜太[1]、吉沢 道人[1]、澤田 知久[1,2] (1. 東工大・化生研、2. JSTさきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

新規な多置換 Push-pull 型フェナジン類縁体の合成と構造および蛍光特性

（山形大工[1]・山形大院有機[2]）○工藤 正人[1]・辻村 光平[2]・佐藤 大幹[2]・片桐 洋史[1,2]
Synthesis, Structure and Fluorescence Properties of Novel Multi-Substituted Push-Pull Phenazine Derivatives ([1]*Faculty of Engineering, Yamagata University*, [2]*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University*) ○Masato Kudo,[1] Kohei Tsujimura,[2] Hiroki Sato,[2] Hiroshi Katagiri[1,2]

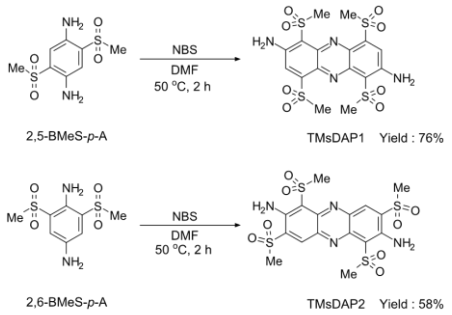
The push–pull effect has been widely used to efficiently tune the optical properties of π-conjugated organic molecules. We have previously reported sulfonylaniline-based fluorophores with amino and sulfonyl groups in the benzene ring.[1,2)] Here we report the selective one-step synthesis of novel multi-substituted push-pull phenazine derivatives using BMeS-*p*-A as a substrate, and the structural and fluorescence properties of the corresponding phenazines.

Reaction of 2,5-BMeS-*p*-A and 2,6-BMeS-*p*-A with NBS at 50°C in DMF for 2 h afforded diaminophenazine analogues (TMsDAP1 and TMsDAP2) with different positions of the methylsulfonyl groups in 76 and 58% yields, respectively (Scheme 1). TMsDAP1 and TMsDAP2 showed yellow and red fluorescence, respectively, with TMsDAP1 showing higher molar absorption coefficient and quantum yield (Figure 1). Single-crystal X-ray structure analysis revealed hydrogen bonds assisted push–pull system between the amino and sulfonyl groups, which may enhance the fluorescence properties.

Keywords: Phenazine; Sulfonylaniline; Push-pull System; Fluorescent Dye

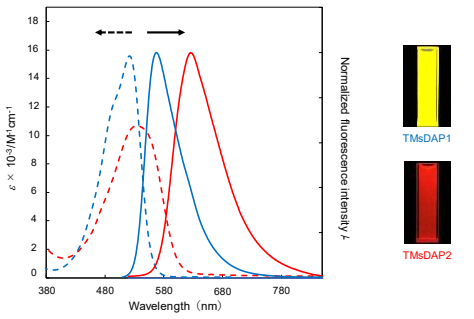
Push–pull 効果は，π 共役系有機分子の光学特性を効率的に調整するために広く用いられてきた．当研究室ではこれまでに，ベンゼン環にアミノ基とスルホニル基を持つスルホニルアニリン系蛍光体を報告してきた．今回我々は，BMeS-*p*-A を基質に用いた新規な多置換 Push-pull 型フェナジン類縁体の選択的一段階合成と，対応するフェナジン類の構造および蛍光特性について報告する．

2,5-BMeS-*p*-A と 2,6-BMeS-*p*-A をそれぞれ DMF 中 50°C で NBS と 2 時間反応させたところ，メチルスルホニル基の位置が異なるジアミノフェナジン類縁体（TMsDAP1 と TMsDAP2）が収率 76%と 58%で得られた（Scheme 1）．TMsDAP1 と TMsDAP2 は，それぞれ黄色蛍光と赤色蛍光を示し，TMsDAP1 がより高いモル吸光係数と量子収率を示した（Figure 1）．単結晶 X 線構造解析の結果，アミノ基とスルホニル基の水素結合に補助された Push–pull 系が確認され，これらが蛍光特性の向上に寄与していると推察される．



Scheme 1 TMsDAP1およびTMsDAP2の合成

1) T. Beppu *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 7332–7335.
2) S. Kudo *et al, ChemPhysChem*, **2019**, *20*, 1581–1589.



Compound	λ^{max}_{abs} [nm]	λ^{max}_{em} [nm]	ε^{max} [M⁻¹cm⁻¹]	Φ [-]
TMsDAP1	521	568	15580	0.68
TMsDAP2	535	626	10680	0.28

Figure 1 DMF中におけるTMsDAP1およびTMsDAP2の光学特性

© The Chemical Society of Japan

刺激応答型チオフェン骨格導入インダンジオン二量体の合成と性質

（阪大院工[1]・阪大 ICS-OTRI[2]）○山本 幸奈[1]・燒山 佑美[1,2]・櫻井 英博[1,2]
Synthesis and Properties of Stimuli-responsive Thiophene-introduced Indandione Dimers
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI, Osaka University*)
○Yukina Yamamoto,[1] Yumi Yakiyama,[1,2] Hidehiro Sakurai,[1,2]

It is known that indandione dimers can build flexible host structures in the crystal state, which are easily functionalized through synthetic methods, and exhibit reversible cleavage of central C−C bonds generating radical in response to external stimuli. In this study, we show the synthesis of **DTID**, a molecule with an electron-donating thiophene group that stabilizes radicals by the push-pull effect, and its physical properties.

ESR measurement of **DTID** revealed the radical generation at 110 °C in toluene, which was much lower than that of 4-pyridyl derivative **4PID** (200 °C). In the solid state, the radical formation occurred at a much higher level at 180 °C, indicating a significant contribution from the packing structure. High-temperature single crystal X-ray diffraction analysis showed an anisotropic elongation of the *b*-axis, which is parallel to the central C−C bond direction.

Keywords : Indandione dimers; C−C bond cleavage; radical; stimuli-responsive

インダンジオン二量体類は、結晶状態で柔軟なホスト構造を構築することが明らかになっている [1)]。また、骨格上への置換基の導入が比較的容易であり、外部刺激に応じて可逆的な中央 C–C 結合の開裂・ラジカル生成を示すことが知られている [2)]。本研究では、Push-Pull 効果によるラジカルの安定化を指向し、電子供与性チオフェン骨格を導入した分子 **DTID**（図 1）を合成し、その性質を調査した。**DTID** は ESR 測定から、トルエン溶液中 110 °C と先行研究の 4-ピリジルインダンジオン二量体 **4PID**（200 °C）に比べ格段に低温でラジカル種を生成することがわかった（図 2）。一方、固体状態では 180 °C と溶液状態よりもより高温でラジカル種の生成が確認された。この値は **4PID** と同程度であることから、結合解離にかかるエネルギーそのものよりもパッキング構造の寄与が大きいと考えられる。高温単結晶 X 線回折実験では、加熱により中心 C–C 結合に平行な *b* 軸方向に対して格子が異方的に伸長することが分かった。

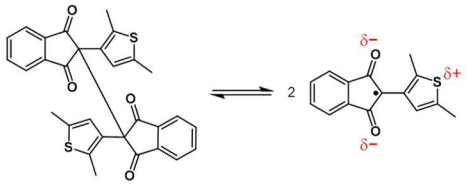


図 1. **DTID** の骨格中央 C–C 結合開裂。

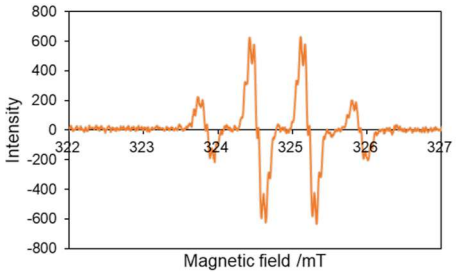


図 2. 110 °C での ESR スペクトル。

1) a) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9687.
b) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 2690.
2) C. Harnack, W. Krull, M. Lehnig, W. P. Neumann, A. K. Zarkadis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1247.

© The Chemical Society of Japan

自己組織化ポリカテナン調整における実験条件依存性の検討

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]・千葉大 IAAR[3]）○村田 英謙[1]・山田 悠平[1]・花山 博紀[2]・矢貝 史樹[3]

Investigation of Experimental Condition Dependency on Self-assembled Poly-Catenanes

([1]*Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of engineering, Chiba University,* [3]*Institute for Advanced Academic Research, Chiba University*) ○Hideyoshi Murata[1], Yuhei Yamada[1], Hiroki Hanayama[2], Shiki Yagai[3]

We have already demonstrated that molecule **1** with barbituric acid as the hydrogen bonding unit and 2,6-diphenylnaphthalene as the π-conjugated unit forms polycatenane-like assemblies composed of toroidal nanostructures through a solvent-mixing method (injection).[1)] However, the yield and length of polycatenanes depend on not only the preparation condition but also the slight difference in manual preparation. Here, we attempted to mechanize injection process by devising a home-made injection machine for a preparation of polycatenae formed by molecule **1**. Mechanization successfully reduced the variance in the yield of catenane compared to manual injection. Based on this result, the catenane formation was investigated by changing the conditions of solvent mixing. We will discuss these results in detail.

Keywords：Supramolecular polymer; Secondary nucleation; Catenane, Mechanization

当研究室では近年、水素結合部位としてバルビツール酸を、π共役部位として 2,6-ジフェニルナフタレンを有する分子 **1** について、モノマー溶液-貧溶媒混合法を用いることで環状超分子ポリマーからなるポリカテナンの調製に成功している。[1)] しかし、ポリカテナンの収率や長さが実験条件だけでなく実験者の手技の微細な違いに依存していることが、最適な実験条件の探索を妨げていた。本研究では、分子 **1** を用いたポリカテナン溶液の調製法を機械化することにより、ポリカテナン調製のための最適条件の探索を試みた(Fig. 1a)。3D プリンタ等を用いて作成したオリジナルインジェクション装置（Fig. 1b）を用いて溶媒混合時のモノマー溶液注入速度を一定にすると、手動で調製した時と比べカテナン生成率が上昇し、さらにばらつきが抑えられた(Figure 1c,d,e)。この結果についてさらに詳細に議論する。

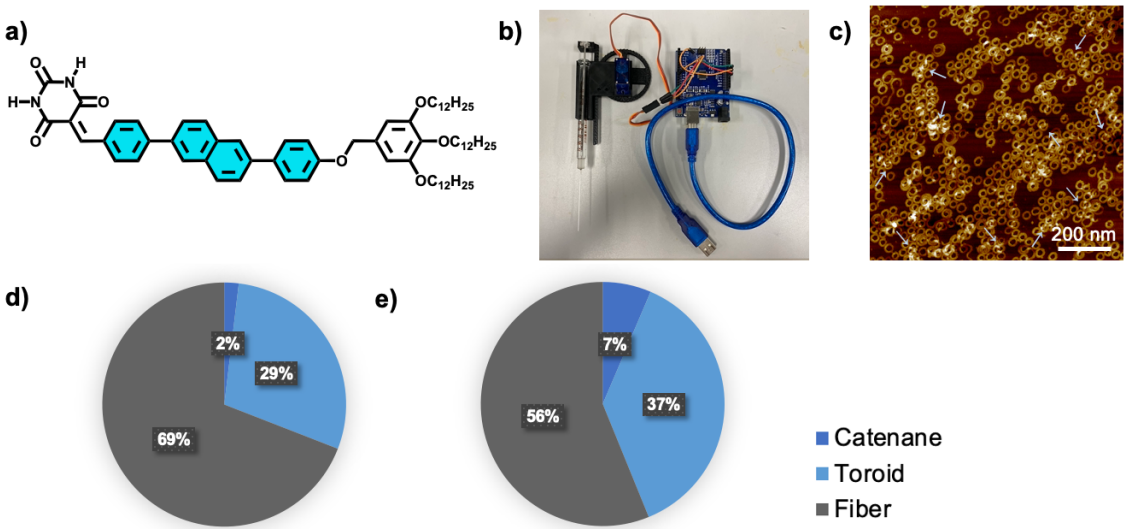


Fig. 1. a) Molecular structures of **1**. b) Injection machine. c) An AFM image of rings and catenanes formed by **1**. d,e) Proportion of different structures by d) manual injection and e) the injection device

1) S. Datta, Y. Kato, S. Yagai et al., *Nature*, **2020**, *583*, 400–405.

© The Chemical Society of Japan

トリ(1-ピレニル)アミンの合成およびその特性評価

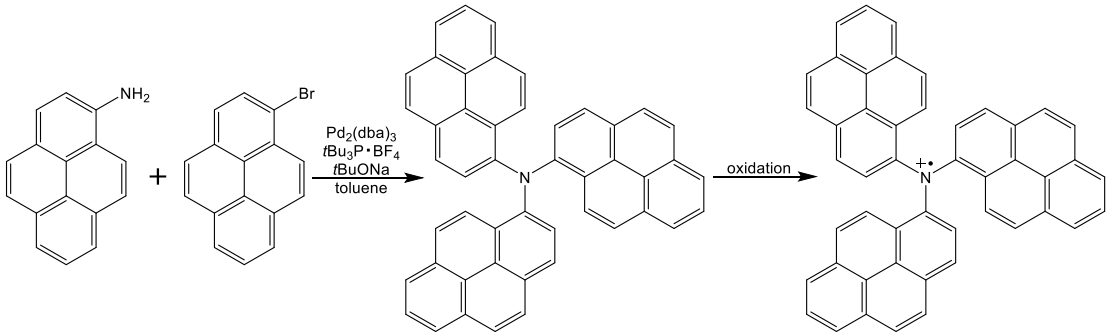
(京大工[1]・京大院工[2]・金沢大 WPI-NanoLSI[3]) ○上代 兼也[1]・東 省吾[2]・加藤 研一[2]・大谷 俊介[2]・生越 友樹[2,3]

Synthesis and Characterization of Tri(1-pyrenyl)amine ([1]Fac. Eng., Kyoto Univ., [2]Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ., [3]WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.) ○ Kenya Jodai,[1] Shogo Azuma,[2] Kenichi Kato,[2] Shunsuke Ohtani,[2] Tomoki Ogoshi[2,3]

Organic radicals are generally reactive and unstable, but they play a crucial role in a wide range of fields such as redox catalysis and organic semiconductors due to their excellent redox properties.[1] Delocalized radicals with unique structures attract interest for electric properties correlated with characteristic structural change upon oxidation. In this study, we synthesized tri(1-pyrenyl)amine, which showed an extended π-conjugated system from triphenylamine and a highly twisted propeller structure. Its radical cation generated by one-electron oxidation was expected to be highly stable because of efficient delocalization onto the π-conjugated system. The neutral amine and radical cation were investigated by optical spectroscopy and electrochemical measurements.

Keywords : π-conjugation; twisted bond; propeller molecule

有機ラジカルは、一般的に反応性が高く不安定である一方で、優れた酸化還元特性をもつことから酸化還元触媒や有機半導体など幅広い分野で重要である[1]。特徴的な立体構造を有する非局在化ラジカルは、立体構造と連動した電子物性の変化や珍しい集積構造がみられる点などから興味が持たれる。本研究では、トリフェニルアミンのπ共役系を拡張したトリ(1-ピレニル)アミンを新たに合成した。この分子は、中心原子の窒素まわりのπ共役置換基が大きくねじれたプロペラ構造をとると予想され、一電子酸化によって生じるラジカルカチオン種も非局在化によって安定であると考えられた。そこで、単結晶X線構造解析、各種光学・電気化学測定による評価を行ったので、その詳細を報告する。



1) L. Mao, M. Zhou, X. Shi, H. Yang, *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 3331–3341.

© The Chemical Society of Japan

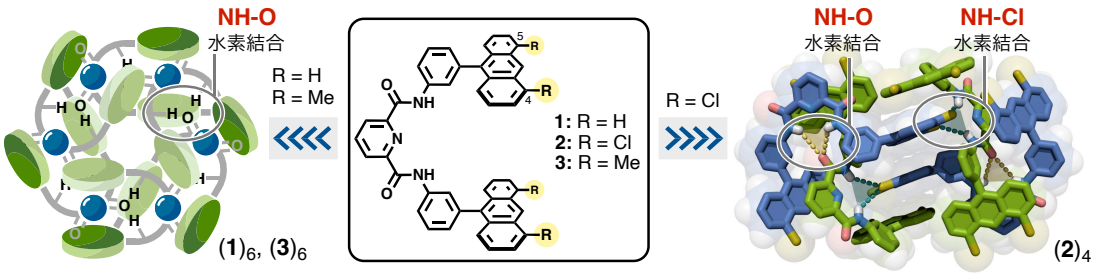
置換基の電子的性質で制御する二置換アントラセンを含む分子ピンセットの自己相補性集合

（東工大理）○渡邉佑・山科雅裕・豊田真司
Controlling the self-complementary assembly of disubstituted anthracene-based molecular tweezers by electronic properties of substituents (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yu Watanabe, Masahiro Yamashina, and Shinji Toyota

We reported that molecular tweezers **1** with anthracene units formed cyclic hexamer $(\mathbf{1})_6$ in the solid state. Herein, we synthesized molecular tweezers **2** possessing 4,5-dichloroanthracene moieties and investigated its assembling behavior in the solid state. X-ray analysis revealed that **2** formed cyclic tetramer $(\mathbf{2})_4$ via two types of hydrogen bonds. In contrast, molecular tweezers **3** with methyl groups provided cyclic hexamer $(\mathbf{3})_6$. Thus, the electronic effect of the Cl groups can be a key role in controlling the assembly pattern. Thermal analysis revealed that cyclic tetramer $(\mathbf{2})_4$ is thermally more stable than cyclic hexamer. Furthermore, the cyclic tetramer exhibited strong yellow fluorescence in the solid state due to the formation of excimer between assemblies.

Keywords : Supramolecules, Molecular Tweezers, Self-Complementarity, Substituent Effects, Solid-state Fluorescence

有機分子の自己組織化において、内在する置換基は集合構造を制御することができる[1]。我々はこれまでに、アントラセンを有する分子ピンセット **1** が固相中で集合し環状六量体$(\mathbf{1})_6$を形成することを報告した[2]。本研究では、アントラセンの 4,5 位にクロロ基を導入した **2** を合成し、集合様式に及ぼす置換基効果を調査した。X 線結晶構造解析の結果、**2** は **1** の環状六量体とは異なり、２種類の水素結合を介した楕円形の環状四量体$(\mathbf{2})_4$ を形成することが判明した。一方、メチル基をもつ分子ピンセット **3** は環状六量体$(\mathbf{3})_6$を形成した。すなわち、クロロ基の電子効果が集合構造変化の鍵となることがわかった。熱分析測定より、環状四量体$(\mathbf{2})_4$は環状六量体と比較して高い熱安定性を有していた。さらに、固体蛍光スペクトルから、$(\mathbf{2})_4$は集合体間でのエキシマー形成による強い黄色蛍光を示すことが判明した。



[1] T. Aizawa, S. Yagai, *et al., Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9365.
[2] M. Yamashina, S. Toyota, *et al.*, *Nat. Commun*. **2022**, *13*, 5648.

© The Chemical Society of Japan

親水性側鎖および金属配位部位を有するアントラセン二量体の水性溶媒中での自己集合

（千葉大工[1]・千葉大院工[2]・千葉大 IAAR[3]）○宮脇 舜[1]・花山博紀[2]・矢貝 史樹[3]
Self-assembly of anthracene dyad with hydrophilic side chains and metal ligand sites in aqueous media ([1]*Faculty of Engineering, Chiba University*, [2]*Graduate School of engineering, Chiba University,* [3]*Institute for Advanced Academic Research, Chiba University*) ○Shun Miyawaki[1], Hiroki Hanayama[2], Shiki Yagai[3]

We recently found that scissors-shaped[1)] anthracene dyads with aliphatic alkyl chains can self-assemble into nanotubes in non-polar media.[2)] To realize the formation of nanotubes in aqueous media and the encapsulation of the metal salts inside nanotubes, in this study we newly synthesized an anthracene dyad with a hydrophilic triethylene glycol chains and a pyridine units as a metal binding site (Figure 1a). Cooling a hot monomeric solution of **1** in a mixture of 1,4-dioxane/water and aging the solution for three days resulted in the formation of nanotubes as revealed by atomic force microscopy (AFM). (Figure 1b). In the presence of 4 eq. of copper trifluoroacetate, the formation of nanotubes was accelerated (Figure 1c). Elemental mapping using scanning transmission electron microscopy (STEM) suggested Cu^{2+} was trapped inside nanotubes (Figure 1d).

Keywords : Self-assembly; Nanotubes; Diphenylanthracene; Amphiphilicity; Coordination

当研究室は最近、疎水性アルキル鎖を有するアントラセン二量体が低極性溶媒中ナノチューブ構造へと自己集合することを見出した。[1,2)] 本研究では、水系溶媒中におけるナノチューブ形成および金属イオンの内包を目的として、親水性トリエチレングリコール鎖とピリジン部位を有するアントラセン二量体 **1** を新規に合成した（Figure 1a）。分子 **1** を 1,4-ジオキサン/水の混合溶媒に加熱溶解させたモノマー溶液を室温まで冷却すると、3 日間の静置後にナノチューブ構造を与えることが AFM 観察により確認された（Figure1b）。興味深いことに、分子 **1** のナノチューブ形成は、4 等量の銅塩を添加したモノマー溶液の冷却では劇的に加速された（Figure 1c）。銅塩の添加により得られたナノチューブ溶液の元素マッピングを STEM により行ったところ、ナノチューブ内部に Cu^{2+}イオンが内包されていることが明らかになった（Figure 1d）。銅塩によるナノチューブ形成の促進とナノチューブの詳細な構造について議論する。

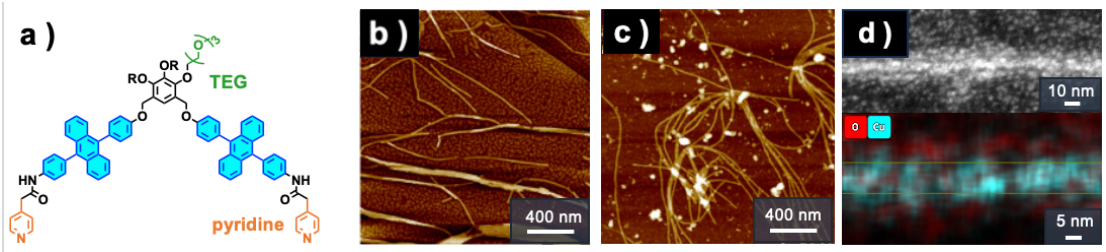


Figure 1. a) Molecular structure of **1**. b,c) AFM images of nanotubes formed by **1** (b) without and (c) with 4 eq. of copper salt. d) STEM image of Cu-encapsulated nanotube.

謝辞：NIMS 原野幸治博士（STEM 測定）

1) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec.*,**2022**,22, e202100252.
2) T. Aizawa, H. Arima, S. Yagai et al., *manuscript in preparation.*

© The Chemical Society of Japan

水素結合性メロシアニン色素の自己集合におけるナフタレンの位置異性が及ぼす影響

([1]麻布高等学校、[2]GSC 千葉大学 ASCENT プログラム、[3]千葉大学大学院工学研究院、[4]千葉大学国際高等研究基幹）○天野　春翔[1,2]、花山　博紀[3]、矢貝　史樹[4]
Effect of naphthalene positional isomerism on the self-assembly of hydrogen-bonded merocyanine dyes (*[1]Azabu High School, [2]GSC ASCENT Program, Chiba University, [3]Graduate School of Engineering, Chiba University, [4]IAAR, Chiba University*) ○Haruto Amano[1,2], Hiroki Hanayama[3], Shiki Yagai[4]

Merocyanine dyes are known to preferentially form anti-parallel H-aggregates due to their large dipole moments, making it difficult to realize supramolecular polymorphism. In this study, we synthesized 1,4-, 2,7-, and 2,6-substituted naphthalene derivatives bearing a hydrogen-bonding merocyanine moiety and alkyl side chains (1,4-, **1**; 2,6-, **2**; 2,7-, **3**) to control their self-assembled structures through hydrogen bonding. Upon self-assembly in nonpolar solvents, **1** and **2** formed H-aggregate nanofibers and J-aggregate nanosheets, respectively. On the other hand, **3** formed both H-aggregate nanofibers and J-aggregate nanosheets depending on the preparation conditions, showing intermediate properties between **1** and **2**. The relationship between molecular and self-assembled structures will be discussed in detail.
Keywords : J-aggregate, H-aggregate, Hydrogen bond, Nanosheet, Merocyanine

メロシアニン色素は通常、その大きな双極子モーメントにより、逆平行に集合したH 会合性の集合体のみを与え、超分子多型現象が現れることは稀である [1,2]。本研究では水素結合能を有するバルビツール酸含有メロシアニン部位とアルキル側鎖を有するナフタレン位置異性体 **1**〜**3** を合成し（Fig. 1a）、水素結合による超分子構造の制御を試みた。これらの色素を低極性溶媒中で自己集合させると、分子 **1** は H 会合性のナノファイバーを、分子 **2** は J 会合性のナノシートを与えた。一方、分子 **3** は自己集合条件によってナノファイバー（Fig. 1b）と ナノシート（Fig.1c）の両方を取りうることが明らかになり、**1** および **2** の中間の性質を持つことが判明した。これらの分子構造と集合構造の関係について詳細に議論する。

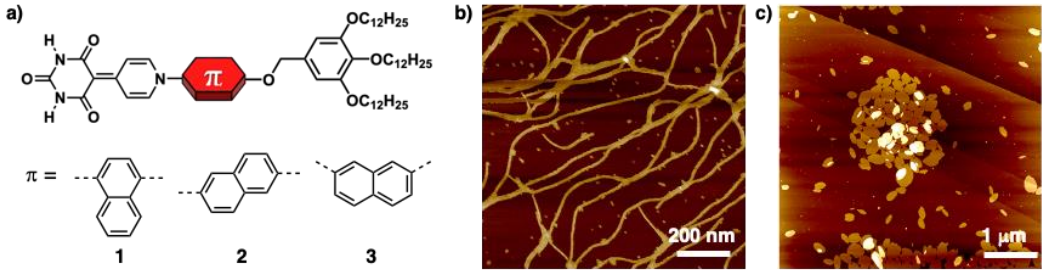


Fig. 1. a) Chemical structure of compounds **1-3**. b,c) AFM images of nanofibers (b) and nanosheets (c) formed by **3**.

1) F. Würthner, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 868–876.
2) S. Yagai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9990–9994.

© The Chemical Society of Japan

反芳香族 π 電子系ノルコロールを基盤とした次元制御型集合体の創製

（立命館大生命科学）○藤原 麻衣・石川 壮・山角 和久・羽毛田 洋平・前田 大光
Norcorroles as Antiaromatic π-Electronic Systems That Form Dimension-Controlled Assemblies (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Mai Fujiwara, Soh Ishikawa, Kazuhisa Yamasumi, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Norcorroles as antiaromatic molecules form characteristic solid-state assemblies through stacked-ring aromaticity. In this study, norcorroles bearing aliphatic side chains were synthesized to elucidate the effect of the aliphatic chain length on the assembling behavior of norcorroles. POM, DSC, and XRD revealed the formation of mesophase structures comprising norcorroles with appropriate lengths of aliphatic side chains at the *meso*-aryl rings, exhibiting the contribution of the columnar structures comprising stacked triple deckers.
Keywords : norcorroles; antiaromaticity; dimension-controlled assemblies; mesophases; liquid crystals

ノルコロールは結晶状態で反芳香族π電子系の積層による特異な集合体構造を形成することが報告されている。[1] ノルコロールの次元制御型集合体を形成した例はほとんどなく、[2] とくに反芳香族積層構造からなる液晶中間相の発現と詳細な構造解析を実施した例はない。本研究では、種々の長さのアルコキシ鎖を導入した芳香環をメゾ位に導入したノルコロール **1a**–**g** を合成し、その集合化挙動を評価した（Figure 1a）。[3] POM、DSC および XRD から **1e**,**g** は液晶中間相を示し、それぞれカラムナー構造（レクタンギュラーおよびヘキサゴナル）、ラメラ構造からなる集合体であることを明らかにした（Figure 1b）。とくに、**1e** は積層 3 量体を基本ユニットとした集合体であることが分かり、パッキング構造の分子動力学計算からも示された。また、XRD から **1d**,**f** はそれぞれ **1e**,**g** と同様の集合体構造を形成することが示唆された。

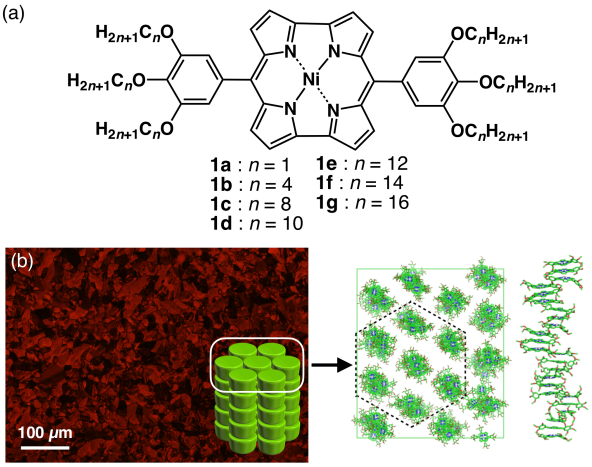


Figure 1 (a) Norcorroles with aliphatic side chains **1a**–**g** and (b) POM image of **1e** at 40 °C upon cooling (left) and snapshot of MD simulation result after 100 ns of the equilibration run at 30 °C (right).

1) Nozawa, R.; Tanaka, H.; Cha, W.-Y.; Hong, Y.; Hisaki, I.; Shimizu, S.; Shin, J.-Y.; Kowalczyk, T.; Irle, S.; Kim, D.; Shinokubo, H. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620.
2) Ukai, S.; Takamatsu, A.; Nobuoka, M.; Tsutsui, Y.; Fukui, N.; Ogi, S.; Seki, S.; Yamaguchi, S.; Shinokubo, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114230.
3) Ishikawa, S.; Yamasumi, K.; Sugiura, S.; Sato, S.; Watanabe, G.; Koo, Y. H.; Seki, S.; Bando, Y.; Haketa, Y.; Shinokubo, H.; Maeda, H. in revision.

© The Chemical Society of Japan

Protein Encapsulation in Crystals of $M_{12}L_{24}$ Coordination Cages for Heterogeneous Enzymatic Catalysis

([1]*Graduate School of Engineering, the University of Tokyo*, [2]*Institute for Molecular Science,* [3]*Institutes for Advanced Study, the University of Tokyo*) ○Hongkun Liu,[1] Takahiro Nakama,[1] Makoto Fujita[1,2,3]

Keywords: Protein immobilization; Coordination cage; Crystallization; Enzymatic reaction; Heterogeneous catalysis

Protein immobilization has been exploited as an effective approach to enhance the stability of enzymatic catalysts. Some solid materials such as mesoporous silica and metal–organic frameworks (MOFs)[1] have shown promising potential for protein inclusion. Despite progress, they often suffer from limited protein scope, poor loading efficiency, and heterogeneous environments around proteins. In our previous studies, we have encapsulated an enzyme within $M_{12}L_{24}$ coordination cages, composed of 12 Pd(II) ions (M) and 24 bis(pyridine) ligands (L), and observed significant stabilization of the caged protein against organic solvents.[2,3]

In this work, we utilized a well-defined large cavity of $M_{12}L_{24}$ crystals as a novel protein immobilization platform for heterogeneous enzymatic catalysis (Fig. 1a). Each protein is encapsulated in an $M_{12}L_{24}$ cage prior to crystallization, and thus the proteins can be highly loaded and placed in a homogeneous environment within the crystal. The metallo-cage encapsulating a protein was prepared by the conjugation with bis(pyridine) ligands and subsequent self-assembly with Pd(II) ions. Crystals of the caged proteins were then obtained by the vapor diffusion method using dioxane or *tert*-butyl acetate as a poor solvent (Fig. 1b). This pre-encapsulation strategy allowed us to immobilize more than 10 different types of enzymes in the crystal of $M_{12}L_{24}$ cages without any significant changes in the conditions. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy detected the signal from amide bonds of the caged protein. X-ray absorption fine structure (XAFS) and gel electrophoresis analysis also verified the inclusion of the proteins in the crystal. Furthermore, superoxide dismutase 1 (SOD1) and cytochrome c in the $M_{12}L_{24}$ crystals exhibited significant enzymatic activities, showing excellent potential as a novel category of heterogeneous enzymatic catalysts.

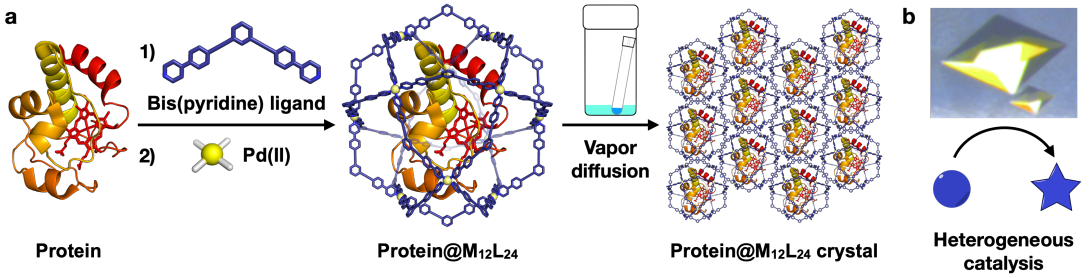


Fig. 1 Schematic diagram of protein encapsulation in crystals of $M_{12}L_{24}$ cages for biocatalysts.

1) X. Lian *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3386. 2) D. Fujita *et al.*, *Chem* **2021**, *7*, 2672. 3) T. Nakama *et al.*, *Chem. Sci*. **2023**, *14*, 2910.

© The Chemical Society of Japan

アリールカルバモイル化リボフラビンを用いた超分子オルガノゲルのゲル崩壊による視覚的キラルセンシング

（島根大総合理工[1]・島根大院自然科学[2]）○和泉 璃空[1]・寺西 宥太[2]・飯田 拡基[1,2]

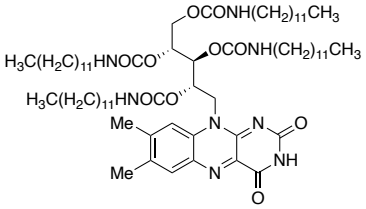
Visual Chiral Sensing Using Enantioselective Gel Collapse of Supramolecular Organogel Formed by Arylcarbamoylated Riboflavin ([1]*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University,* [2]*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Riku Izumi,[1] Yuta Teranishi,[2] Hiroki Iida[1,2]

Individual enantiomers generally exhibit different pharmacological properties, therefore, diverse chiral materials with chiral recognition ability have been developed to distinguish their chirality. Riboflavin (vitamin B_2) is a chiral organic molecule with attractive functions such as optical activity, redox property, and organocatalysis. Riboflavin-containing supramolecules are expected to be promising chiral materials, but such examples have been scarcely reported. Recently, our group has reported that a carbamoylated riboflavin and melamine derivatives formed chiral supramolecular gels in organic solvents. The obtained gel could be used for chiral discrimination of optically active alcohols using its color change. In this study, we will report that the supramolecular gel formed by arylcarbamoylated riboflavin collapses enantioselectively by the addition of chiral compounds.

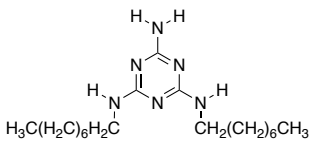
Keywords：Organogel; Supramolecule; Flavin; Chirality; Chiral Sensing

キラル化合物はそれぞれのエナンチオマーで異なる薬理活性を示すことがあるため、それらを容易に識別する不斉識別材料の開発が求められてきた。リボフラビン(ビタミンB_2)は光学活性基を有し、酸化還元能や有機触媒能などの多彩な機能を発現するキラル機能性有機分子である。そのため、リボフラビン誘導体を自己集合させた超分子ゲルは、超分子ゲルの特長である高い刺激応答性とリボフラビン由来の機能を兼ね備えた従来にない魅力的な不斉識別材料となることが期待される。しかしながら、リボフラビン誘導体を用いた超分子ゲルの報告例は少なく、リボフラビン由来のキラリティを不斉識別に応用した例は報告されていなかった[1]。

最近我々のグループでは、カルバモイル化リボフラビン**1**とメラミン誘導体**2**が有機溶媒中でオルガノゲルを形成し、得られたゲルが色変化によりキラルアルコールの不斉識別を行えることを見出した[2]。本研究では、アリール基を導入したカルバモイル化リボフラビンを用いたキラル超分子ゲルを作成し、得られたゲルの高次構造やキラル光学特性を調べるとともに、キラル化合物の添加により不斉選択的にゲルが崩壊することを見出したため本発表で報告する。



1



2

1) a) S. Manna, A. Saha, A. K. Nandi, *Chem. Commun*. **2006**, 23, 4285. b) S. Kawamorita, M. Fujiki, Z. Li, T. Kitagawa, Y. Imada, T. Naota, *ChemCatChem*, **2019**, 11, 878. c) M. Cariello, B. Dietrich, L. Thomson, V. Gauci, A. Boyer, S. Sproules, G. Cooke, A. Seddon, D. J. Adams, *Chem. – Eur. J.*, **2022**, 28, 1725.
2) M. Oka, R. Kozako, Y. Teranishi, Y. Yamada, K. Miyake, T. Fujimura, R. Sasai, T. Ikeue, H. Iida, *Chem. – Eur. J.* **2023**, e202303353.

© The Chemical Society of Japan

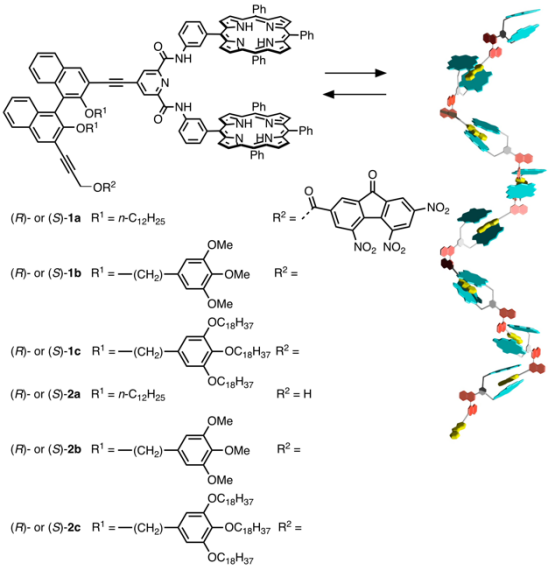
キラルなビスポルフィリンの head-to-tail 型らせん超分子重合

（広島大院先進理工[1]・広島大 WPI-SKCM[2 2]）○古屋 壮一朗[1]・久野 尚之[1]・灰野 岳晴[1, 2]

Head-to-tail helical supramolecular polymerization of chiral bisporphyrin monomers ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*WPI-SKCM², Hiroshima University*)○Soichiro Koya[1], Naoyuki Hisano[1], Takeharu Haino[1, 2]

We have reported the supramolecular polymerization of a head-to-tail monomer possessing a bisporphyrin cleft and a trinitrofluorenone (TNF)[1]. In this study, we synthesized head-to-tail monomers possessing optically active binaphthyl linkers (*R*)-**1** (Scheme 1). The chiral units provide helical structures in the supramolecular polymer. We revealed that the supramolecular polymerization behavior was facilitated by the introduction of bulky side chains.

The supramolecular polymerization behavior of **1** was investigated using diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY) (Figure 1a). Upon concentrating the solutions, **1c** gave rise to a significant reduction of the diffusion coefficient (*D*), supporting the formation of the supramolecular polymer. In contrast, the *D* value of **1c** was more decreased than those of **1a** and **1b**. Therefore, the bulkiness of the side chains influences the supramolecular polymerization. The supramolecular polymeric structure in the solid state was observed using atomic force microscopy (AFM). Thin films prepared from solutions of (*R*)- and (*S*)-**1c** were measured and found to form right-handed and left-handed helical supramolecular polymers for (*R*)-**1c** and (*S*)-**1c,** respectively (Figure 1b, c).



Scheme 1. Molecular structures of (*R*)- or (*S*)-**1** and (*R*)- or (*S*)-**2** and cartoon representation of helical supramolecular polymer.

Keywords : Supramolecular Polymer; Host–Guest interaction; Helical Polymer; Porphyrin

我々は、ビスポルフィリンクレフトとトリニトロフルオレノンを同分子内にもつ分子が head-to-tail 型超分子ポリマーを形成することを報告している[1]。本研究は，主鎖に軸不斉をもつビナフチル骨格を導入した光学活性な(*R*)-および(*S*)-**1** の会合により形成するらせん超分子ポリマーを合成し，側鎖の違いによる重合挙動の変化を観測することを目的とした(Scheme 1)。

超分子ポリマーの重合度を評価するため，(*R*)-**1** および(*R*)-**2** の DOSY 測定を行った。(*R*)-**1a, 1b, 1c** の拡散係数は濃度の上昇に伴い減少した。特に，(*R*)-**1c** の拡散係数は，(*R*)-**1a**,**b** の拡散係数に比べ大きく減少していた(Figure 1a)。ビナフチル基に結合した置換基 R^1 が大きくなるにつれ拡散係数が減少していることから，嵩高い置換基 R^1 が超分子ポリマーの成長を促進していることが示唆された。さらに固体状態における超分子重合構造を原子間力顕微鏡を用いて観察した。(*R*)-および(*S*)-**1c** の溶液から調製した基板を測定したところ，(*R*)-**1c** は右巻き，(*S*)-**1c** は左巻きの超分子らせんポリマーを形成していた(Figure 1b, c)。

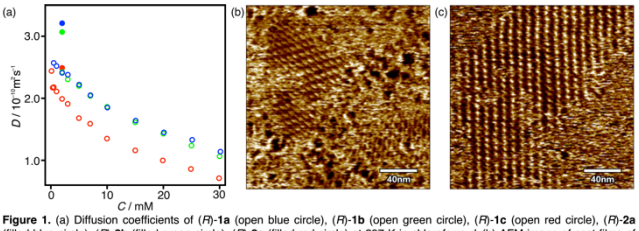


Figure 1. (a) Diffusion coefficients of (*R*)-**1a** (open blue circle), (*R*)-**1b** (open green circle), (*R*)-**1c** (open red circle), (*R*)-**2a** (filled blue circle), (*R*)-**2b** (filled green circle), (*R*)-**2c** (filled red circle) at 297 K in chloroform-*d*. (b) AFM image of cast films of (*R*)-**1c** on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). (c) AFM image of cast films of (*S*)-**1c** on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG).

1) Hirao, T.; Hisano, N.; Akine, S.; Kihara, S.; Haino, T. *Macromolecules* **2019**, *52*, 6160.

© The Chemical Society of Japan

外部刺激に応答する 3-アセチルクロロフィル類の集積体

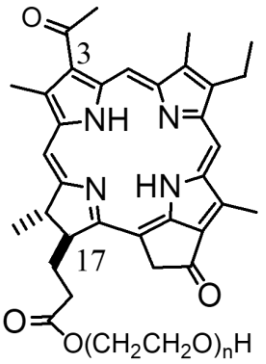
（龍谷大先端理工）○近藤 智也・宮武 智弘
Stimuli-responsive assemblies of 3-acetyl chlorophylls (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Unive.*) ○Tomoya Kondo, Tomohiro Miyatake

Chlorophylls are found in photosynthetic organisms and play important roles in the early events of photosynthesis. Many kinds of chlorophyll derivatives have been prepared and they often exhibit specific optical properties especially in their aggregated state. Here we prepared 3-acetyl-chlorophyll derivatives possessing an oxyethylene chain. Optical properties of self-aggregates of the chlorophyll derivatives changed by external stimuli.
Keywords: Chlorophyll, Photosynthesis, Supramolecular Chemistry

天然色素であるクロロフィル分子は、生体内および生体外で容易に自己会合して色素間相互作用に伴う分光学的特性の変化を示す。また、テトラピロール骨格の３位に導入された置換基はこの色素の光吸収特性に影響を与え、3-アセチル基をもつ誘導体は 3-ビニルをもつクロロフィル-*a*に比べ長波長シフトした Qy 吸収帯をもつことが知られている。また、17 位の側鎖に親水性のオキシエチレン鎖を導入することで水中で安定なクロロフィルの自己会合体が形成でき、色素間相互作用の発現による吸収帯の長波長化が期待できる。ここでは、天然より抽出したクロロフィル-*a*から、親水性のオキシエチレン鎖を有する３-アセチルクロロロフィル類（図１）を合成し、その分子集合体の物性について検討した。

まず、クロロフィル誘導体（n=8）はメタノール中に溶解し、その単量体に由来する吸収帯（682 nm）を示した。メタノール溶液を水中に分散させるとクロロフィル誘導体(n=8)は自己会合して 742 nm へと吸収帯が長波長シフトした。その会合体溶液を 55℃で放置すると 750 nm に 4℃で放置すると 776 nm にそれぞれ吸収帯が変化した。また、この吸収帯の変化は可逆的に起こることが確認された。

また、クロロフィル誘導体(n=4)のメタノール溶液をガラス板に滴下し溶媒を留去して作製したキャストフィルムでは、単量体に由来する吸収帯(682 nm)よりも長波長側の 735 nm に吸収帯を示した。このことからクロロフィル誘導体(n=4)は固体状態においても集積化し色素間相互作用を発現することがわかった。さらにこのキャストフィルムをスパチュラで擦ると 693 nm へと吸収帯が変化し、これを静置すると 735 nm に吸収帯が戻る自己修復性を示すことがわかったので合わせて報告する。



n=2, 4, 8, 13.3

図１：クロロフィル誘導体の構造

© The Chemical Society of Japan

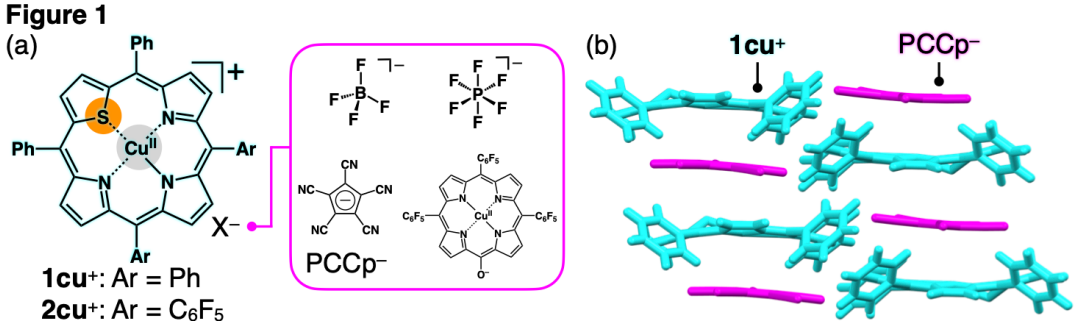
ヘテロポルフィリンカチオンの電子状態の変調と集合化

（立命館大生命科学）○藤田 雅輝・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Heteroporphyrin-Based Cations with Modulated Electronic States
(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Masaki Fujita, Hiromitsu Maeda

Metal complexes of π-electronic molecules such as heteroporphyrins which do not fully compensate the charges of the metal ions act as charged π-systems. Thiaporphyrin cations such as the Ni^{II} and Pd^{II} complexes showed various crystal-state assemblies and solution-state spectroscopic behavior depending on central metals, peripheral substituents and counteranions. In this study, introduction of Cu^{II} in a d^9 state has been investigated to modulate electronic properties and assembling modes of the cations. In solution, the cations exhibited broad ^1H NMR signals due to the paramagnetic Cu^{II}. In the crystal state, $PCCp^-$ ion pairs showed the ion-pairing assembling modes depending on the electronic states of the cations.
Keywords : ion-pairing assemblies; heteroporphyrins; charged π-electronic systems; metal complexation

ヘテロポルフィリンなどの配位子が金属イオンの電荷を部分的に補償する錯体は荷電π電子系集合体の構成ユニットとなる。[1] π電子系カチオンであるチアポルフィリン Ni^{II} 錯体および Pd^{II} 錯体において、金属中心、周辺置換基、対アニオンにより、結晶中での配列挙動と溶液中での分光挙動が変調可能であることを明らかにしてきた。[2] 今回、d^9 電子配置を有する Cu^{II} の導入により、カチオンの電子物性の変調と集合化挙動の制御を検討した。Cu^{II} 錯体（**1cu**$^+$, **2cu**$^+$）の Cl^- イオンペアを合成し、Ag^+ 塩（BF_4^-, PF_6^-）、Na^+ 塩（$PCCp^-$, メゾヒドロキシポルフィリン脱プロトン体[3]）とのイオンペアメタセシスにより新たなイオンペアの形成を試みた（Figure 1a）。溶液中において、^1H NMR スペクトル（$CDCl_3$）からカチオンの常磁性に起因するブロードなシグナルが観察された。結晶状態では、**1cu**$^+$-$PCCp^-$が積層イオンペア（*π-sip*）を基盤とした電荷積層型集合体を形成した（Figure 1b）のに対し、**2cu**$^+$-$PCCp^-$は*π-sip* を形成せず集合化した。

Figure 1



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170. 2) (a) Fujita, M.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9870. (b) Fujita, M.; Maeda, H. to be submitted. 3) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K.; Okayasu, Y.; Akine, S.: Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21710.

© The Chemical Society of Japan

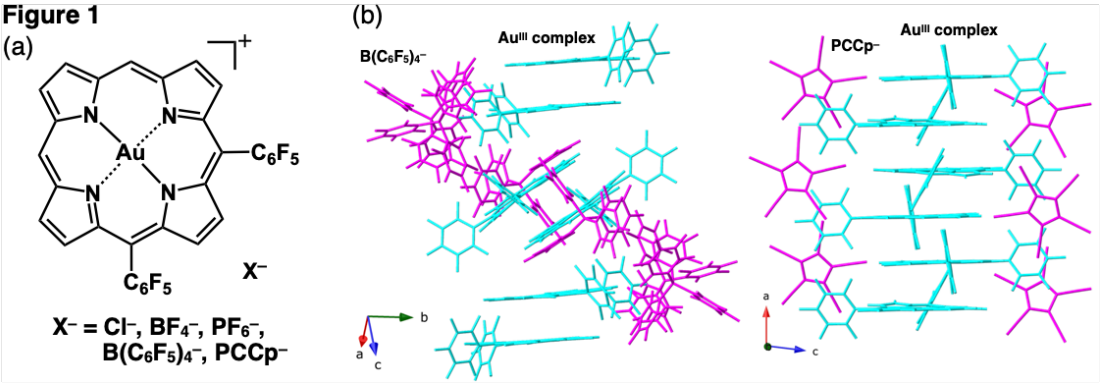
荷電 π 電子系の分極による同種電荷種の積層化

（立命館大生命科学）○北山 諒・羽毛田 洋平・前田 大光
Charge-Segregated Assemblies Comprising Polarized Charged π-Electronic Systems (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Ryo Kitayama, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

The formation of charge-segregated assemblies requires the strategy to overcome electrostatic repulsion between stacked identically charged species. In this study, polarized porphyrin Au^{III} complex as a dipolar π-electronic cation has been synthesized to induce favorable stacking of cations via dipole–dipole interaction. Au^{III} complex of 5,10-bis(pentafluorophenyl)porphyrin was synthesized as a Cl^- ion pair, whose counteranion was exchanged by ion-pair metathesis. Single-crystal X-ray analysis of $B(C_6F_5)_4^-$ and $PCCp^-$ ion pairs revealed that each cation formed antiparallel stacking.
Keywords : charged π-electronic systems; charge-segregated assemblies; dipole–dipole interaction; porphyrin Au^{III} complexes; ion-pair metathesis

同種の電荷種が積層した電荷種分離配置型集合体は、静電反発を克服する形成戦略が必要となるため、その報告例が少ない。[1] この形成戦略として分極したπ電子系カチオンを利用すれば、双極子–双極子相互作用によって積層構造の形成が誘起されるため、電荷種分離配置型集合体の形成が可能となる。[2] そこで、+1 価のπ電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体の置換基の導入形態を制御することで分極を誘起し、双極子–双極子相互作用によって積層状態における静電反発の軽減を検討した。分極構造を有する荷電π電子系として 5,10 位に C_6F_5 基を有するポルフィリンの Au^{III} 錯体を合成し、イオン交換樹脂による処理で Cl^-イオンペアを得た（Figure 1a）。さらに、イオンペアメタセシスにより BF_4^-, PF_6^-, $B(C_6F_5)_4^-$, $PCCp^-$の導入を行った。$B(C_6F_5)_4^-$および $PCCp^-$イオンペアにおいて、Au^{III} 錯体が反平行型に積層した集合体を形成することを単結晶 X 線構造解析によって明らかにした（Figure 1b）。

Figure 1



1) Review: Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev*. **2023**, *52*, 7170.
2) Yamasumi, K.; Ueda, K.; Haketa, Y.; Hattori, Y.; Suda, M.; Seki, S.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Ikemura, R.; Imai, Y.; Ishibashi, Y.: Asahi, T.; Nakamura, K.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216013.

© The Chemical Society of Japan

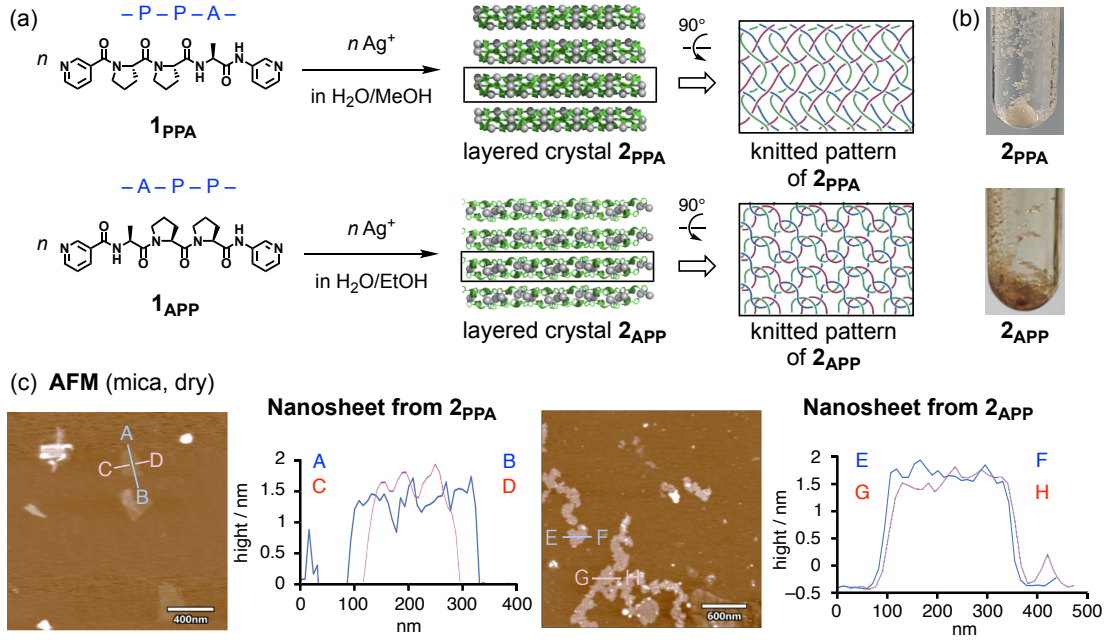
金属連結ペプチド鎖が構築する２次元層状編み込み構造の AFM 観察

（東工大化生研[1]・JST さきがけ[2]）○保母竜太[1]・吉沢道人[1]・澤田知久[1,2]

AFM observation of 2D-layered structures of knitted metal–peptide strands
([1]*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*, [2]*JST PRESTO*) ○Ryuta Hobo,[1] Michito Yoshizawa,[1] Tomohisa Sawada[1,2]

Folding and assembly of metal ions and peptide ligands afford highly entangled discrete molecules and infinite networks (*Chem* **2020**, *6*, 1861). In this study, we constructed 2D infinite networks from silver ions and tripeptide ligand $\mathbf{1}_{PPA}$ or $\mathbf{1}_{APP}$ (Fig. a). Slow mixing of ligands **1** and silver salts in water/alcohol yielded layered crystals $\mathbf{2}_{PPA}$ and $\mathbf{2}_{APP}$ possessing unique 2D knitted structures from $\mathbf{1}_{PPA}$ and $\mathbf{1}_{APP}$, respectively (Fig. b). The obtained crystals were exfoliated by ultrasonic irradiation. AFM measurements of samples prepared from $\mathbf{2}_{PPA}$ and $\mathbf{2}_{APP}$ showed nanosheets with heights of 1.5 nm and 2.0 nm, respectively (Fig. c).
Keywords: peptide, nanosheet, network, atomic force microscopy

金属イオンとペプチド配位子のフォールディング集合により、有限分子状や無限ネットワーク状の複雑な絡まり構造を構築することができる（*Chem* 2020, *6*, 1861）。本研究では、銀イオンとトリペプチド配位子 $\mathbf{1}_{PPA}$ または $\mathbf{1}_{APP}$ を用いて、２次元状に広がる無限ネットワーク構造の剥離を検討した(図 a)。配位子 $\mathbf{1}_{PPA}$ または $\mathbf{1}_{APP}$ と銀塩を水/アルコール中でゆっくりと錯形成させることで、２次元編み込み構造をもつ層状結晶 $\mathbf{2}_{PPA}$ と $\mathbf{2}_{APP}$ をそれぞれ得た(図 b)。続いて、それらの結晶に対し、超音波照射による剥離を行った。$\mathbf{2}_{PPA}$ と $\mathbf{2}_{APP}$ から作製した試料の AFM 測定では、高さ 1.5 と 2.0 nm のシート構造がそれぞれ観察され(図 c)、各編み込み構造の剥離が確認された。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-1am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：関根 あき子、久木 一朗

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1131-1am-01]
固体発光性と刺激応答性を示すベンゾジフラノン分子結晶の開発
○岡田 拓己[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1131-1am-02]
熱相転移及び塑性変形を示すフルフェナム酸誘導体結晶の開発
○小林 栞[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1131-1am-03]
ビフェニレン骨格を持つジラジカル分子の結晶構造と磁気特性
○立川 峻輔[1]、坂 健人[1]、三浦 洋平[1]、吉岡 直樹[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1131-1am-04]
8位にアミノ基を有するキノフタロン化合物の結晶構造
○長谷川 怜勇[1]、赤染 元浩[1]、伊藤 理人[2]、三上 譲司[2]、矢内 宏幸[2]、松本 祥治[1] (1. 千葉大院工、2. トーヨーカラー株式会社)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1131-1am-05]
ピペリン多成分結晶の結晶構造と分子間相互作用
○内田 雅紀[1]、関根 あき子[1]、植草 秀裕[1] (1. 東京工業大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1131-1am-06]
ハロゲン置換スピロピラン誘導体の固相フォトクロミズムと結晶構造
○古城 綜佑[1]、関根 あき子[1]、植草 秀裕[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1131-1am-07]
N-エチル塩素化ジケトピロロピロール誘導体の3つの結晶多形
○相原 唯祈[1]、中井 太一郎[2]、松本 真哉[2] (1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学大学院環境情報学府)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

[E1131-1am-08]

固相反応により実現するピラー[5]アレーンのジアステレオ選択的なポリ擬ロタキサン形成

○安澤 樹一[1]、和田 圭介[1]、Shixin Fa[2]、長田 裕也[3]、加藤 研一[1]、大谷 俊介[1]、生越 友樹[1,4] (1. 京大院工、2. 西北工業大学、3. 北大WPI–ICReDD、4. 金沢大WPI–NanoLSI)

10:20 ~ 10:30

休憩

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1131-1am-09]

固相でのポリ擬ロタキサン形成における面性キラルなピラー[5]アレーンの効果

○須藤 航平[1]、安澤 樹一[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大WPI-NanoLSI)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1131-1am-10]

π縮環プロペランを構成要素とする多孔性高分子の吸着特性評価

○岡田 聖奈[1]、岩野 遼[2]、加藤 研一[2]、大谷 俊介[2]、生越 友樹[2,3] (1. 京大工、2. 京大院工、3. 金沢大)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1131-1am-11]

ジスルホン酸化合物とフッ素含有トリフェニルメチルアミンを用いた多孔質有機塩の構築と高フッ素ナノ空間によるフロンガスの分離

○大西 彩斗[1]、網 貴裕[1]、藤内 謙光[1] (1. 阪大院工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1131-1am-12]

ポリウレタンとMOFの複合化による力学特性の向上

○阿南 静佳[1]、小門 憲太[1] (1. 豊田工業大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1131-1am-13]

複数の異なる嵩高さのシリル基スペーサーおよびダイポールを有するアキラル分子を用いたキラルな分子結晶の構築

○米澤 毅治[1]、半妙 夏海[2]、陳 旻究[3]、伊藤 肇[3,4] (1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院総合化学院、3. 北海道大学化学反応創成研究拠点、4. 北海道大学大学院工学研究院)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1131-1am-14]

フォトクロミズム挙動を示す双性イオン化合物の構造と機能

○田中 陽大[1]、楠本 壮太朗[2]、速水 真也[1]、小出 芳弘[2] (1. 熊本大学、2. 神奈川大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1131-1am-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

1,5-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

○西村 愛翔[1]、閑念 郁尋[1]、楠川 隆博[1] (1. 京都工芸繊維大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

固体発光性と刺激応答性を示すベンゾジフラノン分子結晶の開発

（静大院総合科学[1]・静大理[2]）○岡田 拓己[1]・関 朋宏[2]

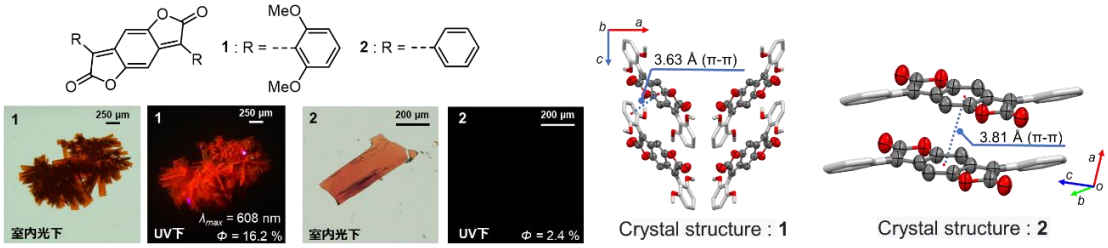
Development of Benzodifuranone Molecular Crystals Exhibiting Solid-State Photoluminescence and Stimuli-Responsive Properties.

(*[1]Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, [2]Faculty of Science, Shizuoka University*)
○Takumi Okada,[1] Tomohiro Seki[2]

Molecular crystals and polymers containing a benzodifuranone (BDF) skeleton have been applied to active layers of FET[1)]. However, their solid-state luminescence properties and chromic behavior have not been reported. Herein, in order to develop molecular crystals of BDF exhibiting solid-state luminescence and chromic behaviors, bulky aromatic groups were introduced to the BDF core. We found that a novel BDF molecule **1** possessing 2,6-dimethoxyphenyl groups indeed showed red luminescence in the solid-state ($\lambda_{em,max}$: 608 nm, Φ: 16%) as well as various stimulus-responsive properties. Contrary, previously-reported BDF molecule **2** did not show luminescence. Crystal structure analyses of **1** and **2** suggested that the absence of π-stacking interactions between the BDF cores causes its solid-state luminescence.
Keywords : Molecular Crystals; Mechanochromism; Phase transition; Pigment

ベンゾジフラノン（BDF）の結晶や BDF を繰り返し単位とするポリマーは、FET の活性層へ応用されている[1)]。しかし、それらの固体状態における、発光特性やクロミック挙動はこれまで報告されていない。BDF 骨格は平面性が高く、BDF 骨格間の積層によって消光が生じてしまうために固体発光が発現しにくいと考えられる。そこで、本研究では、BDF 分子の固体発光や多様なクロミック挙動の発現を目指した。立体的に嵩高い 2,6-ジメトキシベンゼンを導入した BDF 分子 **1** を新たに合成したところ、固体発光と様々な刺激応答性の発現に成功した。

1 を再結晶したところ、赤色発光（極大発光波長: 608 nm, 発光量子収率 Φ : 16%）を示す単結晶が得られた。一方、既知の BDF 分子 **2** は固体発光を目視で確認することができなかった（Φ : 2.4%）。**1** が固体発光を実現できた原因を明らかにするべく **1** と **2** の結晶構造解析を行った。**1** は導入したアリール基と BDF 骨格間で π-π 相互作用（3.63 Å、右下図青点線部）を形成し、BDF 骨格間で積層していなかった。一方、**2** は BDF 骨格間がずれずに積層し π-π 相互作用を形成していた。BDF 骨格間の積層の抑制が固体発光や刺激応答性の発現の要因であることが示唆された。



1）K. Zhang, B. Tieke, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 4596–4599.

© The Chemical Society of Japan

熱相転移及び塑性変形を示すフルフェナム酸誘導体結晶の開発

（静大院総合科学[1]・静大理[2]）○小林 栞[1]・関 朋宏[2]

Development of Molecular Crystals of a Flufenamic Acid Derivatives Exhibiting Thermal Phase Transition and Plastic Deformation ([1]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University,* [2]*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○ Shiori Kobayashi,[1] Tomohiro Seki[2]

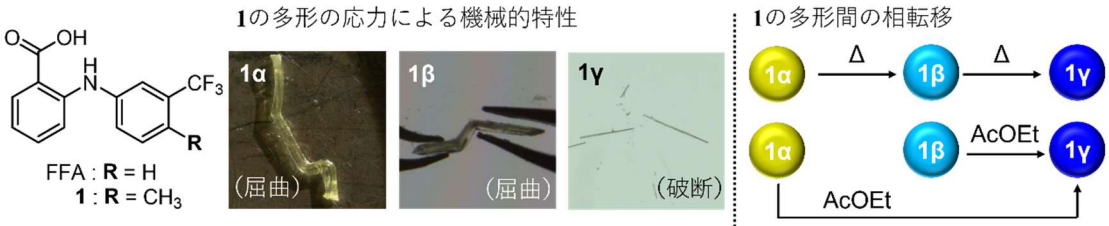
Flufenamic acid (FFA) is widely known to form nine polymorphs. Among them, the crystals of form **I** and **III** were recently reported to show plastic deformation upon applying mechanical stimulation[1]. However, it is reported that **I** and **III** are the only polymorphs that exist under ambient condition. Therefore, phase transitions between polymorphs of FFA require atypical conditions, except between **I** and **III**. Here, we found three polymorphs of methylated FFA **1**. Two polymorphs of **1** showed plastic deformation upon mechanical stimulation. Moreover, **1** exhibited phase transition between three polymorphs by typical external stimulation.

1 formed three polymorphs, **1α**, **1β**, **1γ**, by changing the recrystallization conditions and single-crystal XRD analyses confirmed their polymorph nature. The crystals of **1α** and **1β** showed plastic deformation upon mechanical stimulation while that of **1γ** was broken. **1** exhibited vapo- and thermoinduced phase transitions among three polymorphs based on the XRD and differential scanning calorimetry analyses.

Keywords : molecular crystals; polymorphism; phase transition; plastic deformation; photoluminescence

フルフェナム酸 (FFA) は 9 つの多形を形成する有機結晶として広く知られている。そのうち、多形 **I**、**III** が応力による結晶の塑性変形を示すことが近年発見された[1]。しかし、化学的に安定な FFA の多形はこの 2 つのみであり、FFA の多形間の相転移に関しては、**I** と **III** の多形間の相転移を除き、特殊な条件によってのみ進行する。そこで我々は、フルフェナム酸誘導体を種々合成したところ、分子 **1** が 3 つの結晶多形を示すことを見出した。また、そのうち 2 つの結晶多形が塑性変形を示し、3 種の多形間において相転移を示したので報告する。

分子 **1** は 3 つの結晶多形 **1α**、**1β**、**1γ** をもち、再結晶条件によって作り分けることに成功した。このうち、**1α**、**1β** は塑性変形を示すことを明らかにした。また、加熱や溶媒曝露による多形間の相転移にも成功した。**1α** を 110ºC で放置すると **1β**、**1γ** と二段階の相転移を示した。さらに、**1α** と **1β** の結晶を酢酸エチル蒸気にさらすとどちらの結晶も **1γ** へ相転移を示した。また、応力変形と相転移の特性を組み合わせることで、本来変形しないはずの屈曲 **1γ** 結晶の形成も可能であることが示唆されたので、本発表にて議論する。



Ref[1] Y. Liu, P. Yang, K. Zhang, J. Xu, S. Wu, J. Gong, *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22*, 1312–1318.

© The Chemical Society of Japan

ビフェニレン骨格を持つジラジカル分子の結晶構造と磁気特性

(慶應大理工) ○立川峻輔・坂健人・三浦洋平・吉岡直樹
Crystal structure and magnetic properties of diradical molecules containing biphenylene spacer
(*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Shunsuke Tachikawa, Kento Saka, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

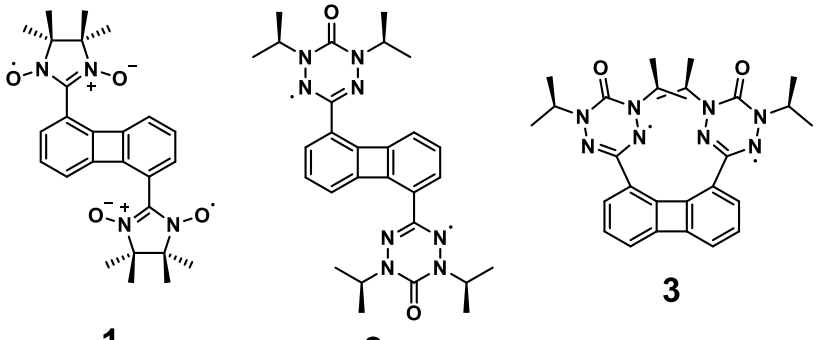
Since two benzo rings are separated by a cyclobutadiene unit in the biphenylene ring, different magnetic interactions can be expected for its diradical molecules from those with benzene and naphthalene rings as a spin coupler. In biphenylene derivatives carrying two spin centers at 1,5-position, intermolecular ferromagnetic interactions between the two spin centers are expected. It is also expected to suppress antiferromagnetic interaction induced by large dihedral angle and the direct overlap caused by steric effect of spin centers which have been observed in diradical derivatives with *m*-phenylene or1,8-substituted naphthalene as a spin coupler.

In this study, we synthesized diradicals **1**~**3** carrying two nitronyl nitroxide or verdazyl units as a stable spin centers were introduced into 1,5- and 1,8-positions of biphenylene ring, and investigated their magneto-structural correlations.

Keywords : Biphenylene; Nitronyl nitroxide; Verdazyl; Magneto-structural correlation; Organic crystal

ビフェニレン環は、2 個のベンゾ環がシクロブタジエンで隔たれているため、周辺置換基として有機ラジカルを導入するとスピン中心間にベンゼン環、ナフタレン環をスピンカプラーとした場合と異なる相互作用が期待される。例えば、ビフェニレン環の 1,5 位にスピン中心を導入すると、スピン中心間に強磁性的相互作用がはたらくと予想される。さらに、代表的な強磁性的スピンカプラーである *m*-フェニレンや 1,8 位置換ナフタレンでは、スピン中心同士の立体反発による大きな二面角やラジカル間の直接的な軌道接近に起因する反強磁性的相互作用が見られるが、ビフェニレンではこの問題が解消される。

本研究では、スピン中心として安定有機ラジカルとして知られているニトロニルニトロキシドおよびフェルダジルをビフェニレンの 1,5 位および 1,8 位に導入したジラジカル **1**~**3**（Scheme）を合成し、構造―磁性相関について議論した。



1 **2** **3**

Scheme

© The Chemical Society of Japan

8 位にアミノ基を有するキノフタロン化合物の結晶構造

（千葉大院工 [1]・トーヨーカラー株式会社 [2]）○長谷川 怜勇 [1]・赤染 元浩 [1]・伊藤 理人 [2]・三上 譲司 [2]・矢内 宏幸 [2]・松本 祥治 [1]

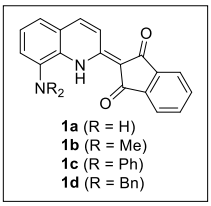
Crystal Structures of Quinophthalone Compounds with an Amino Group at 8 Position

([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University*, [2]*TOYOCOLOR CO., LTD.*) ○Reo Hasegawa,[1] Motohiro Akazome,[1] Rihito Ito,[2] Joji Mikami,[2] Hiroyuki Yanai,[2] Shoji Matsumoto[1]

Quinophthalone compounds have long played an important role as dyes and pigments because of their bright yellow color. The reports about their crystal structures are very rare.[1)] In this study, we report the crystal structures of quinophthalone compounds with an amino group at 8 position. All quinophthalone moiety showed NH-type tautomer and we found to be highly planar structure with NH···O intramolecular hydrogen bond. π-Stack was also found in all crystal structures. Furthermore, intermolecular interaction via substituent on nitrogen atom was observed between the molecules align to π-stack direction. As the result, the shortest π-stack distances were obtained in **1a**.

Keywords : Quinophthalone; Amino Group; Crystal Structure; Tautomerism; π-Stack Structure

キノフタロン化合物は鮮明な黄色を呈するため古くから染料や顔料として重要な役割を担っており，今まで数多くの類似化合物が合成されてきた。しかし，結晶構造についてほとんど報告されていない [1)]。本研究では，8 位にアミノ基を有するキノフタロン化合物(**1a~1d**)の結晶構造を明らかにした。**1a~1d** はいずれも NH 型の互変異性体であり，インダンジオン部位と NH···O 分子内水素結合を形成し，高い平面性を有していることが明らかとなった。**1b~1d** では NH···N 分子内水素結合も確認された。さらにキノフタロン骨格はいずれにおいても逆平行の π-スタック構造を形成し，**1b~1d** では π-スタック方向の分子間に窒素上の置換基を介した相互作用が確認された(Figure 1)。π-スタック間の距離は **1a** が最も短く(Table 1)，置換基による相互作用により π-スタックが制御されることが明らかとなった。



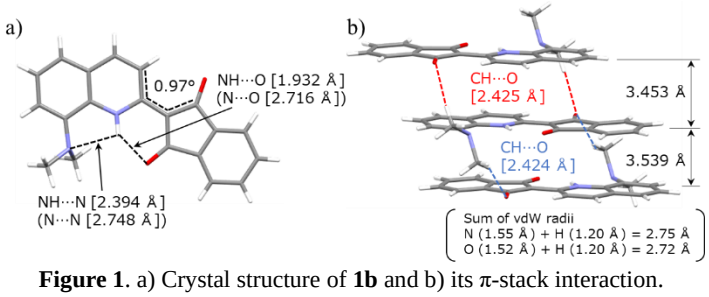


Figure 1. a) Crystal structure of **1b** and b) its π-stack interaction.

Table 1. π-Stack Distances of **1a~1d**

crystal	π-stack distances [Å]
1a·$CHCl_3$	3.257, 3.308
1b	3.453, 3.539
1c	3.391, 3.488
1d	3.283, 3.424
1d·$CHCl_3$	3.285, 3.435

1) I. Fujii *et al*. *Anal. Sci.* **2004**, *20*, x35 ; B. Ding, C. Yan *et al*. *Chinese J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1003 ; S. D. Gumbert, M. U. Schmidt, M. R. Chierotti, J. van de Streek *et al*. *Dyes Pigm.* **2016**, *131*, 364.

© The Chemical Society of Japan

ピペリン多成分結晶の結晶構造と分子間相互作用

（東工大理）○内田　雅紀・関根 あき子・植草 秀裕
Crystal structure and intermolecular interactions of piperine multicomponent crystals (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Masaki Uchida, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

Multi-component crystallization of active pharmaceutical ingredients can modify the crystal structure and alter physicochemical properties such as structure-dependent solubility. In this research, multicomponent crystals of piperine and celecoxib (CEL), a non-steroidal anti-inflammatory drug that is poorly soluble in water, were made and their crystal structures and properties were investigated. In the crystals, sulfonamide groups of CEL form NH...O=C(PIP) chain-like elementary bonds with carbonyl groups of piperine, and each component molecule forms a column structure with a c/2 period in the c-axis direction and anti-parallel stacking with smaller overlap. Such structural feature would change water solubility. Interestingly, the (002) plane of the co-crystal forms a slip plane (4.0 Å in thickness) which may contribute the preparation of tablets with high hardness.
Keywords : Piperine; celecoxib; Crystal structure; solubility; Slip plane

医薬品有効成分の多成分結晶化で新規な結晶構造を実現し、構造に依存する溶解性などの物理化学的特性を変化させる試みが注目されている。ピペリン(PIP)はコショウの辛味成分で生体関連機能を持つため、本研究ではピペリンと非ステロイド性抗炎症薬で難水溶性であるセレコキシブ(CEL)との多成分結晶を作成し、結晶構造と性質について調べた。単結晶は溶液蒸発法によって作成した。結晶中ではセレコキシブのスルホンアミド基がピペリンのカルボニル基と $SO_2NH\cdots O=C(PIP)$の水素結合を形成し、それぞれの成分分子が c 軸方向に c/2 の周期で反平行に積み重なるカラム構造を形成していた。それぞれのカラム内の分子は重なりが成分結晶より小さく、分子間相互作用が弱まっていた。特にピペリン結晶中で見られる、ベンゼン環が平行に配置する強いπ-π相互作用は消失していた。このように共結晶の構造はピペリン、セレコキシブ母体結晶とは分子間相互作用が大きく異なり、水溶性の変化が期待される。興味深いことに、共結晶の(002)面は凹凸が少ない Slip plane(厚さ 4.0Å)を形成しており、この結晶構造の特徴から、結晶の塑性変形により圧縮率が高くなり高硬度な錠剤作成が可能であった。

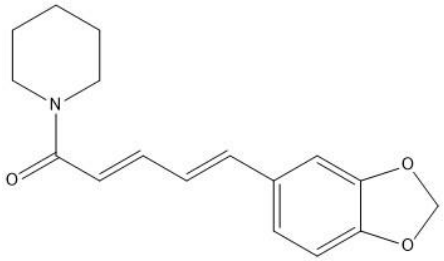


図 1 ピペリン

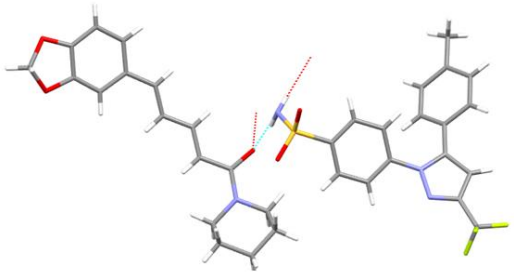


図 2　ピペリンとセレコキシブの水素結合

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン置換スピロピラン誘導体の固相フォトクロミズムと結晶構造

（東工大理）○古城 綜佑・関根 あき子・植草 秀裕

Solid-State Photochromism and Crystal Structures of Halogen-Substituted Spiropyran Derivatives

(*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Sosuke Kojo, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa,

Spiropyran (SP) is an organic photochromic compound that is colored by isomerization from a ring-closed structure to an open-ring merocyanine (MC) structure upon UV irradiation (Fig. 1). In the solid state, molecular motion is restricted and isomerization is difficult to proceed, so there have been few reports on this process.
In this study, we synthesized and crystallized three new halogen-substituted spiropyrans (SPF, SPCl, SPBr, Fig. 1) and investigated their photochromic properties and crystal structures. Crystals showed crystalline-state photochromism from colorless to blue-violet color upon UV irradiation. The thermal fading rates were measured to find isomorphic SPCl and SPBr showed much slower thermal fading than SPF (Fig. 2) due to restricted reaction space volume for rotation of chromene part during isomerization to the MC structure.

Keywords : *Spiropyran Derivatives; Organic Photochromic Compound; Halogen-Substituted; X-ray Crystal Structure Analysis*

スピロピラン（SP）は紫外光照射によって閉環体構造から開環体のメロシアニン（MC）構造へ異性化することにより着色する有機フォトクロミック化合物であるが、分子の動きが制限され異性化が進行しにくい結晶相では報告例は少ない。(Fig.1)

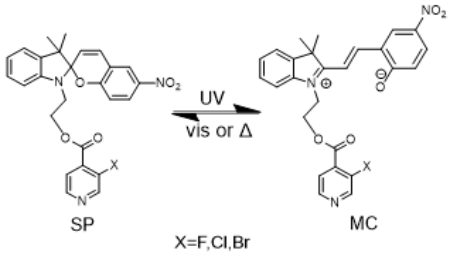


Fig.1 SP のフォトクロミズム機構

本研究では新規に 3 種のハロゲン置換体(SPF,SPCl,SPBr, Fig.1)の合成、結晶化を行い、フォトクロミック特性と結晶構造の関係を調べた。3 種のハロゲン置換体は同じコンフォメーションを持つ分子であり、SPCl と SPBr は同形結晶で、SPF は異なる結晶構造を持つことが分かった。いずれの結晶も紫外光照射によって無色から青紫色へ変化し、時間経過や加熱によって退色する固相フォトクロミズムを示した。紫外可視吸収スペクトル変化から熱退色速度を比較すると SPCl と SPBr は SPF より熱退色が非常に遅かった。(Fig.2)この退色率の減少は MC 構造への異性化の際に回転するクロメン部の結晶中の反応空間体積が SPCl 結晶で 45.3Å^3、SPBr 結晶で 46.4Å^3 であり、SPF 結晶の 52.8Å^3 と比較して小さく、構造変化を伴う異性化が結晶中で起きにくいことが原因であることが明らかになった。

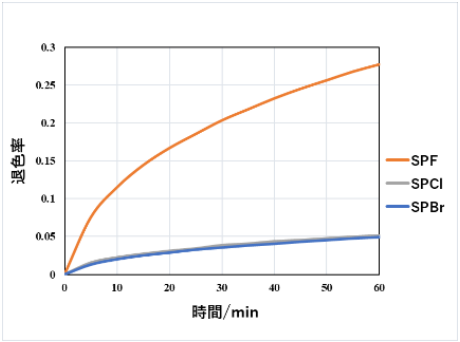


Fig.2 3 種の SP の退色変化率

© The Chemical Society of Japan

N-エチル塩素化ジケトピロロピロール誘導体の 3 つの結晶多形

（横浜国大理工[1]・横浜国大院環情[2]）○相原 唯祈[1]・中井太一郎[2]・松本真哉[2]
Three polymorphs of *N*-ethyl chlorinated diketopyyrolopyyrole derivative ([1]*College of Engineering Science, Yokohama National University*, [2]*Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University*) ○Iori Aihara[1], Taichiro Nakai[2], Shinya Matsumoto[2]

Crysal polymorphs are considered as an important factor in the development of organic pigments and functional dyes because polymorphs have a potential on the variety of solid-state properties owing to the difference in molecular conformation and/or molecular arrangement among polymorphs. Chlorinated diketopyrrolopyrrole dye, known as Pigment Red 254 (PR254), has been widely used as red pigment with excellent properties. Our group found that both bis-propylated PR254[1)] and mono-propylated PR254[2)] exhibit three polymorphs with different colors. There also found the themosalient effect in a part of the polymorphs. In this study, we synthesized chlorinated diketopyrrolopyrrole derivative (Fig.1(a)) with an ethyl group on one amino group and investigated its polymorph occurrence. One orange crystal (O1) and two differently-shaped red crystals (R1and R2) were successfully obtained (Fig.1 (b)). X-ray structure analysis revealed that these three crystals are polymorphs with different molecular conformation (Fig.1(c)). In addition, we will investigate the difference in molecular arrangements.
Keywords : Diketopyrrolopyrrole, Functional dyes, Crystal polymorph

結晶多形は、結晶中の分子配座や分子配列の違いが固体物性の多様性に結び付く場合が多い。そのため、有機顔料や機能性色素などの開発において重要と考えられている。塩素化ジケトピロロピロールは、高級赤色顔料である Pigment Red 254(PR254)として広く利用されている。これまでの検討で、PR254 のアミノ基にプロピル基を導入すると、ビス体[1)]及びモノ体[2)]から、それぞれ色調の異なる 3 つの結晶多形が得られた。また一部の多形では、加熱による動的挙動も確認された。本研究では、PR254 の片方のアミノ基にエチル基を導入した誘導体(Fig. 1(a))を合成し、その多形発現について調べた。結晶化の結果、1 つの橙色結晶(O1)と形状の異なる 2 つの赤色結晶(R1 及び R2)が得られた(Fig. 1(b))。構造解析の結果、これらの三つの結晶はそれぞれ異なる分子配座を持つことが分かった(Fig. 1(c))。また、分子配列の違いについても今後検討していく。

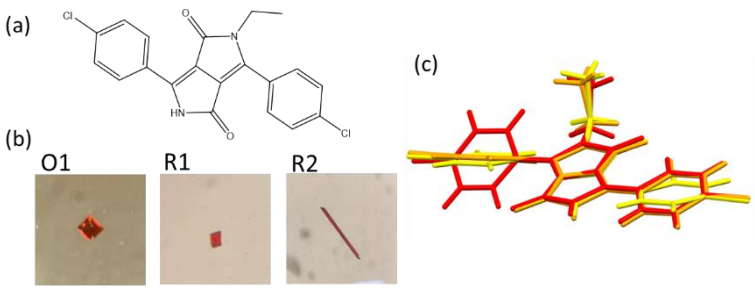


Fig.1 (a)Chemical structure of PRM2, (b)its three polymorphs and (c)its molecular overlap.

1) H.S. So, S. Matsumoto, *Acta Cryst. B*, **2019**, *75*, 414-422.
2) Y. Kikuchi, S. Matsumoto, *CrystEngComm*, **2021**, *23*, 5882-5890.

© The Chemical Society of Japan

固相反応により実現するピラー[5]アレーンのジアステレオ選択的なポリ擬ロタキサン形成

（京大院工[1]・西北工業大学[2]・北大 WPI-ICReDD[3]・金沢大 WPI-NanoLSI[4]）○安澤 樹一[1]・和田 圭介[1]・Shixin Fa[2]・長田 裕也[3]・加藤 研一[1]・大谷 俊介[1]・生越 友樹[1,4]
Solid-State Diastereoselective Polypseudorotaxane Formation Based on Planar Chirality of Pillar[5]arene ([1]*Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.*, [2]*Northwestern Polytechnical Univ.*, [3]*Hokkaido Univ. WPI-ICReDD*, [4]*Kanazawa Univ. WPI-NanoLSI*) ○Kiichi Yasuzawa,[1] Keisuke Wada,[1] Shixin Fa,[2] Yuuya Nagata,[3] Kennichi Kato,[1] Shunsuke Ohtani,[1] Tomoki Ogoshi[1,4]

Pillar[5]arenes are pillar-shaped macrocycles that exhibit planar chirality. The introduction of point chirality into the side chain of pillar[5]arene (P[5]a-**1**) results in formation of diastereomers, i.e., (*S*, *pS*), (*S*, *pR*).[1] Recently, we reported diastereoselective rotaxane synthesis with P[5]a-**1** via solid-state processes.[2] On the other hands, selective synthesis of polyrotaxane or polypseudorotaxane, which have multiple ring molecules on their polymer chains, would become much more difficult due to the requirement of chirality control for each ring molecule. In this study, by complexation of P[5]a-1 and polymer chain in solid state, polypseudorotaxane was obtained diastereoselectively.
Keywords : Pillar[5]arene; Diastereomer; Polypseudorotaxane; Solid-State; Chirality

面性不斉を有する環状ホスト分子"ピラー[5]アレーン"の側鎖へ点不斉を導入したP[5]a-**1**（Figure 1a）は（*S*,*pS*）体と（*S*,*pR*）体のジアステレオマーの関係にあり、ベンゼンユニットの回転により相互に入れ替わる[1]。近年、我々は固相反応を用いることで、P[5]a-**1** を環成分としたロタキサンをジアステレオ選択的に合成することに成功した[2]。一方で、ポリマー軸上に複数の環分子が配列したポリロタキサンおよびポリ擬ロタキサンでは、その 1 つ 1 つの環分子のキラリティーを制御して選択的に合成することは非常に困難であると考えられる。本研究では、P[5]a-**1** とポリマー軸（PEG）とを固相で錯体形成させることで、ポリ擬ロタキサン上においても、連なる環分子がジアステレオ選択的に配列し続ける挙動を示したので報告する（Figure 1b）。

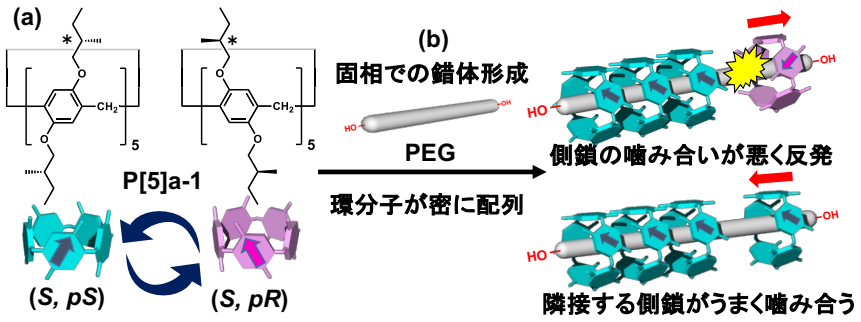


Figure 1. (a) P[5]a-**1** の化学構造と動的なキラリティーおよび固相での (b) ポリ擬ロタキサン形成。

[1] T. Ogoshi, *et al*., *J. Org. Chem*. **2011**, *76*, 618.
[2] K. Wada, K. Yasuzawa, *et al*., *J. Am. Chem. Soc*. **2023**, *145*,15324.

© The Chemical Society of Japan

固相でのポリ擬ロタキサン形成における面性キラルなピラー[5]アレーンの効果

（京大工[1]・京大院工[2]・金沢大 WPI-NanoLSI[3]）○須藤 航平[1]・安澤 樹一[2]・加藤 研一[2]・大谷 俊介[2]・生越 友樹[2,3]

Effect of Planar Chiral Pillar[5]arenes on the Formation of Polypseudorotaxane in Solid Phase

([1]Faculty of Engineering, Kyoto University, [2]Graduate School of Engineering, Kyoto University, [3]WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Kouhei Sutou,[1] Kiichi Yasuzawa,[2] Kennichi Kato,[2] Shunsuke Ohtani,[2] Tomoki Ogoshi[2,3]

Pillar[5]arenes (P5A) are pillar-shaped macrocycles that exhibit planar chirarity (*pS*, *pR*). In a previous report, P5A crystals took up polyethylene glycol (PEG) by immersion in melted PEG, resulting in the formation of polypseudorotaxane in a solid state.[1] In this study, we investigated the influence of the chirality of P5A crystals on PEG uptake. The introduction of bulky cyclohexylmethyl groups on P5A rims (**CyP5A**, Figure 1a) enables the resolution of enantiomers by chiral column chromatography.[2] Therefore, we attempted host–guest complexation in the solid state using racemic and homochiral *pS* form **CyP5A** crystals (Figure 1b). As a result, the homochiral crystals showed remarkable PEG uptake, while the racemic crystals showed low PEG uptake ability (Figure 1c).

Keywords : Pillar[5]arene; Planar chirality; Polypseudorotaxane; Solid state

環状ホスト分子であるピラー[5]アレーン（P5A）は、その結晶を溶融したポリエチレングリコール（PEG）に浸漬させることで、PEG を取り込み、固相でポリ擬ロタキサンを形成する[1]。一方で、P5A はその側鎖の位置に由来した面性キラリティー（*pS*, *pR*）を有する。本研究では、PEG の取り込みにおける P5A 結晶のキラリティーの影響を調査した。側鎖に嵩高いシクロヘキシルメチル基を有する **CyP5A**（Figure 1a）は静的な面性キラリティーを有しており、*pS* 体と *pR* 体の分割が可能である[2]。そこで *pS* 体のみからなるホモキラル結晶とラセミ結晶を用い、浸漬時間を変えながら固相で PEG との錯体形成を行った（Figure 1b）。その結果、ラセミ結晶では PEG の取り込み能力が低かった一方で、ホモキラル結晶では顕著な PEG の取り込みを示し、約 2 日で飽和に達した（Figure 1c）。

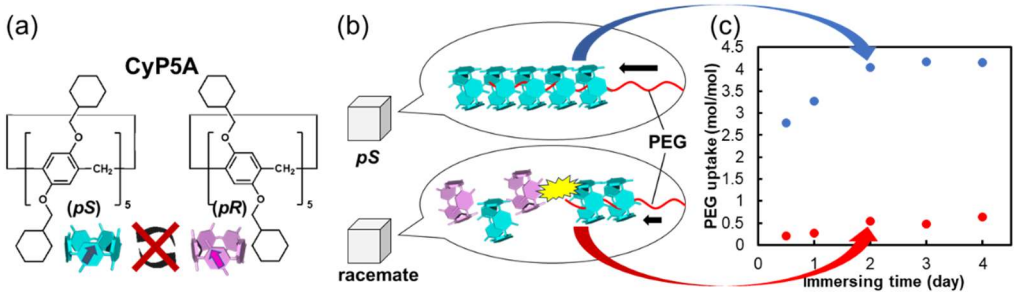


Figure 1. (a) Chemical structure and static planar chirality of **CyP5A**. (b) Polypseudorotaxane formation of homochiral and racemic **CyP5A** in the solid phase. (c) Uptake ratio of PEG by activated crystals of homochiral *pS* (blue circles) and racemic (red circles) **CyP5A**.

[1] T. Ogoshi, *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 479.
[2] T. Ogoshi, *et al.*, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1264.

© The Chemical Society of Japan

π縮環プロペランを構成要素とする多孔性高分子の吸着特性評価

（京大工[1]・京大院工[2]・金沢大 WPI-NanoLSI[3]）○岡田 聖奈[1]・岩野 遼[2]・加藤 研一[2]・大谷 俊介[2]・生越 友樹[2,3]

Evaluation of adsorption properties of porous polymers using π-fused propellane as building brock ([1]*Faculty of Engineering, Kyoto University,* [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University,* [3]*WPI-Nano Life Science Institute, Kanazawa University*) ○Seina Okada,[1] Ryo Iwano,[2] Kenichi Kato,[2] Shunsuke Ohtani,[2] Tomoki Ogoshi[2,3]

Porous materials composed of rigid three-dimensional π-conjugated building blocks attract interest for their adsorption selectivity in molecular space surrounded by π-faces. Amino groups, which are capable of condensation reactions with various functional groups, are often used in the building blocks. In our laboratory, we succeeded in synthesizing hexa-aminated trinaphtho[3.3.3]propellane[1] and using as a building block for porous polymers.[2-3] In this study, we use aldehydes and boronic acids as linkers for porous polymers. In addition to the change of the functional groups of the linkers, the substitution numbers are changed to investigate the adsorption properties reflecting structural changes substitution patterns on the benzene rings (Figure 1).

剛直な 3 次元π骨格で構成された多孔質材料は、π共役表面に囲まれた分子空間での吸着特性に興味がもたれている。多孔質材料の構成要素として、様々な官能基と縮合反応が可能であるアミノ体が使用されることが多い。我々の研究室では、ナフタレンが縮環したプロペラン[1]のアミノ体への誘導化に成功しており、多孔性高分子の構成要素として有用であることを明らかにした。[2-3] 本研究では、アミノ体を構成要素とした多孔性高分子のリンカーとして、アルデヒドとボロン酸を使用した。また、リンカーの官能基を変えるだけでなく、その置換数を変えることにより、構成要素の構造変化による吸着特性の変化を調査した(Figure 1)。

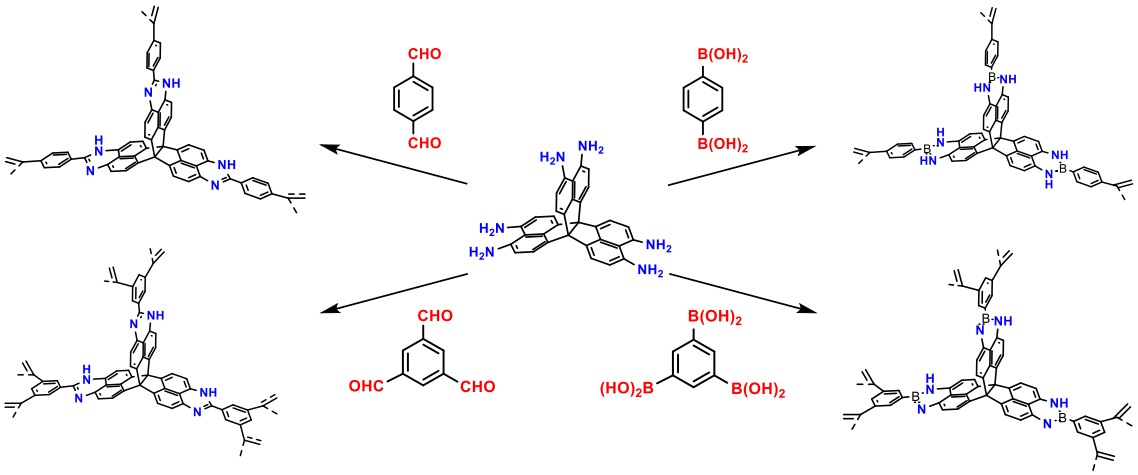


Figure 1. π縮環プロペランを構成要素とした多孔性高分子

1) T. Kubo, S. Miyazaki, T. Kodama, M. Aoba, Y. Hirao, H. Kurata, *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 3801–3803; 2) K. Kato, N. Seto, K. Chida, T. Yoshii, M. Mizuno, H. Nishihara, S. Ohtani, T. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1296–1302; 3) K. Kato, T. Hiroi, N. Seto, S. Ohtani, T. Ogoshi, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 975–977.

© The Chemical Society of Japan

ジスルホン酸化合物とフッ素含有トリフェニルメチルアミンを用いた多孔質有機塩の構築と高フッ素ナノ空間によるフロンガスの分離

（阪大院工）○大西 彩斗・網 貴裕・藤内 謙光

Construction of porous organic salts composed of disulfonic acids and fluorine-introducing triphenylmethylamines and separation of CFC gas by highly fluorinated nanospace (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Saito Onishi, Takahiro Ami, Norimitsu Tohnai

CFC gases are generally used as refrigerants mixed with several types of gas, some of which are harmful to the environment. For example, R22 has a high ozone depletion potential of 0.05 and must be abolished to be used. A greenhouse effect of R125 is 3,500 times as great as that of carbon dioxide. R32 is slightly flammable. Furthermore, each of them requires a different treatment method. Therefore, establishing means of separating these freon gases is important.

We have reported that porous organic salts (**POS**s) are hierarchically constructed from aromatic sulfonic acids and triphenylmethylamine (**TPMA**) through highly ionic hydrogen bonding. In particular, we revealed that the aromatic rings of **TPMA** are exposed on the void surfaces of **POS**s[1]. In this study, we focused on the specific effects between fluorine atoms and prepared three types of **POS** with fluorine exposed on the void surfaces by combining **TPMA** derivatives with fluorine introduced into their aromatic ring and azobenzenedisulfonic acid (**ABDS**) (**Figure 1**). These **POSs** exhibit different adsorption behavior for R22, R125, and R32 depending on their void shapes and environments, and therefore the possibility to separate R22, R125, and R32 by using these **POS**s are indicated (**Figure 2**).

*Keywords : Porous organic salt; Gas adsorption; **CFC** gas; Highly ionic hydrogen bonding*

一般的に複数のガス種の混合冷媒として用いられるフロンガスの中には、オゾン破壊係数が 0.05 と高く、全廃が義務付けられた R22 や二酸化炭素の 3500 倍の温室効果を有する R125、微燃性の R32 などが含まれ、処理方法の異なる各種フロンガスを分離できる手段が求められている。

我々は、芳香族スルホン酸とトリフェニルメチルアミン (**TPMA**) から、イオン性の高い水素結合により、階層的に構築される多孔性有機塩 (**POS**) について報告してきた。特に、**POS** の空孔表面には **TPMA** の芳香環が特異的に露出することを明らかにした[1]。本研究では、フッ素間の特異的な効果に着目し、**TPMA** の芳香環にフッ素を導入した **TPMA** 誘導体とアゾベンゼンジスルホン酸 (**ABDS**) を用いて、空孔表面にフッ素が露出した 3 種類の **POS** を作製した (**Figure 1**)。3 種類の **POS** は、空孔の形状や表面環境の違いに応じて R22, R125, R32 に対する吸着挙動が大きく変化し、これらの **POS** を用いた各種フロンガスの分離の可能性が示唆された (**Figure 2**)。

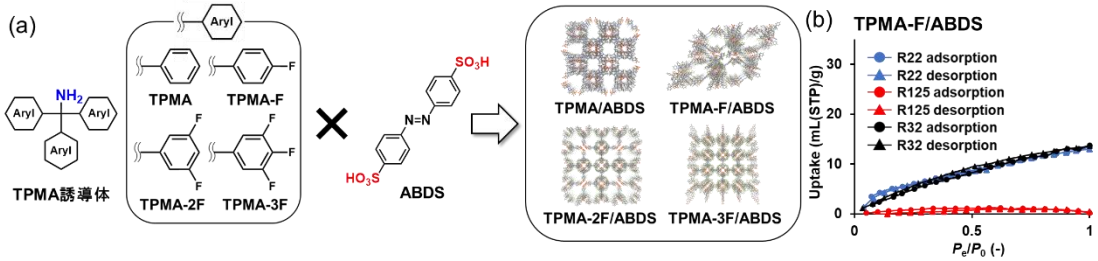


Figure 1. (a) The construction of **POSs**. Gas adsorption/desorption isotherms of (b) **TPMA-F/ABDS** in the cases of R22 (R22, 298 K), R125 (R125, 298 K), R32 (R32, 298 K).

1) T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, 61, e202202597.

© The Chemical Society of Japan

ポリウレタンと MOF の複合化による力学特性の向上

（豊田工大工 [1]）○阿南 静佳 [1]・小門 憲太 [1]
Improving Mechanical Properties of Metal-Organic Frameworks by Composition with Polyurethane ([1]*Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute*) ○Shizuka Anan,[1] Kenta Kokado[1]

Metal-organic frameworks (MOFs) composed of organic ligands and metal ions are known as a new class of porous materials and have been widely investigated for their potential applications in gas adsorption, nanofiltration, and heterogeneous catalysts. However, the low mechanical properties of MOFs have hindered the practical application of MOFs. In the present work, we composited MOFs and polyurethane to improve the physical properties. The organic ligands with two hydroxyl groups in MOFs were polymerized with diisocyanate, resulting in an increase in the compressive fracture strength tenfold compared to before polymerization.
Keywords : Metal-Organic Frameworks, Composite Materials, Polymer, Porous Crystals, Mechanical Properties

金属-有機構造体（MOF）は金属イオンと有機配位子からなる多孔性の結晶である。有機配位子と金属イオンの組み合わせにより、細孔径や細孔サイズなどを設計できるという特徴を活かし、ガス吸着材料などへの応用に向けた研究がなされてきた。しかし、配位結合によって形成される MOF は機械的強度が低いという欠点がある。MOF の細孔中への高分子の導入により高強度化されることが報告 [1] されているが、MOF の特徴である多孔性が消失する。本研究では反応点を 2 点有する有機配位子から合成した MOF の配位子同士を重合する結晶成分結合法 [2] を利用し、MOF とポリウレタンを共有結合的に複合化することで機械的強度の向上を試みた。

ヒドロキシ基を 2 点有するターフェニルジカルボン酸と亜鉛イオンから MOF（**hyd-MOF**）を合成した（図 1a）。続いてスズ触媒の存在下、ヘキサメチレンジイソシアネート溶液中に **hyd-MOF** を浸漬し、加熱することで重合反応を行った（**ure-MOF**）。破壊圧縮試験を行ったところ、反応前の **hyd-MOF** と比較して **ure-MOF** ではおよそ 10 倍の破壊強度を示すことが明らかとなった（図 1b）。NMR 測定から、ウレタン結合とアロファネートの形成が示唆されており、共有結合からなる三次元のポリマーネットワークが MOF 中に形成したことが機械的強度の向上に寄与したと考えられる。

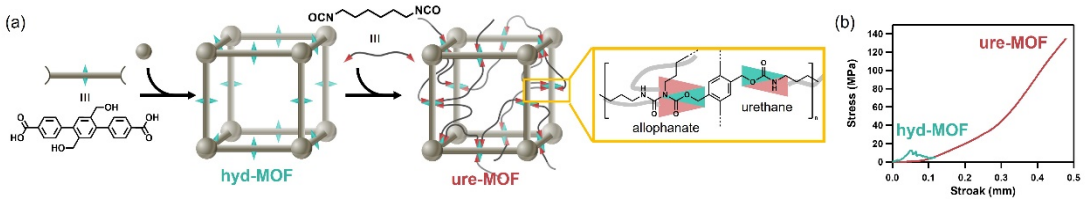


図 1. (a) 本研究のスキームと (b) 圧縮-ひずみ曲線.

1) Iizuka, T.; Honjo, K.; Uemura, T. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 691.
2) Anan, S.; Mochizuki, Y.; Kokado, K.; Sada, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *8*, 8018.

© The Chemical Society of Japan

複数の異なる嵩高さのシリル基スペーサーおよびダイポールを有するアキラル分子を用いたキラルな分子結晶の構築

(北大工[1]・北大院総化[2] 北大 WPI ICReDD[3]・北大院工[4])
○米澤 毅治[1]・半妙 夏海[2]・陳 旻究[3]・伊藤 肇[3,4]

Construction of Chiral Molecular Crystals via Achiral Molecules Possessing a Dipole and Multiple Silyl Spacers with Different Bulkiness. ([1]*School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Chemical Sciences and Engeneering, Hokkaido University,* [3]*WPI ICReDD, Hokkaido University* [4]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*) ○Takeharu Yonezawa,[1] Natsumi Hammyo,[2] Mingoo Jin,[3] Hajime Ito [3,4]

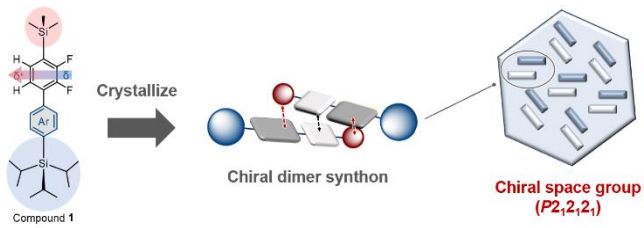
Chiral crystals, crystals with no inversion center nor glide plane, can be constructed via achiral molecules, which have been applied to asymmetric synthesis,[1)] nonlinear optical materials,[2)] and so on. As for organic crystals, however, chiral crystallization via achiral molecules is not necessarily successful, due to the difficulty in predicting molecular conformation and intermolecular interactions in crystals. In this study, we have introduced multiple silyl spacers with different bulkiness to achiral aromatic molecules possessing 2,3-difluorophenyl moiety as a dipole to construct chiral molecular crystals.

Compound **1** using triisopropylsilane (TIPS), trimethylsilane (TMS), and phenylene was crystallized from hexane solution and chiral space group ($P2_12_12_1$) was confirmed through single crystal X-ray diffraction measurement of crystal **1**. Further crystal structures and their emission properties will be described at the presentation.

Keywords:Organic Crystals; Dipoles; Steric effect; Chiral Crystals; Organosilane

キラル結晶とは、分子が対称中心や映進面を持たずに配列している結晶であり、アキラル分子であってもキラル結晶を構築することがある。アキラル分子のキラル結晶化は不斉合成[1)]や非線形光学材料[2)]などに応用されてきた。しかしながら、有機結晶において結晶内における分子のコンフォメーションや分子間相互作用を予測することは困難であるため、アキラル分子のキラル結晶化は必ずしも成功するわけではない。本研究では、ダイポール部位として 2,3-ジフルオロフェニル基を持つアキラルな芳香族分子に対して嵩高さの異なる複数のシリル基スペーサーを導入し、結晶化によってキラルな分子結晶を構築した。

トリイソプロピルシラン(TIPS)、トリメチルシラン(TMS)、フェニレンを用いた化合物 **1** はヘキサン溶液中で結晶化され、単結晶 X 線構造解析の結果から $P2_12_12_1$ のキラル空間群となることが明らかとなった。本発表では、詳細な結晶構造について説明する。



1) Sakamoto, M. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **2006,** *7*, 183–196.
2) Sang, Y.; Yang, D. Shen, Z.; Duan, P.; Liu, M. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17274–17281.

© The Chemical Society of Japan

フォトクロミズム挙動を示す双性イオン化合物の構造と機能

(熊大院理[1]・神奈川大院工[2]) ○田中 陽大[1]・速水 真也[1]・楠本 壮太郎[2]・小出芳弘[2]

Structures and Functions of Zwitterionic Compounds Exhibiting Photochromism Behavior

([1]*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kanagawa University*) ○Akihiro Tanaka,[1] Shinya Hayami,[1] Sotaro Kusumoto,[2] Yoshihiro Koide[2]

Photochromism is a phenomenon in which chemical species with different absorption bands are reversibly changed by external stimuli, and is expected to be applied to energy storage, memory devices, and sensors. Photochromic phenomena are often reported for zwitterionic compounds and organic salts due to intra- or intermolecular electron transfer from anion species. In this study, the zwitterionic compound (1) and the bromide salt of a similar compound (2_Br) were used to investigate photochromism caused by different energy pathways.

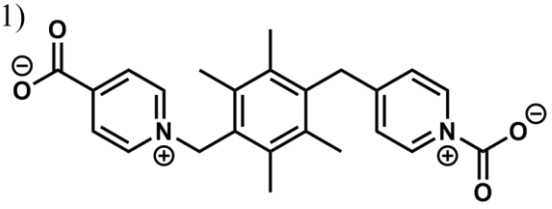
When powders 1 and 2 were irradiated with UV light, they changed colour from white to yellow and showed photochromism. Single crystal structure analysis, absorption spectra and ESR measurements revealed details of the photochromism and energy transfer pathways.

Keywords : Aziridine; Photochromism; organic crystals; zwitterionic compounds

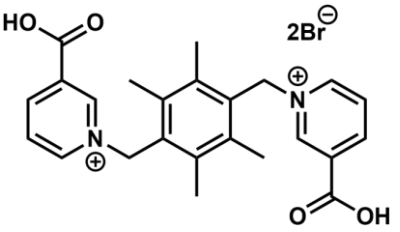
フォトクロミズムとは外部刺激によって、異なる吸収帯を有する化学種が可逆的に変化する現象であり、エネルギー貯蔵、メモリー・デバイス、センサーなどへの応用が期待されている。双性イオン化合物また有機塩は、アニオン種からの分子内または分子間電子移動によりフォトクロミック現象がよく報告される。[1)]本研究では、双性イオン化合物（1)、またその類似の化合物の臭化物塩(2_Br)を用い、異なるエネルギー経路によって起こるフォトクロミズムを調査した。

1 および 2 の粉末に UV 光を照射すると、白色から黄色へと色が変化しフォトクロミズムを示した。単結晶構造解析および吸収スペクトル、および ESR 測定によってフォトクロミズムおよびエネルギーの移動経路についての詳細を明らかにした。

(1)



(2_Br)



1) Photochromism due to zwitterionic species has been reported. Pei-Yu Guo et al, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 15466.

© The Chemical Society of Japan

1,5-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性

（京工繊大院・工芸科学）○西村 愛翔・閑念 郁尋・楠川 隆博
Mechanofluorochromic properties of 1,5-diphenylanthracene derivatives (Kyoto Institute of Technology) Manato Nishimura, Fumihiro Kannen, Takahiro Kusukawa

Recently, mechanofluorochromism, a phenomenon in which fluorescence color changes due to mechanical stimulation, has attracted much attention. In this study, we investigated the mechanofluorochromic properties of 1,5-diphenylanthracene derivatives **1-3**. For the derivatives **1a** (R = H), **1b** (R = F), **1c** (R = CN) and **2b** (R = F), the obtained pristine samples showed blue emission under UV irradiation at 365 nm, and a red shift in emission color (blue to green) was observed after grinding (Figure 1). These phenomena may be attributed to the increase in π–π stacked excimer emission after grinding. Furthermore, the green emitting ground samples of **1a**, **1b**, **1c**, and **2b** changed to a blue emission color after heating, fuming with dichloromethane vapor, and 365 nm UV irradiation.
Keywords: diphenylanthracene; fluorescence; mechanochromism

近年、機械的刺激によって光学的な変化を引き起こすメカノクロミズムが注目を集めている。当研究室では、構造が単純な1,8-ジフェニルアントラセンをすりつぶすことで、発光色が青色から緑色に変化し、発光波長が長波長シフトすることを明らかにしている [1]。本研究では、フェニル基の置換位置が異なる 1,5-ジフェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性を調査したところ、誘導体 **1a** (R = H), **1b** (R = F), **1c** (R = CN), **2b** (R = F)は青色の発光を示し、すりつぶし後には発光色が緑色へと変化するメカノクロミズムを示すことを見出した(Figure 1)。誘導体 **1b** のすりつぶし後には蛍光寿命の長寿命化(τ = 7.44→28.6 ns)が観測されたことからこの発光色変化は、すりつぶしによりアントラセン環同士のπ-πスタッキングが形成され、モノマー発光(青色)からエキシマー発光(緑色)へ変化したと考えられる。また、メカノクロミズムを示した **1a-1c**, **2b** のすりつぶし後の固体は、加熱やジクロロメタン蒸気曝露、および UV(365 nm)照射により発光色が青色へと回復した。さらに、UV 照射による発光色変化を利用して、簡易な情報記録デバイスへの応用を目的とした文字の転写に成功した(Figure 2)。

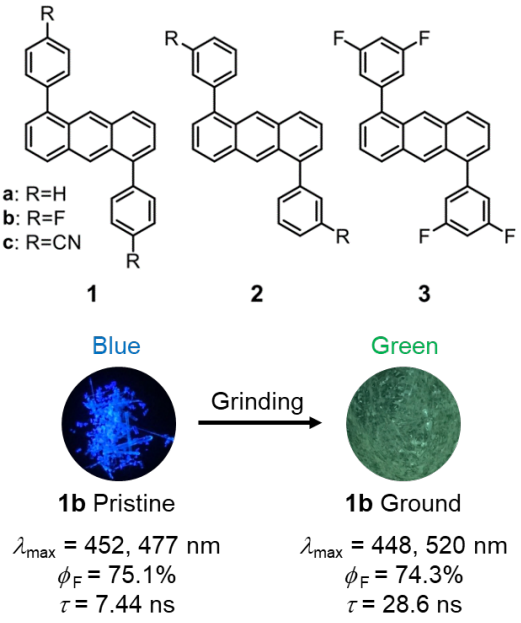


Figure 1. Fluorescence photograph of **1b** before and after grinding (under UV, 365 nm).

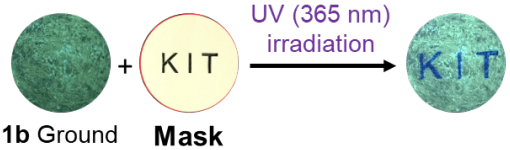


Figure 2. Application for data storage.

1) T. Kusukawa *et al*., *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1213-1216.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-1am] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：人見 穣、前多 肇

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1132-1am-01]
不活性アルケンを用いたケトンの触媒的アリル化反応
○有井 優[1]、三ツ沼 治信[1]、金井 求[1] (1. 東京大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1132-1am-02]
ラジカル機構で進行するポリフルオロアレーン類の光レドックス触媒的ホウ素化反応
○安川 直樹[1]、川村 稜於[1]、Daniele Leonori[2]、中村 修一[1] (1. 名古屋工業大学、2. アーヘン工科大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1132-1am-03]
核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性
○田中 陽[1]、石塚 智也[1]、小谷 弘明[1]、小島 隆彦[1] (1. 筑波大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1132-1am-04]
可視光レドックス触媒を用いた芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応
○鈴木 大介[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1132-1am-05]
4位にオキサアルケニル基を有する2-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応
○玉木 心也[1]、前多 肇[1] (1. 金沢大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1132-1am-06]
安息香酸の光反応により生成するカルボキシラジカルを用いた分子内HAT反応の開発
○長崎 慶太郎[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1132-1am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

電荷移動錯体を用いた不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応の開発

○景山 那優[1]、渡部 太登[1]、嵯峨 裕[1]、神戸 徹也[1]、近藤 美欧[2,1,3]、正岡 重行[1] (1. 大阪大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

日本語

10:20 ~ 10:30

[E1132-1am-08]

異種反応間で有機光増感剤の触媒活性を予測する転移学習法の開発

○國定 龍雅[1]、納戸 直木[2]、Tabea Rohlfs[3]、小島 諒介[4]、Olga Garcia Mancheño[3]、柳井 毅[5,1]、斎藤 進[2,1] (1. 名大院理、2. 名大IRCCS、3. Organic Chemistry Institute, University of Münster、4. 京大院医、5. 名大ITbM)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1132-1am-09]

可視光照射によるチオアニソールのα位C-H結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成

○雲林院 一樹[1]、西田 知弘[1]、Roy Pijush[1]、小寺 政人[1]、人見 穣[1] (1. 同志社大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[E1132-1am-10]

新規2分子系光レドックス触媒を用いたカルボン酸の光脱炭酸反応

○平井 清光[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1132-1am-11]

二級アミンと空気のみから*N*-ホルムアミド類を合成する可視光駆動型光触媒反応の開発

○湯淺 茉由[1]、七條 慶太[2]、中島 結衣[2]、星野 友[2]、嶌越 恒[2] (1. 九州大学、2. 九大院工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1132-1am-12]

アスパラギン酸側鎖の化学選択的脱炭酸触媒の開発研究

○井上 丈司[1]、山次 健三[2]、三ツ沼 治信[1]、金井 求[1] (1. 東京大学、2. 千葉大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1132-1am-13]

可視光照射によるチオアニソールのα位C-H結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成に対する添加効果

○詫間 滉大[1]、福島 大輝[2]、Pijush Roy[2]、小寺 政人[2]、人見 穣[2] (1. 同志社大理工、2. 同志社大院理工)

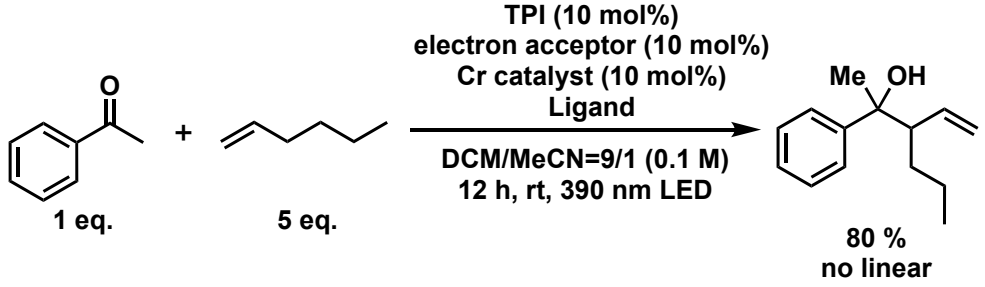
© 2024 公益社団法人日本化学会

不活性アルケンを用いたケトンの触媒的アリル化反応

（東大院薬[1], JST さきがけ[2]）○有井 優[1]・陳 虹宇[1]・三ツ沼 治信[1,2]・金井 求[1]
Catalytic Allylation of Ketones Using Unactivated Alkenes ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo, Japan,*[2]*JST PRESTO, Japan*) ○Suguru Arii,[1] Hongyu Chen,[1] Harunobu Mitsunuma,[1,2] Motomu Kanai[1]

Tertiary homoallylic alcohols are prevalent in pharmaceuticals and natural products. Their stereoselective synthesis necessitates the development of efficient methods. The nucleophilic addition of allyl metal species to ketones is a common approach, albeit requiring the preparation of allyl metal precursors and generating stoichiometric metal salt by-products. A solution to these problems is the catalytic allylation of ketones using C-H bond activation of simple alkenes, which are abundant as petroleum resources. Our group reported allylation of aldehydes with simple alkenes using a three-component catalyst system consisting of a photoredox catalyst, a thiophosphoric imide (TPI) hydrogen atom transfer catalyst, and a chromium catalyst. Through the combination of TPI, N-heteroaromatic ring acid/base pair catalysts, and chromium catalyst, we have identified the catalytic generation of a highly nucleophilic allylchromium species from simple alkenes. This species facilitates a branch-selective allylation of ketones under 390 nm LED irradiation, achieving high yield.
Keywords : photocatalyst; ketone; HAT catalyst; C-H activation; chromium

第三級ホモアリルアルコールは医薬品・天然物に広く存在する構造であり，この不斉四置換炭素の効率的な構築法の確立は重要である。この合成法の１つに，ケトンに対するアリル金属種の求核付加反応が挙げられる。しかし，既存法ではアリル金属種の調製が必要であり，化学量論量の金属塩廃棄物が生成するため，理想的ではない。これを解決する方法として，石油資源として豊富に存在する単純アルケンを原料として用いた C–H 結合活性化を経るケトンの触媒的アリル化反応が挙げられる。所属研究室では光レドックス触媒・チオリン酸イミド（TPI）水素原子移動触媒・クロム触媒の三成分触媒系を利用し，単純アルケンを原料とするアルデヒドのアリル化反応を達成している。1 この三成分触媒系を応用し， TPI と N ヘテロ芳香環の酸・塩基対触媒とクロム触媒の組み合わせで単純アルケンからアリルクロム種が生成し，390 nm LED 照射下，ケトンのアリル化が高収率で branch 選択的に進行することを見出した。



1) Tanabe, S.; Mitsunuma, H.; Kanai, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12374.

© The Chemical Society of Japan

ラジカル機構で進行するポリフルオロアレーン類の光レドックス触媒的ホウ素化反応

（名工大院工[1]・アーヘン工科大[2]）○安川 直樹[1]・川村 稜於[1]・Daniele Leonori[2]・中村 修一[1]
Photoredox-catalyzed borylation of polyfluoroarenes using radical approach ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, [2]*Institute of Organic Chemistry, RWTH Aachen University*) ○ Naoki Yasukawa,[1] Rio Kawamura,[1] Daniele Leonori,[2] Shuichi Nakamura[1]

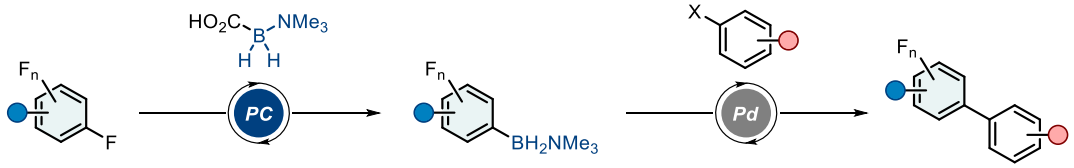
Polyfluoroarenes ae useful as chemical motifs for various functional materials. Therefore, the development of borylation method of polyfluoroarenes has been desired to gain a foothold for further chemical transformation. Transition metal-catalyzed borylation has been widely-explored, however, C-F borylation still remains challenging due to the robustness of the C-F bond. As an alternative strategy, photoredox-catalyzed reaction of polyfluoroarenes and boryl radicals has emerged. Recently, we developed photoredox-catalyzed radical borylation using bora-carboxylic acid as a boryl radical precursor.[1)] Herein, our ongoing interest was extended to the radical borylation of polyfluoroarenes based on our previous method.

As the result of the optimization, we found polyfluoroarenes can efficiently react with bora-carboxylic acid in the presence of photoredox catalyst and base under the blue LEDs irradiation conditions, affording borylated-products in good to excellent yields. Also, the obtained product can be converted to more valuable molecules by Suzuki-Miyaura cross coupling.

Keywords : borylation; polyfluoroarene; photoredox catalyst; boryl radical; Suzuki-Miyaura cross-coupling

ポリフルオロアレーン類は様々な機能性物質に遍在する化学構造であり、化学変換の足掛かりとなるホウ素官能基の導入法の開発が重要である。遷移金属を用いたホウ素化は発展してきたが、ポリフルオロアレーン類の強固な炭素−フッ素（C−F）結合のホウ素化は困難である。その代替法として、ラジカル機構で進行する光レドックス触媒的ホウ素化反応が注目されている。最近我々は、ボラカルボン酸をホウ素ラジカル前駆体とした光レドックス触媒的ホウ素化反応を開発した。[1)] 本研究では、この手法の更なる発展を目指し、ポリフルオロアレーン類のC−F結合のホウ素化を達成した。

詳細な検討の結果、ボラカルボン酸とポリフルオロアレーン類を光レドックス触媒と塩基存在下、ブルーLED 照射下で反応することで、C−F 結合のホウ素化が効率良く進行し、目的のホウ素化体が高収率で得られることを見出した。更に、合成した有機ホウ素錯体を鈴木−宮浦クロスカップリング反応に適用することにも成功した。



1) N. Yasukawa, D. Leonori et al., manuscript in preparation.

© The Chemical Society of Japan

核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性

（筑波大数物）○田中陽・石塚智也・小谷弘明・小島隆彦

Formation and Photochemical Characteristics of Hydrogen-Bonded Supramolecules of Saddle-Distorted Porphyrins Bearing Nucleobase Moieties (*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Hiro Tanaka, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima

Diprotonated and saddle-distorted dodecaphenylporphyrin (H_4DPP^{2+}) functions as an electron acceptor[1] and metal complexes of DPP^{2-} (MDPP) work as electron donors.[2] Thus, combining H_4DPP^{2+} and MDPP can afford a unique photofunctional donor-acceptor system. In this work, we have introduced uracil (U) or guanine (G) moieties to H_4DPP^{2+} and adenine (A) or cytosine (C) moieties to $Sn^{IV}(DPP)Cl_2$ at the *p*-position of one of the *meso*-aryl groups. We also have prepared supramolecules by integrating the H_4DPP^{2+} derivatives and the Sn^{IV} complexes of the DPP derivatives based on complementary hydrogen bonding (A-U and G-C pair). Among those, the association constant of the A-U pair was determined to be $(8 \pm 2) \times 10^2$ M^{-1} in $CDCl_3$. In this presentation, we will report the formation of supramolecules and photoinduced electron transfer from the $[Sn^{IV}(DPP)]^{2+}$ moiety to the H_4DPP^{2+} moiety in the supramolecules.

Keywords : Porphyrin; Photoinduced Electron Transfer; Hydrogen Bond; Supramolecule; Nucleobase

サドル型に歪んだ dodecaphenyl-porphyrin のジプロトン化体(H_4DPP^{2+})は電子受容体として機能し[1]、DPP^{2-}の金属錯体(MDPP)は電子供与体として働く[2]ことから、H_4DPP^{2+}と MDPP を組み合わせることによりユニークな光誘起電子移動系が構築できると期待される。本研究では、H_4DPP^{2+}のメソ位アリール基のパラ位にウラシル(U)部位又はグアニン(G)部位を、$Sn^{IV}(DPP)Cl_2$ のメソ位アリール基のパラ位にアデニン(A)部位又はシトシン(C)部位をそれぞれ導入した（図１）。それらのジプロトン化体と Sn^{IV} 錯体を、核酸塩基部位の相補的な水素結合(A-U 対、G-C 対)により集積化した。その中で、$CDCl_3$ 中における A-U 対に対する会合定数を$(8 \pm 2) \times 10^2$ M^{-1} と決定した。また本発表では、得られた超分子中における $Sn^{IV}(DPP)$から H_4DPP^{2+}への光誘起電子移動に関する詳細も報告する。

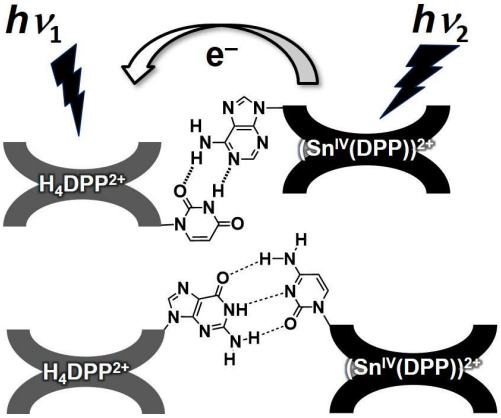


図 1　核酸塩基対の相補的な水素結合を利用した H_4DPP^{2+}- $Sn^{IV}(DPP)Cl_2$ 二量体における光誘起電子移動と核酸塩基対(A-U 対、G-C 対)の模式図.

1) S. Fukuzumi and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 577. 2) S. Fukuzumi and co-workers, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3646.

© The Chemical Society of Japan

可視光レドックス触媒を用いた芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応

（福井大院工）○鈴木 大介・吉見 泰治
Generation of Aryl Radicals via Decarboxylation from Aromatic Carboxylic Acids and Their Addition to Alkenes Using Photoredox Catalysts (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Daisuke Suzuki, Yasuharu Yoshimi

We reported the generation of aryl radicals from benzoic acids by photoinduced reactions using two-molecule photoredox catalysts. This reaction did not require the use of toxic reagents or transition metals, but it required mild heating at 30℃. In this presentation, we will describe the generation of aryl radicals via decarboxylation from aromatic carboxylic acids at room temperature and their addition to electron acceptor alkenes.
Keywords : Photoredox Reaction; Aromatic Carboxylic Acids; Aryl Radicals

当研究室では過去に紫外光および可視光照射による光誘起電子移動を利用した安息香酸からの脱炭酸を経由したアリールラジカル生成に成功している[1)]。この反応では有害な試薬や遷移金属を用いる必要はないが、30℃の加熱が必要であった。本研究では反応条件の緩和を目指し、室温における芳香族カルボン酸からの光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成および電子アクセプター性アルケンへの付加について検討した。安息香酸 **1a** (20 mM)と可視光レドックス触媒である 9,10-ジシアノアントラセン (DCA, 5 mM)、電子ドナー分子であるビフェニル (BP, 5 mM)、アクリロニトリル **2** (100 mM)、塩基 (20 mM)を $CH_3CN/H_2O = 9:1$ に溶解させ、青色 LED (405 nm)を用いて光照射すると、光脱炭酸を経由して **2** に付加した付加体 **3a** が 71%で得られ、加熱を必要としなかった。様々な芳香族カルボン酸についても検討したので併せて報告する (Table 1)。

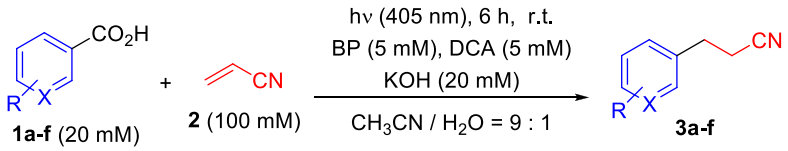
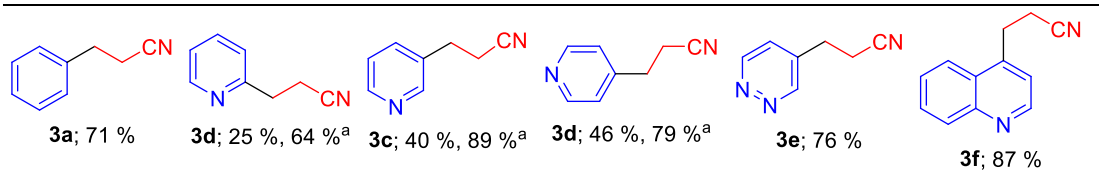


Table 1



[a]Irradiation time is 24 h.

1) S. Kubosaki, et. al., *J. Org. Chem*. **2020**, *85*, 5362–5369.

© The Chemical Society of Japan

4 位にオキサアルケニル基を有する 2-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応

（金沢大院自然科学）○玉木 心也・前多 肇

Intramolecular photocycloaddition reactions of 2-cyanonaphthalene derivatives having an oxaalkenyl group at 4-position (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Shinya Tamaki, Hajime Maeda

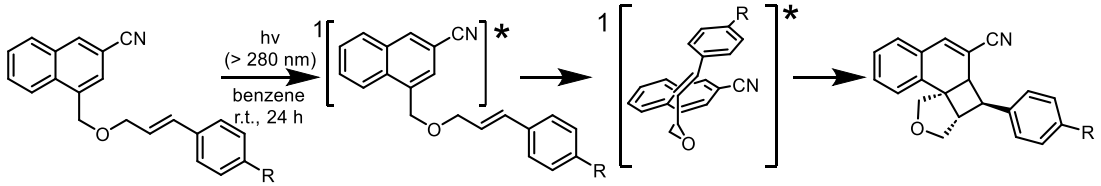
Photocycloaddition reactions between arenes and unsaturated bonds are often used to synthesize polycyclic compounds. Among them, intramolecular photocycloadditions of 2-cyanonaphthalene derivatives have been less reported. In this study, we investigated photoreactions of 2-cyanonaphthalene derivatives **1** having an oxaalkenyl group at the 4-position and aimed to synthesize new polycyclic compounds.

Photoirradiation (> 280 nm) of a benzene solutions of **1a-d** gave [2+2] photocycloadducts at 3,4-positions afforded compounds **2a-d** as the main products. UV-vis absorption spectra of **1a-d** in CH_2Cl_2 showed that **1a-d** have similar absorption bands with that of a reference compound, 2-cyano-4-methylnaphthalene. This result indicates that the cyanonaphthalene moiety is excited in this reaction. In the fluorescence spectra of **1a-d**, the monomer emission of cyanonaphthalene was quenched intramolecularly. From these results, it is considered that the photoreaction proceeds via intramolecular singlet exciplexes after the excitation of the cyanonaphthalene moiety.

Keywords : Photoreaction; Photocycloaddition; Exciplex; Naphthalene; Polycyclic Compound

芳香環と不飽和結合との光環化付加反応は多環式化合物を合成する際にしばしば用いられる [1]。この中で、2-シアノナフタレン誘導体の分子内光環化付加反応は未だ報告例が少ない [2]。本研究では、4 位にオキサアルケニル基を有する 2-シアノナフタレン誘導体 **1** の光反応を検討し、新規多環式化合物の合成を目指した。

1a-d のベンゼン溶液に光照射(> 280 nm)すると、3, 4 位で[2+2]光環化付加した化合物 **2** が主生成物として得られた。**1a-d** の CH_2Cl_2 溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、比較物質である 2-シアノ-4-メチルナフタレンと同様の領域に吸収体を有していた。この結果は本反応においてシアノナフタレン部分が励起されることを示している。また、**1a-d** の蛍光スペクトルでは、シアノナフタレンのモノマー発光が大きく分子内消光されていた。以上より、本反応はシアノナフタレン部分が励起された後、分子内一重項エキシプレックスを経由して進行しているものと考えられる。



1a (R = H), **1b** (R = Cl),
1c (R = Me), **1d** (R = OMe)

1) 前多 肇, 水野 一彦, 有機合成化学協会誌, **2018**, *76*, 241-254.

2) Maeda, H.; Kubo, Y.; Nakashima, R.; Mizuno, K.; Furuyama, T.; Segi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201051.

© The Chemical Society of Japan

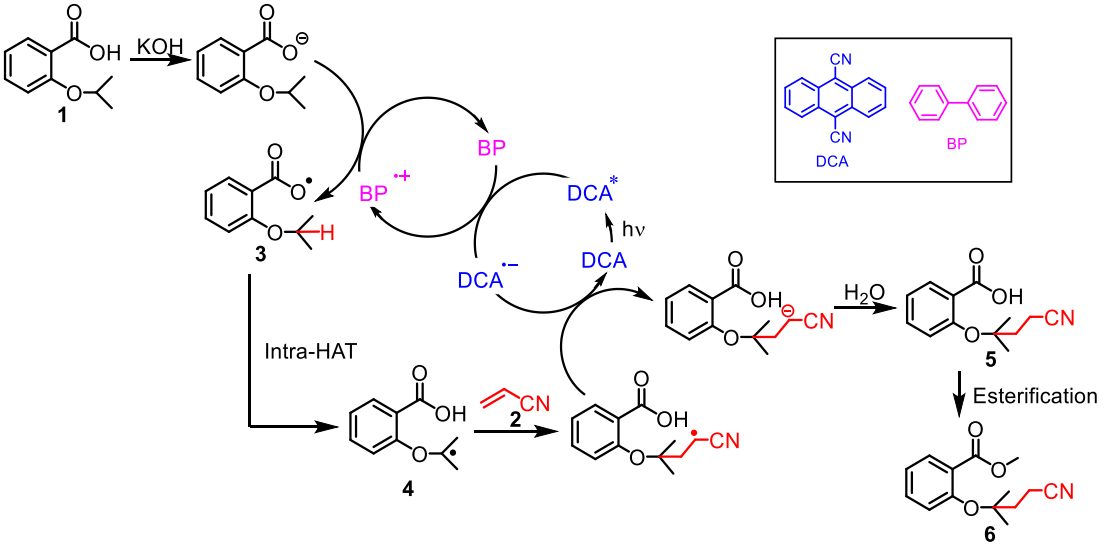
安息香酸の光反応により生成するカルボキシラジカルを用いた分子内 HAT 反応の開発

（福井大院工）○長崎 慶太郎・吉見 泰治

Intramolecular HAT Reactions Using Carboxy Radicals Generated by Photoreactions of Benzoic Acids (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Keitaro Nagasaki, Yasuharu Yoshimi

Recently, we reported the generation of carboxy radicals from benzoic acids by photoredox catalysts with visible light irradiation, followed by the generation of aryl radicals via decarboxylation. In this presentation, we served carboxy radicals in photoredox catalysis as intramolecular HAT reagent. Photoinduced electron transfer generates the radical cation of BP and the radical anion of DCA, and the radical cation of BP can oxidize the carboxylate ion of benzoic acid to form the corresponding carboxy radical. This carboxy radical intramolecularly abstracts the hydrogen atom to furnish the adduct with the electron deficient alkene.
Keywords : Photoredox Reaction; Hydrogen Atom Transfer Reaction; Benzoic Acid; Carboxy Radical

当研究室では光レドックス触媒としてビフェニル(BP)と 9,10−ジシアノアントラセン(DCA)を用い、可視光照射により安息香酸からカルボキシラジカル生成と、続く脱炭酸によるアリールラジカル生成を報告している。[1] 本研究ではこの反応を応用し、基質として選択的に引き抜ける水素が存在するイソプロポキシ部分をオルト位に有する安息香酸誘導体 **1** を用い、アクリロニトリル **2**、水酸化カリウムを加えて、アルゴン雰囲気下、可視光(405 nm)を照射したところ、**1** のカルボキシラジカル **3** が生成した。さらに、イソプロポキシ部分の水素が分子内で引き抜かれてアルキルラジカル **4** が生成した後、**2** と付加することで付加体 **5** が得られた。この **5** を単離しやすいようにメチルエステル化し、**6** を 80%の収率で得た。この反応における条件検討を行ったので併せて報告する。



1) S. Kubosaki, H. Takeuchi, Y. Iwata, Y. Tanaka, K. Osaka, M. Yamawaki, T. Morita, Y. Yoshimi, *J. Org. Chem*. **2020**, *85*, 5362−5369.

© The Chemical Society of Japan

電荷移動錯体を用いた不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応の開発

（阪大院工[1]・東工大院理[2]・JST さきがけ[3]）○景山 那優[1]・渡部 太登[1]・嵯峨 裕[1]・神戸徹也[1]・近藤 美欧[1,2,3]・正岡 重行[1]

Visible-Light-Driven Hydroacylation of Unactivated Alkenes Using Charge Transfer Complex

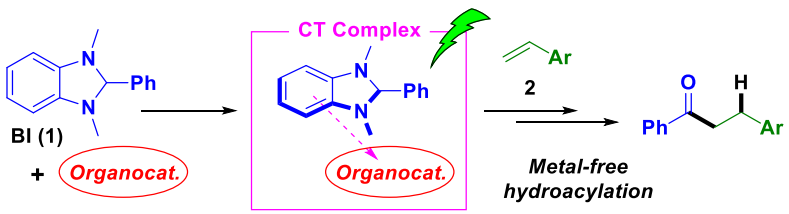
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate school of sciences, Tokyo Institute of Technology,* [3]*JST PRESTO*) ○Nayu Kageyama,[1] Taito Watanabe,[1] Yutaka Saga,[1] Tetsuya Kambe,[1] Mio Kondo,[1,2,3] Shigeyuki Masaoka,[1]

Photochemical reactions using charge transfer (CT) complexes are powerful transformations for expanding the potential of synthetic organic chemistry because active radical species can be generated under metal-free and mild conditions. In this study, we report the formation of a CT complex using an acyl source developed in our laboratory as an electron donor. Moreover, we achieve the first example of hydroacylation of unactivated alkenes using the CT complex as a catalyst under metal-free and green-light irradiation (525 nm) conditions.

Keywords : Charge transfer (CT) complexes; Metal Free; Visible-Light-Driven Radical Synthetic Chemistry; Hydroacylation

電荷移動（CT）錯体を利用した有機分子変換法は、安価で汎用的な有機分子群の多彩な組み合わせによって、金属フリー条件において活性ラジカル種を生成可能であり、有機合成化学の可能性を大幅に拡張しうる新規光化学的合成方法論として近年注目を集めている[1]。

当研究室では最近、ベンズイミダゾリン（BI）類（**1**）が新規アシル源として機能することを初めて見出し、従来困難であった不活性アルケンの可視光駆動型ヒドロアシル化反応を達成した[2]。しかしながら本反応は高価な Ir 金属が必要であり、より環境調和性の高い有機分子触媒を用いた新たな手法の開発は重要である。そこで我々は、上述の CT 錯体に着目し、電子ドナー**1** と電子アクセプター有機触媒による CT 錯体形成と、続く錯体内 1 電子移動、アシルラジカル活性種の生成を経ることで所望の反応を金属フリー条件で実現できると考えた。種々検討の結果、安価かつ汎用的な有機分子触媒を用いることで、金属フリーかつ緑色光(525 nm)照射条件下における、不活性アルケンの可視光駆動ヒドロアシル化反応を世界で初めて実現した。反応検討や機構解析の詳細について発表する予定である。



1) For a review on EDA complexes: P. Melchiorre *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461−5476.
2) Y. Saga, Y. Nakayama, T. Watanabe, M. Kondo, S. Masaoka, *Org. Lett*. **2023**, *25*, 1136.

© The Chemical Society of Japan

異種反応間で有機光増感剤の触媒活性を予測する転移学習法の開発

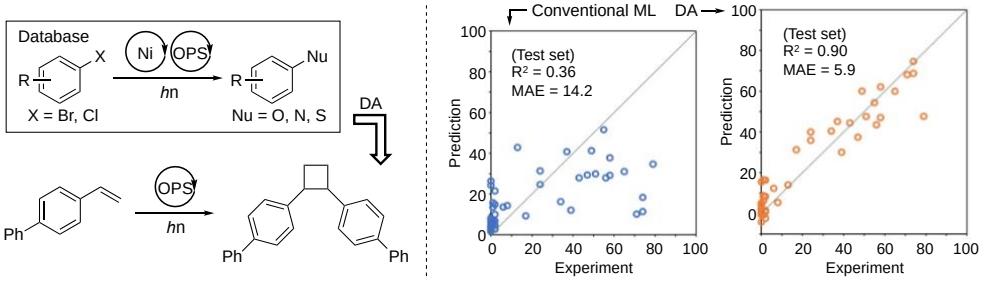
（名大院理[1]・名大 IRCCS[2]・ミュンスター大有化研[3]・京大院医[4]・名大 ITbM[5]）○國定 龍雅[1]・納戸 直木[2]・Tabea Rohlfs[3]・小島 諒介[4]・Olga Garcia Mancheño[3]・柳井 毅[1,5]・斎藤 進[1,2]

Development of transfer-learning methods among distinct photoreactions ([1]*Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.* [2]*IRCCS, Nagoya Univ.,* [3]*Org.-Chem. Ins., Univ. Münster,* [4]*Grad. Sch. Med., Kyoto Univ.,* [5]*ITbM, Nagoya Univ.*) ○Ryuga Kunisada,[1] Naoki Noto,[2] Tabea Rohlfs,[3] Ryosuke Kojima,[4] Olga Garcia Mancheño,[3] Takeshi Yanai,[1,5] Susumu Saito[1,2]

Proficient organic chemists have demonstrated an ability to predict suitable catalysts for newly explored catalytic reactions based on their past experiences with other reactions. Since it seems interesting to replicate this significant capacity of research experts through machine learning, we have developed a domain-adaptation (DA)-based transfer-learning method for sharing knowledge among diverse photocatalytic reactions. Specifically, we succeeded in improving the predictive performance for the catalytic activity of organic photosensitizers in a [2+2] cycloaddition reaction by transferring knowledge from a database derived from various nickel/photocatalytic cross-coupling reactions.

Keywords : Machine learning, Photosensitizer, Energy transfer, Domain adaptation (DA)

熟練した有機化学者は自身の豊富な経験から、新たに取り組む反応においても有効な触媒等を推測することが可能である。著者らは、このような化学者の能力を機械学習により再現することは興味深い取り組みであると考え、有機光増感剤の触媒活性予測における異種反応間での知識共有の可能性に関する調査を行った[1)]。具体的には、独自に構築した光触媒的クロスカップリング反応のライブラリーとドメイン適応（DA）を組み合わせることで、[2+2]環化付加反応における有機光増感剤の触媒活性の予測精度を向上することに成功した。また、開発した DA に基づく転移学習法を応用することで、他のエネルギー移動型光反応においても、通常の機械学習法と比較して合理的な予測を行うことが可能であることを見出した。発表では、データベース構築や DA に関する検討の詳細に関して議論を行う[2)]。



1) Studies of machine learning for organic photosensitizers: a) X. Li, P. M. Maffettone, Y. Che, T. Liu, L. Chen, A. I. Cooper, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10742. b) N. Noto, A. Yada, T. Yanai, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219107. 2) *Manuscript in preparation.*

© The Chemical Society of Japan

可視光照射によるチオアニソールのα位 C–H 結合活性化を用いた炭素–炭素結合生成

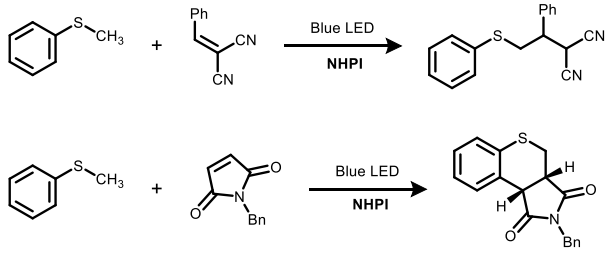
（同志社大理工[1]・同志社大院理工[2]）○雲林院 一樹[1]・西田 知弘[2]・Roy Kanti Pijush[2]・小寺 政人[2]・人見 穣[2]

Carbon-Carbon Bond Formation through α-Position C–H Bond Activation of Thioanisole under Visible Light Irradiation ([1]*Department of Science and Engineering, Doshisha University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Kazuki Ujii, Tomohiro Nishida, Roy Kanti Pijush, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi

A plethora of studies have documented bond formation reactions initiated by charge-separated states, which arise from photoirradiation of charge-transfer absorption bands in Electron Donor-Acceptor (EDA) complexes constituted by electron-rich donor and electron-deficient acceptor molecules [1]. In our work, we report the formation of carbon-carbon bonds via the generation of α-thioalkyl radicals induced by blue-light irradiation of EDA complexes formed between thioanisole and electron-deficient alkenes [2]. Additionally, under the presence of titanium dioxide and employing maleimide derivatives as electron-deficient alkenes, we have observed that irradiation with blue light facilitates the progression of two distinct carbon-carbon bond formations [3]. This study presents the effects of adding *N*-hydroxyphthalimide derivatives on these reactions.

Keywords: Photochemistry, Thioanisole, Titanium dioxide,

電子豊富なドナー分子と電子不足のアクセプター分子から形成される Electron Donor-Acceptor (EDA)錯体が形成する電荷移動吸収帯への光照射を行うことで生じる電荷分離状態を起点とする結合形成反応が多く報告されている[1]。我々は、チオアニソールと電子不足アルケンが形成する EDA 錯体に青色光を照射することで、α-チオアルキルラジカルの形成を介して、炭素 - 炭素結合が形成されることを報告している[2]。また、酸化チタンの存在下、電子不足アルケンとしてマレイミド誘導体を用いると、青色光の照射下、２つの炭素 - 炭素結合形成が進行することを報告している[3]。本講演では、これらの反応に加え、これらの反応に対する *N*-ヒドロキシフタルイミド類の添加効果について報告する。



1) G. E. M. Crisenza, D. Mazzarella, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
2) P. K. Roy, Y. Hitomi, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300378.
3) P. K. Roy, S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitom, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 4556.

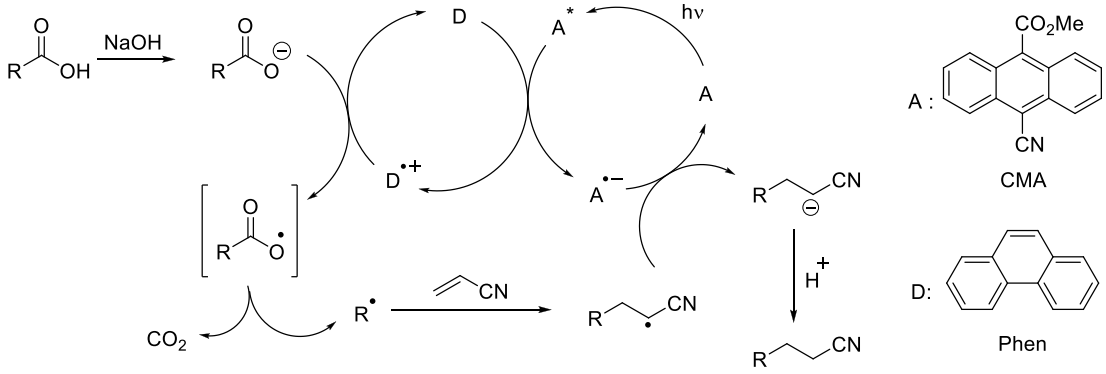
© The Chemical Society of Japan

新規 2 分子系光レドックス触媒を用いたカルボン酸の光脱炭酸反応

（福井大院工）○平井 清光・吉見 泰治
Photoinduced Decarboxylation of Carboxylic Acids Using a New Type of Two-molecule Photoredox Catalysts (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Kiyomitsu Hirai, Yasuharu Yoshimi

The use of photoredox catalysts has garnered attention in recent years due to its ability to facilitate a wide range of functional group transformations under mild conditions. In our laboratory, we have reported the photoinduced decarboxylation of carboxylic acids using a two-molecule photoredox system, resulting in the generation of radicals, followed by addition to alkenes. In this study, we investigated the use of new type of visible-light photoredox catalysts based on anthracene and chrysene derivatives in the two-molecule photoredox system.
Keywords : Two-Molecule Photoredox Catalyst; Photoinduced Decarboxylation

光レドックス触媒を用いた光反応は、穏和な条件でラジカルなどの活性中間体を生成させることができ、幅広い官能基変換が可能であることから近年注目を集めている。我々の研究室では 2 分子系光レドックス触媒(例えばフェナントレン(Phen)や 9-シアノ-10-メトキシカルボニルアントラセン(CMA))を用いたカルボン酸の光脱炭酸によるラジカルの生成、続くアルケンへの付加反応を報告している(Scheme 1)。[1] Ir や福住触媒を用いる 1 分子系レドックス反応とは違い、2 分子系レドックス反応では遅い逆電子移動のため、反応性や生成物が異なってくる。[2] 本研究では新規可視光レドックス有機触媒としてアントラセン誘導体やクリセン誘導体の合成を試み、その反応性を検討したので報告する。



Scheme 1

1) Y. Tajimi, et. al., *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 7405−7413.
2) Y. Yoshimi, *Rec. Chem.,* **2023**, e202300326.

© The Chemical Society of Japan

二級アミンと空気のみから *N*-ホルムアミド類を合成する可視光駆動型光触媒反応の開発

(九州大学[1]・九大院工[2]) ○湯淺 茉由[1]・七條 慶太[2]・中島 結衣[2]・星野 友[2]・嶌越 恒[2]

Development of a Visible Light-driven Photocatalytic Reaction for the Synthesis of *N*-Formamides Solely from Secondary Amines and Air ([1]*Kyushu University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○ Mayu Yuasa,[1] Keita Shichijo,[2] Yui Nakashima,[2] Yu Hoshino,[2] Hisashi Shimakoshi[2]

N-Formamides are valuable compounds used as reagents and catalysts in organic synthesis. Existing synthetic methods typically require formylating reagents or C_1 sources, along with strong bases or high temperature conditions. In this study, we propose a new, simple method for the synthesis of *N*-formamides using only secondary amines and oxygen in air as the starting system. A visible light-driven photocatalyst, metal ion-modified titanium dioxide, is employed as a catalyst to achieve *N*-formylation of secondary amines under mild conditions.
Keywords : Titanium dioxide; Secondary amine; Formylation; Visible light

N-ホルムアミド類は、生物活性分子の合成に有用な中間体、有機合成の試薬や触媒として利用される有用化合物である。これまでに報告された *N*-ホルムアミド類の合成法の多くは、ホルミル化剤や C_1 源となる添加物の存在、さらに強塩基や高温条件を必要としてきた[1,2]。本研究では、二級アミンと空気中の酸素のみを始源系とした、添加剤フリーでシンプル反応系による *N*-ホルムアミド類の合成法を見出した。触媒として可視光駆動型光触媒である金属イオン修飾酸化チタン (M^{n+}/TiO_2) [3]を採用し、常温常圧の温和な条件での二級アミンのホルミル化を達成した。

本反応は、① 二級アミンの酸化と酸素の還元 (光 Duet 反応)、② 二級アミンの分解により生じたアルデヒドと系中に残る二級アミンとの反応、③ 中間体のエナミンの酸化と酸素の還元 (光 Duet 反応)の 3 つの過程を経て進行していると考察している。本発表では、基質の適用範囲や反応機構の詳細について報告する。

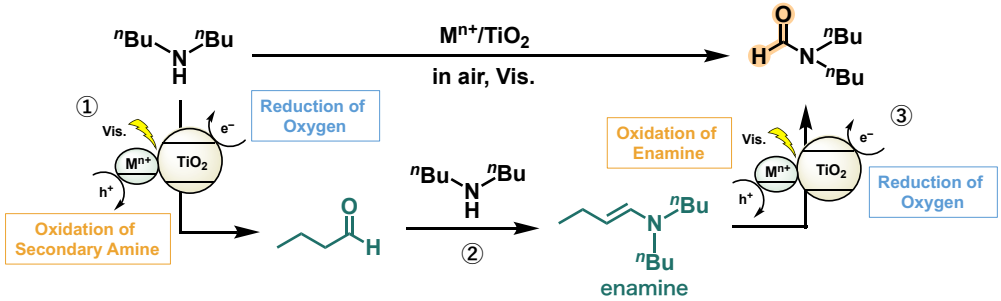


Fig. 1 Visible light-driven *N*-formylation of dibutylamine with M^{n+}/TiO_2 in air.

(1) W. Li; X. F. Wu, *Chem. Eur. J.,* **2015**, *21*, 14943–14948.
(2) C. Zhang; Z. Xu; T. Shen; G. Wu; L. Zhang; N. Jiao, *Org. Lett.,* **2012**, *14*, 2362–2365.
(3) K. Shichijo; H. Shimakoshi, *J. Photochem. Photobiol.,* **2023**, *14*, 100170.

© The Chemical Society of Japan

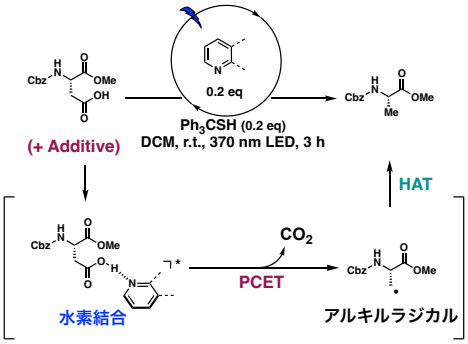
アスパラギン酸側鎖の化学選択的脱炭酸触媒の開発研究

（東大院薬[1]・千葉大院薬[2]・JST PRESTO[3]）○井上　丈司[1]・山次　健三[2]・三ツ沼　治信[1,3]・金井　求[1]

Development of catalytic chemo-selective decarboxylation of aspartic acid. ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University,* [3]*JST PRESTO*) ○Takeshi Inoue[1], Kenzo Yamatsugu[2], Harunobu Mitsunuma[1,3], Motomu Kanai[1]

Small molecular catalyst systems that artificially modify proteins are promising not only as biochemical tools but also as new therapeutic strategies[1)]. In this study, we are focusing on the decarboxylation reaction of aspartic acid side chain to convert it into other residues such as alanine. Utilizing PCET (proton-coupled electron transfer) mechanism, we successfully developed a small molecular catalyst for the chemo-selective decarboxylation of aspartic aid side chain under a light irradiation. Investigations of reactions under buffer conditions using peptides and proteins as substrates are ongoing. *Keywords : Photocatalyst; Chemo-selectivity; Decarboxylation reaction; Aspartic acid; Proton-coupled electron transfer*

生体内においてタンパク質修飾を可能にする人工触媒は、生化学的ツールとしてだけではなく、様々な疾患の新規治療戦略としても有用である[1)]。そこで今回、タンパク質のアスパラギン酸側鎖を脱炭酸してアラニンなどの他アミノ酸に変換する低分子触媒の開発に着手した。穏和な条件下において本変換を可能とする戦略として、光レドックス触媒を用いたカルボン酸の一電子酸化が利用できると考えた。様々な光触媒を用いた脱炭酸反応が報告されているが[2),3)]、これらの多くは一電子酸化の過程における化学選択性が低く、酸化に弱い残基を多数含む生体内タンパク質を基質とできる反応は未開発であった。そこで、化学選択的な一電子酸化の機構として PCET（Proton-coupled electron transfer）機構の応用を検討した。その結果、Cbz-Asp-OMe を基質として、独自に開発した触媒が PCET 機構による一電子酸化で、脱炭酸反応を収率よく進行させることが分かった。また、チロシンやトリプトファンを反応に加えても、これらの他アミノ酸に優先して、カルボン酸選択的な一電子酸化を行えることが確認された。さらに、バッファー条件下においても中程度の収率を達成している。今後は、さらなる光触媒と反応条件の検討によって、ペプチド・タンパク質を基質として、バッファー条件下で高収率を与える反応系の確立を目指す。



Entry	Additive	Alaの収率 (%)	無傷のAdditive の回収率 (%)
1	-	88	-
2	Tyr	70	101
3	Trp	62	98
4	His	40	75

1) Kanai, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **2023**, *131*, 155.
2) Xuan, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 15632.
3) Bloom, S. *et al. Nat. Chem.* **2018**, *10*, 205.

© The Chemical Society of Japan

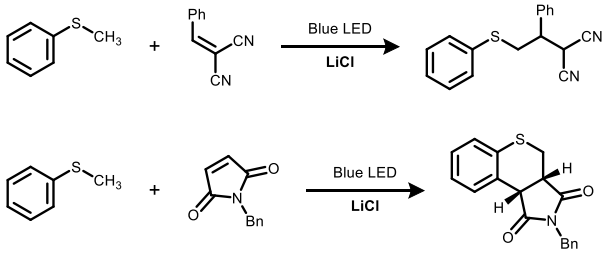
可視光照射によるチオアニソールのα位 C-H 結合活性化を用いた炭素-炭素結合生成に対する添加効果

（同志社大理工[1]・同志社大院理工[2]）○詫間 滉大[1]・福島 大輝[2]・Roy Kanti Pijush[2]・小寺 政人[2]・人見 穣[2]

Additive Effects on Carbon-Carbon Bond Formation Using α-Position C-H Bond Activation of Thioanisole under Visible Light Irradiation ([1]*Department of Science and Engineering, Doshisha University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○ Koudai Takuma, Daiki Fukushima, Pijush Roy Kanti, Masahito Kodera, Yutaka Hitomi

Numerous studies have reported bond-formation reactions initiated by charge-separated states generated upon illumination of Electron Donor-Acceptor (EDA) complexes formed between electron-rich donor molecules and electron-deficient acceptor molecules [1]. In our research, we have demonstrated the formation of carbon-carbon bonds through the generation of α-thioalkyl radicals induced by blue light irradiation of EDA complexes formed between thioanisole and electron-deficient alkenes [2]. Furthermore, in the presence of titanium dioxide and using maleimide derivatives as electron-deficient alkenes, we have shown that the irradiation with blue light promotes the formation of two carbon–carbon bonds [3]. This study reports on the effects of lithium chloride addition in these reactions.
Keywords: Photochemistry, Thioanisole, Titanium dioxide,

電子豊富なドナー分子と電子不足のアクセプター分子から形成される Electron Donor-Acceptor (EDA)錯体が形成する電荷移動吸収帯への光照射を行うことで生じる電荷分離状態を起点とする結合形成反応が多く報告されている[1]。我々は、チオアニソールと電子不足アルケンが形成する EDA 錯体に青色光を照射することで、α-チオアルキルラジカルの形成を介して、炭素 - 炭素結合が形成されることを報告している[2]。また、酸化チタンの存在下、電子不足アルケンとしてマレイミド誘導体を用いると、青色光の照射下、２つの炭素 - 炭素結合形成が進行することを報告している[3]。本研究では、これらの反応に対する塩化リチウムの添加効果について報告する。



1) G. E. M. Crisenza, D. Mazzarella, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461.
2) P. K. Roy, Y. Hitomi, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300378.
3) P. K. Roy, S. Okunaka, H. Tokudome, Y. Hitom, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 4556.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-1vn] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：小谷 弘明、石塚 智也

日本語
15:55 ~ 16:05

[E1131-1vn-01]
安息香酸の光脱炭酸を経由したデヒドロアミノ酸へのラジカル付加反応

○桒野 真里奈[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
16:05 ~ 16:15

[E1131-1vn-02]
光レドックス触媒によって生成するアリールラジカルの不飽和結合への付加反応

○上城 考稀[1]、吉見 泰治[1] (1. 福井大院工)

日本語
16:15 ~ 16:25

[E1131-1vn-03]
エポキシドの光駆動カルボキシル化によるβ-ヒドロキシ酸の合成

前田 千尋[1]、○田中 梨央[1]、久米本 蓮[1]、高石 和人[1]、依馬 正[1] (1. 岡山大院自然)

日本語
16:25 ~ 16:35

[E1131-1vn-04]
スチレンの光触媒による二量化およびトリフルオロメチル化反応

○井西 司[1]、西形 孝司[1] (1. 山口大学)

日本語
16:35 ~ 16:45

[E1131-1vn-05]
分子長軸方向に官能基化した新規フェナセン誘導体の合成および蛍光特性

○野勢 勁斗[1]、山路 稔[2]、谷 文都[3]、五島 健太[3]、岡本 秀毅[4] (1. 岡山大院・環境生命自然科学、2. 群馬大院・理工、3. 九州大・先導研、4. 岡山大・学術研究院)

日本語
16:45 ~ 16:55

[E1131-1vn-06]
分子末端にフッ素原子を導入した[5]および[6]フェナセンの合成と電子スペクトル

○石井 祐貴[1]、山路 稔[2]、谷 文都[3]、五島 健太[3]、岡本 秀毅[4] (1. 岡山大・環境生命自然科学、2. 群馬大・理工、3. 九州大・先導研、4. 岡山大・学術研究院)

© 2024 公益社団法人日本化学会

安息香酸の光脱炭酸を経由したデヒドロアミノ酸へのラジカル付加反応

（福井大院工）○桒野 真里奈・吉見 泰治
Radical Addition of Benzoic Acids to Dehydroamino Acids via Photoinduced Decarboxylation
(*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Marina Kuwano, Yasuharu Yoshimi

In our laboratory, we reported that photoinduced decarboxylative reactions of benzoic acids with visible light irradiation generate aryl radicals. Addition of the generated aryl radicals to electron-deficient alkenes proceeds efficiently to provide adducts in high yields. In this presentation, we will report radical addition to dehydroamino acids via photoinduced decarboxylation to yield unique phenylalanine derivatives.

Keywords : Photoredox Catalyst; Phenylalanine Derivative; Benzoic Acid; Dehydroamino Acid

非天然アミノ酸であるフェニルアラニン誘導体は、抗がん剤やがん指標薬として用いられている。一般的な合成方法は、加熱や有害な試薬、多段階合成を必要とする。当研究室では安息香酸 **1a** にビフェニル (BP) 、9,10-ジシアノアントラセン (DCA) 存在下で可視光を照射することで、安息香酸の光脱炭酸を経由したアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応を報告している [1)] 。この反応は、加熱や有害な試薬を用いることなく反応が進行するため、クリーンな反応である。本研究では、この光反応を利用して、パラ位やメタ位、オルト位に様々な置換基を有する安息香酸誘導体 **1** とセリンから誘導されたデヒドロアミノ酸 **2** を用いて、様々なフェニルアラニン誘導体 **3** を合成したので報告する。

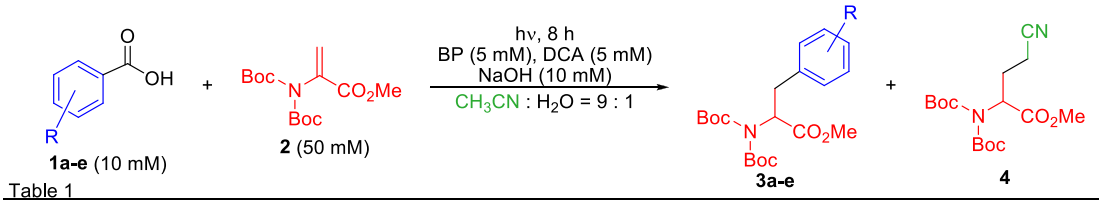
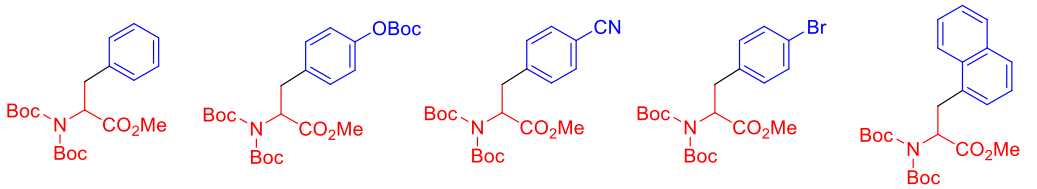


Table 1



3a: 70 %, (**4**: 15 %) **3b**: 63 %, (**4**: 16 %) **3c**: 77 %, (**4**: 6 %) **3d**: 66 %, (**4**: 13 %) **3e**: 40 %[a], (**4**: 19 %[a])

[a]Irradiation time is 24 h.

1) S. Kubosaki, H. Takeuchi, Y. Iwata, Y. Tanaka, K. Osaka, M. Yamawaki, T. Morita, Y. Yoshimi, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5362–5369.

© The Chemical Society of Japan

光レドックス触媒によって生成するアリールラジカルの不飽和結合への付加反応

(福井大院工) ○上城 考稀・吉見 泰治

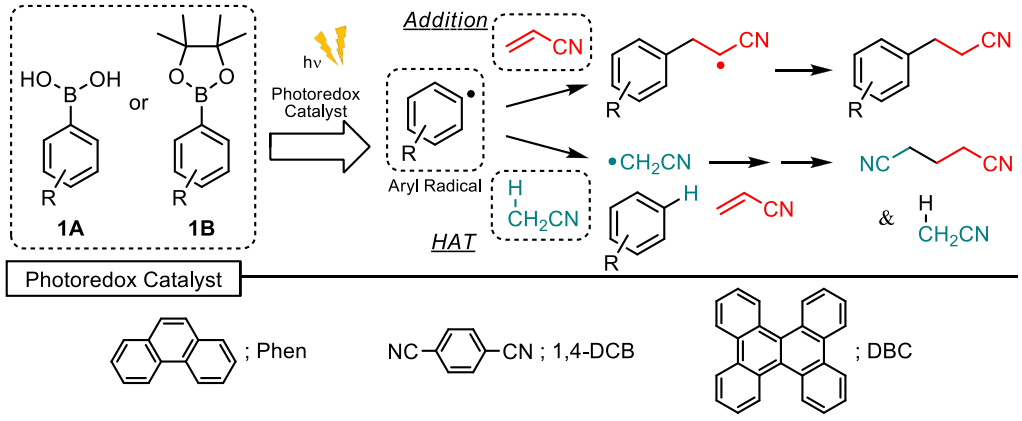
Addition of Aryl Radicals to Unsaturated Bonds in Photoredox Catalysis (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Koki Kamijo, Yasuharu Yoshimi

Recently, we reported the generation of aryl radicals and addition to alkene from arylboronic acids and arylboronic acid pinacol esters in photoredox catalysis with UV or visible light irradiation. In this presentation, I will report the addition of generated aryl radicals to various unsaturated compounds and attempted to improve reaction conditions for enhancing the selectivity of the addition.

Keywords : Aryl Radical; Photoredox Catalysis; Photoinded Deboronation

アリールラジカルは高い反応性を有するため生成が困難とされていたが、当研究室ではアリールボロン酸やアリールボロン酸ピナコールエステルを基質とした光レドックス反応によってアリールラジカルの生成及びアルケンへの付加反応に成功している。[1] 本研究では、生成したアリールラジカルがどのような不飽和化合物に付加できるのかの検討、及び付加反応の選択性を上げるための反応条件の改善を試みた。

このうち不飽和化合物の検討では、フェニルボロン酸 **1A** を使用するときは高圧水銀灯 (313 nm) とフェナントレン (Phen)、1,4-ジシアノベンゼン (1,4-DCB) を、フェニルボロン酸ピナコールエステル **1B** を使用する時は青色 LED (405 nm) とジベンゾ[*g*,*p*]クリセン (DBC)、1,4-DCB を光レドックス触媒として使用した。



1) M. Yamawaki, R. Hashimoto, Y. Kawabata, M. Ichihashi, Y. Nachi, R. Inari, C. Sakamoto, T. Morita, Y. Yoshimi, *Eur. J. Org. Chem*. **2022**, e202201225.

© The Chemical Society of Japan

エポキシドの光駆動カルボキシル化によるβ−ヒドロキシ酸の合成

（岡山大院自然）前田千尋・○田中梨央・久米本 蓮・高石和人・依馬 正

Synthesis of β-Hydroxy Acids via the Light-Driven Carboxylation of Epoxides with CO_2

(*Graduate School of Environment, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*)
Chihiro Maeda, ○Rio Tanaka, Ren Kumemoto, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

Recently, the catalytic carboxylation with CO_2 has emerged as an efficient way to afford carboxylic acids. Because of the high stability of CO_2, however, high temperature and pressure conditions and the use of the stoichiometric amount of metal reductants were often required to afford carboxylic acids. On the other hand, light-driven carboxylation allows CO_2 fixations under mild reaction conditions.

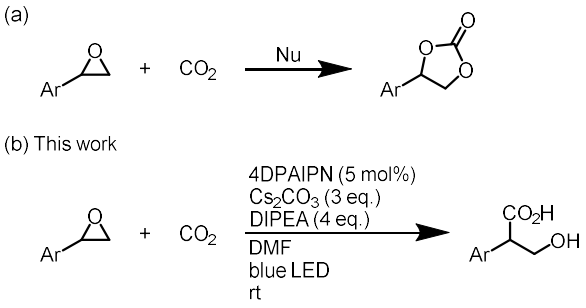
Many catalytic reactions have been reported to give cyclic carbonates and polycarbonates from epoxides and CO_2 and are generally initiated by the ring-opening of the epoxide by a nucleophile. On the other hand, we herein performed a photocatalytic synthesis of β-hydroxy acids via the light-driven ring-opening carboxylation of epoxides with CO_2.

The reaction of 2-naphthyloxirane with CO_2 in the presence of 4DPAIPN, DIPEA, and Cs_2CO_3 in DMF under LED irradiation afforded the corresponding β-hydroxy acids in 61% yield. This reaction condition was also applicable to phenyloxiranes and oxetanes with electron-withdrawing groups, and various β-hydroxy acids and γ-hydroxy acids were obtained.

Keywords : Carbon Dioxide; Epoxide; Light-Driven Carboxylation; Photocatalyst; Single Electron Transfer

近年、二酸化炭素を炭素源とした触媒的カルボキシル化反応が注目されている。しかし、二酸化炭素の安定性により、高温・高圧条件や化学量論量の金属還元剤の添加がしばしば必要であった。一方で光駆動カルボキシル化反応は、光励起により生じた活性種を利用することで、温和な条件下での二酸化炭素固定化が可能である。

エポキシドと二酸化炭素から環状カーボネートやポリカーボネートを与える触媒反応は多く報告されており、一般的に求核剤によるエポキシドの開環により開始される (Scheme 1a)。一方本研究では、光触媒サイクルによって生じた一電子移動還元によってエポキシドを開環し、二酸化炭素を反応させることで、β-ヒドロキシ酸を得ることを考えた (Scheme 1b)。



Scheme 1

まず 2-ナフチルオキシランを基質として用いて条件検討を行った結果、LED 照射下、DMF 中、4DPAIPN、DIPEA、Cs_2CO_3 存在下で二酸化炭素と反応させたところ、対応するβ-ヒドロキシ酸を 61% で得た。本反応は電子求引性基をもつフェニルオキシランやオキセタンにも適用でき、種々のβ-ヒドロキシ酸及び γ-ヒドロキシ酸を得ることに成功した。

© The Chemical Society of Japan

スチレンの光触媒による二量化およびトリフルオロメチル化反応

（山口大院）○井西 司、西形 孝司
Photocatalytic dimerization and trifluoromethylation of styrene
○Tukasa Inishi, Takashi Nishikata

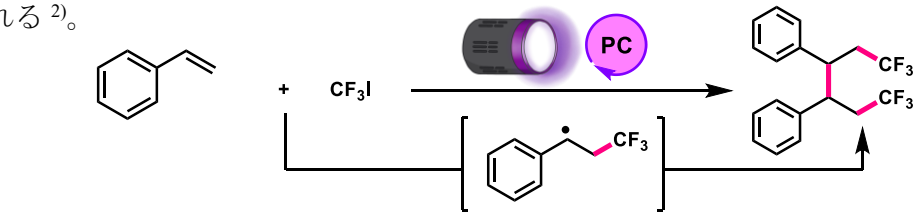
The introduction of trifluoromethyl groups into a molecule can change its metabolic stability, lipid solubility, and basicity in vivo. Therefore, the development of methods to introduce trifluoromethyl groups is an important research theme in the development of pharmaceuticals and agrochemicals. CF_3I is an inexpensive CF_3 source, but being a gas, it is difficult to handle and therefore requires the use of expensive reactants such as Togni reagents.

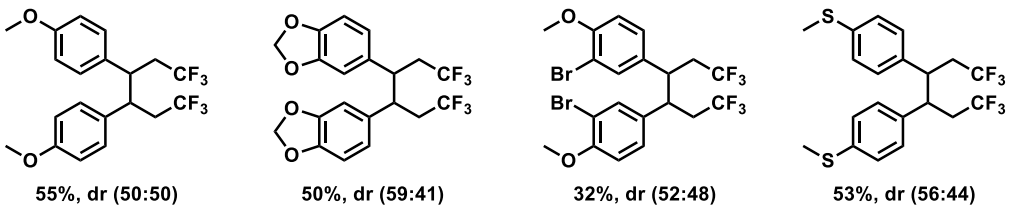
In the present study, using CF_3I solution, the corresponding 1,4-CF_3ylated products were successfully obtained via radical trifluoromethylation/dimerization reactions with styrene in the presence of photocatalysts; there are few reactions that allow multiple introduction of CF_3 groups in a single reaction, and various double trifluoromethylations were realized in this study. The obtained compound is a non-steroidal estrogen and is expected to have pharmaceutical applications.

Keywords : Trifluoromethylation; Photocatalyst;; Dimerization

分子に対してトリフルオロメチル基を導入することで生体内での代謝安定性や脂溶性・塩基性を変化させることができる。そのためトリフルオロメチル基の導入法の開発は医薬品や農薬の開発において重要な研究テーマである。CF_3I は安価な CF_3 化試薬であるが、ガスであるため扱いが難しい。そのため、CF_3 化反応では、Togni 試薬など高価な反応剤を代替として使う必要がある [1]。

本研究では、CF_3I 溶液を用いると、光触媒存在下スチレンとのラジカル的 CF_3 化/二量化反応を経て、対応する 1,4-CF_3 化生成物を得ることに成功した。CF_3 基を一度の反応で複数導入できる反応はほとんどなく、本研究により様々な二重 CF_3 化が実現した。得られた化合物は非ステロイド性エストロゲンであり医薬品への応用が期待される [2]。





1) Eisenberger, P.; Gischig, S.; Togni, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2579
2) Chung, K. R.; Kun, C.; Louis, A. L.; Kenneth S. K. *B. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 133-138

© The Chemical Society of Japan

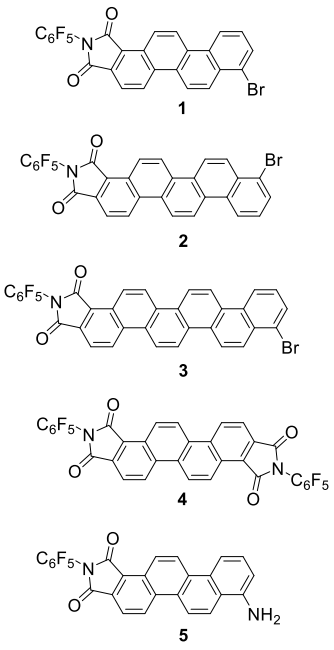
分子長軸方向に官能基化した新規フェナセン誘導体の合成および蛍光特性

(岡山大院環境生命自然科学 [1]・群馬大院理工 [2]・九州大先導研 [3]・岡山大学術研究院 [4]) ○野勢 勁斗 [1]・山路 稔 [2]・谷 文都 [3]・五島 健太 [3]・岡本 秀毅 [4]
Synthesis and fluorescence properties of functionalized [n]phenacene derivatives ([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University,* [3]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,* [4]*Faculty of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Keito Nose,[1] Minoru Yamaji,[2] Fumito Tani,[3] Kenta Goto,[3] Hideki Okamoto[4]

Phenacenes have zig-zag benzene ring array which has been recognized as one-dimensional armchair-edge graphene ribbon. Absorption and fluorescence spectra of phenacenes are little affected by increase of the number of fused benzene rings in the molecule, and fluorescence efficiency of phenacenes is low. Thus, development of a functional fluorescent molecule utilizing phenacene cores has rarely been conducted. In this work, phenacene derivatives modified with functionalities, such as imide, bromo, and amino groups **1**–**5**, were synthesized to construct novel phenacene-based functional fluorophores. The fluorescence spectra of the phenacene derivatives showed appresiable positive solvatofluorochromism due to their intramolecular charge transfer nature in the excited state. Details of fluoresccence properties of compounds **1**–**5** will be discussed.

Keywords : Phenacene; Solvatofluorochromism; Intramolecular charge transfer

フェナセンはグラフェンのアームチェアエッジを一次元的に切り出した分子構造を持つ．フェナセン系列においては，縮環するベンゼン環数の増加に伴う蛍光スペクトルの波長変化は小さく，蛍光効率も低い[1]．そのためフェナセンを用いる機能性蛍光分子の構築はほとんどなされてこなかった[2]．今回，フェナセンのπ電子系を基盤とした新規機能性蛍光分子の構築を目的として，イミドなどの官能基で修飾したフェナセン誘導体 **1**–**5** を合成し，光物性および電子特性を調査した．化合物 **1**–**4** の蛍光スペクトルは溶媒の極性が大きくなるにつれて顕著に長波長シフトした．アミノ置換体 **5** はトルエン中で 618 nm に発光極大を持ち，近赤外領域付近まで発光端が広がる蛍光を示したが，クロロホルムやアセトニトリル中でその蛍光は完全に消光した．本発表では，フェナセン誘導体 **1**–**5** の蛍光特性の詳細について報告する．



[1] H. Okamoto *et. al.*, *Res. Chem. Intermed.*, **2013**, *39*, 147.
[2] K. Nose *et. al.*, *RSC Adv.*, **2023**, *13*, 4096.

© The Chemical Society of Japan

分子末端にフッ素原子を導入した[5]および[6]フェナセンの合成と電子スペクトル

（岡山大院環境生命自然科学 [1]・群馬大院理工 [2]・九州大先導研 [3]・岡山大学術研究院 [4]）○石井 祐貴 [1]・山路 稔 [2]・谷 文都 [3]・五島 健太 [3]・岡本秀毅 [1,4]
Synthesis and spectral properties of phenacenes fluorinated at the edges of the molecule ([1]*Graduate School of Environment, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*, [3]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, [4]*Faculty of Environment, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Yuuki Ishii,[1] Minoru Yamaji,[2] Fumito Tani,[3] Kenta Goto,[3] Hideki Okamoto[1,4]

It has been noted that structural and electronic features of polycyclic aromatic hydrocarbons are modified by fluorination on the aromatic cores. In this work, influence of fluorine atoms on electronic properties of phenacenes have been investigated. Thus, octafluorofulminene (**F8FUL**) and octafluoropicene (**F8PIC**) were synthesized and their electronic spectra were measured. Fluorescence spectrum of **F8FUL** in solution showed clear vibrational structures (Fig. 1a) and red shifted by 5 nm compared to that of the parent compound **FUL**. In contrast, in the solid state, **F8FUL** showed broad and red shifted fluorescence band in a 400-650 nm region (Fig. 1b) suggesting that the solid state structural and electronic features were affected by the fluorination.
Keywords : phenacene, PAH, fluorine

フッ素原子が多環芳香族化合物の電子特性や結晶構造に影響をおよぼすことが報告されてきた．本研究では，フッ素原子がフェナセンの電子スペクトルにおよぼす影響を明らかにすることを目的として，フェナセン骨格にフッ素原子を導入したフッ素化フルミネン（**F8FUL**）およびピセン（**F8PIC**）を合成し電子スペクトルを観測した．溶液中では **F8FUL** の蛍光スペクトルは振動構造を維持し，母体[6]フェナセンと比較して 5 nm 長波長へシフトした (Fig. 1a)．固体中においては **F8FUL** の蛍光スペクトルは母体化合物に比べて顕著にブロード化した (Fig. 1b)．このことから，フッ素置換によって電子特性と固体構造が影響を受けることが示唆される．フッ素化ピセン（**F8PIC**）の電子スペクトル挙動についても報告する．

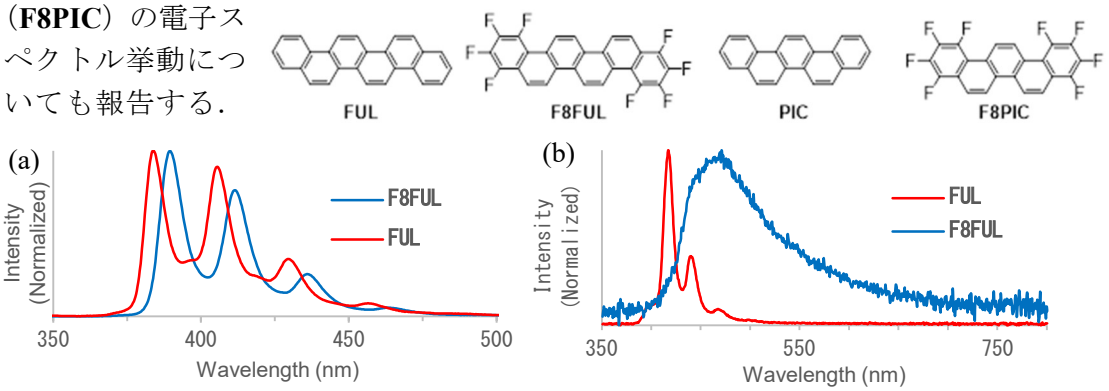


Figure 1. Fluorescence spectra of **FUL** and **F8FUL** in $CHCl_3$ (a) and solid state (b).

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 16:55 E1132(11号館 [3階] 1132)

[E1132-1vn] 13. 有機化学—反応機構・光化学・電気化学

座長：松井 康哲、齊藤 尚平

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1132-1vn-01]
ドナー/アクセプターヘテロ界面における光電荷分離挙動の多段階励起法を用いた分光学的観察

○川上 果歩[1]、秋山 みどり[1]、五月女 光[2]、宮坂 博[2]、今堀 博[1,3,4] (1. 京大院工、2. 阪大院基礎工、3. 京大アイセムス、4. 京大アイラス)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1132-1vn-02]
パラレル配向アセンダイマーにおける五重項励起子のスピン選択的生成と室温量子コヒーレンス

○石井 航[1]、婦木 正明[3]、Eman Ali[4]、Samara Medina[4]、俊輔 佐藤[5]、Bhavesh Barmar[1]、山内 朗生[1]、Catherine Helenna[1]、宇治 雅記[1]、小堀 康博[3]、Jenny Clark[4]、渡辺 豪[5]、楊井 伸浩[1,2] (1. 九州大学、2. JST CREST、3. 神戸大学、4. シェフィールド大学、5. 北里大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1132-1vn-03]
両サイドにコラニュレン骨格を有するジアリールエテン誘導体の合成とそのフォトクロミック特性

○今井 隆太[1]、藤谷 智樹[1]、山田 美穂子[1]、河合 壯[1] (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1132-1vn-04]
ノルボルニル縮合した対称キラルピレン誘導体のキロプティカル特性

○野中 敬介[1] (1. 大阪大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1132-1vn-05]
キラルシッフ塩基配位子を有する円偏光発光性亜鉛錯体の合成

○佐竹 未有[1]、水書 百望[1]、雨宮 奈々香[1]、北原 真穂[2]、今井 喜胤[2]、池下 雅広[1]、津野 孝[1]、鈴木 聖香[2] (1. 日本大学、2. 近畿大学大学院総合理工研究科)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1132-1vn-06]
ナフタレンをベースとした新規縮環系π電子共役化合物の種々の溶媒中における分子内電荷移動に基づく発光特性

○真鍋 結衣[1]、高島 弘[1]、山崎 祥子[2] (1. 奈良女子大学、2. 奈良教育大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ドナー/アクセプターヘテロ界面における光電荷分離挙動の多段階励起法を用いた分光学的観察

(京大院工[1]・阪大院基礎工[2]・京大アイセムス[3]・京大アイラス[4]) ○川上 果歩[1]・秋山 みどり[1]・五月女 光[2]・宮坂 博[2]・今堀 博[1,3,4]

Spectroscopic Observation of Photoinduced Charge Separation at the Heterointerface of Donor and Acceptor Molecules Using Multiple Excitation Methods ([1]*Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.*, [2]*Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.*, [3]*WPI-iCeMS, Kyoto Univ.*, [4]*ILAS, Kyoto Univ.*) ○Kaho Kawakami[1], Midori Akiyama[1], Hikaru Sotome[2], Hiroshi Miyasaka[2], Hiroshi Imahori[1,3,4]

In organic photovoltaics (OPV), power generation occurs via the multi-step processes, which makes difficult to clearly monitor the charge separation process in these processes at the molecular level in a heterogeneously structured donor/acceptor (D/A) mixed film. The present study aims to demonstrate that transient absorption measurements using multi-step excitation are effective in monitoring the dynamics of charge separation in D-A linked system. In the conference, we will discuss the result on the elucidation of the photoinduced charge separation process at the complex D/A interface.

Keywords: Transient Absorption Spectroscopy, Photoinduced Charge Separation

有機薄膜太陽電池 (Organic Photovoltaic: OPV) では D/A（ドナー/アクセプター）混合膜中で、多段階過程を経て光電変換が起こっている。不均一な構造の混合膜中では分子レベルで電荷分離過程を追跡することは一般には困難であり、詳細な挙動は不明な点が多い。本研究は D/A 界面における光電荷分離過程の解明を目指し、多段階励起を用いた過渡吸収測定法が時間発展的な電荷分離挙動の観察に有効であることを D-A 連結系で実証する。従来の一段階励起による過渡吸収測定では、生成したラジカルイオン対とイオン対が解離したフリーイオンの吸収が同じであるため、溶液中または混合膜中で時間発展と共に解離していく D・A 間の距離を実験的に決めることができない。これに対して多段階励起を用いた場合、たとえば、1 回目の D の励起で $^1D^*$ から A へ電子移動が起こる。さらに生成した電荷分離状態 $D^{+\bullet}A^{-\bullet}$ に対して、2 回目に $A^{-\bullet}$ を励起して $D^{+\bullet}A^{-\bullet *}$ を生成し、$A^{-\bullet *}$ から $D^{+\bullet}$ へと逆電子移動が起こることで DA^* が生成すると予測される。この逆電子移動過程が起こる確率は $D^{+\bullet}A^{-\bullet *}$ 間の距離に依存することから、D・A 間の距離を見積もることができると考えられる。研究の第一段階として、D・A 間の距離が連続的に変化した 3 つの分子(Fig. 1)を対象とし、多段階励起法による D・A 間距離決定の実証を目指した。一段階の過渡吸収測定によって全ての分子において効率的な電子移動が観察され、D・A 間の距離と電子の移動速度に良好な相関が見られた。発表では多段階励起を用いた測定についても報告する。

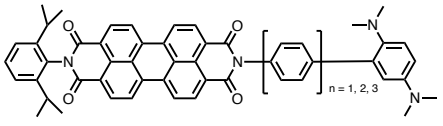


Fig. 1 Structure of the D-A linked molecules.

© The Chemical Society of Japan

パラレル配向アセンダイマーにおける五重項励起子のスピン選択的生成と室温量子コヒーレンス

（九州大学[1]・JST CREST[2]・神戸大学[3]・シェフィールド大学[4]・北里大学[5]）○石井 航[1]・婦木 正明[3]・Eman M Bu Ali[4]・Samara Medina[4]・佐藤 俊輔[5]・Bhavesh Parmar[1]・山内 朗生[1]・Catherine Helenna[1]・宇治 雅記[1]・小堀 康博[3]・Jenny Clark[4]・渡辺 豪[5]・楊井 伸浩[1,2]

Spin-selective Populations and Room-temperature Quantum Coherence of Quintet Multiexcitons in Parallel-oriented Acene Dimers

（[1] Kyushu University, [2]JST-CREST, [3]Kobe University, [4]Sheffield University, [5]Kitasato University）○Wataru Ishii[1], Masaaki Fuki[3], Eman M Bu Ali[4], Samara Medina[4], Shunsuke Sato[5], Bhavesh Parmar[1], Akio Yamauchi[1], Catherine Helenna[1], Masanori Uji[1], Yasuhiro Kobori[3], Jenny Clark[4], Go Watanabe[5], Nobuhiro Yanai[1,2]

In the middle of the second quantum revolution, electron spins in organic molecules have been attracting attentions from a viewpoint of chemical tunability. Especially, excited quintet multiexcitons generated through singlet fission (SF) would be more promising qubit candidates for complicated quantum manipulations than doublets or triplets. Recently, it has been theoretically clarified that the quintet spin polarization depends on chromophore orientations.[1] The control of chromophore orientations to parallel would leads to the generation of pure quintet states for quantum manipulations. To achieve this goal, we synthesized a parallel-oriented pentacene dimer and evaluated the spin property by electron spin resonance spectroscopy.

Keywords : Singlet Fission; Quintet Multiexciton; Parallel-oriented Acene Dimer; Quantum Information Science; Quantum Coherence

近年の量子技術の著しい発展に伴い、合成化学的に設計可能な分子中の電子スピンを利用した量子ビットへの注目が高まっている。なかでも一重項励起子分裂 (Singlet Fission; SF) によって生成する五重項性の相関三重項対 (クインテット) は 4 つの電子が量子的にもつれた状態であることから、複雑な量子操作を行うための新規量子ビットとして期待されている。量子操作を行うためには純粋な量子状態を生成することが必要である。近年、2 つの色素分子間の配向をパラレルに制御することでクインテットのスピン選択的なポピュレーションが起こることが理論的に明らかになった。[1] この現象を実験的に証明するために、ペンタセンがパラレルに配向した共有結合ダイマーを合成し、ESR 測定によって評価を行った。単結晶構造からダイマー内のペンタセンは完全にパラレルに配向していること、さらに MD シミュレーションからそのパラレル構造が溶液中においても維持されることが明らかになった。また、過渡吸収測定から 1 ps 以下の超高速の分子内 SF を確認した。過渡 ESR 測定からクインテットのスピン選択的生成を明らかにし、パルス ESR 測定から室温においてもクインテットの量子コヒーレンスが確認され、室温駆動型量子ビットとしての可能性が示唆された。

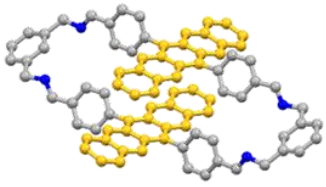


Fig. 1 Single crystal structure of pentacene dimer.

1) Joel. D. Eaves et al., *Sci. Rep.* **2020**, 10, 18480.

© The Chemical Society of Japan

両サイドにコラニュレン骨格を有するジアリールエテン誘導体の合成とそのフォトクロミック特性

（奈良先端大物質[1]）○今井 隆太[1]・藤谷 智樹[1]・山田 美穂子[1]・河合 壯[1]

Synthesis of a diarylethene derivative having corannulenes as the side aryl units and its photochromism

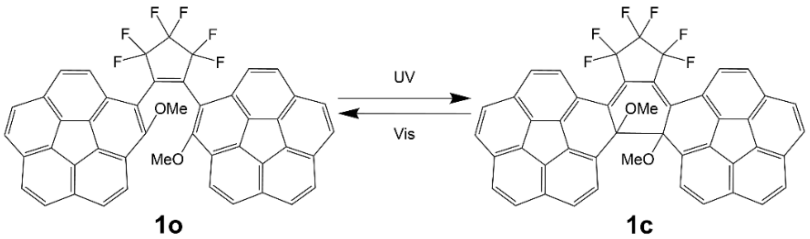
([1]*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○Ryuta Imai,[1] Tomoki Fujitani,[1] Mihoko Yamada,[1] Tsuyoshi Kawai[1]

Diarylethens are well-known photochromic compounds for their thermal stability and high durability. Corannulene is a curved aromatic compound with 20π-electrons, which exhibits characteristic properties different from typical planar aromatic compounds such as bowl-to-bowl inversion. We have recently reported 1,2,7,8-tetrakis(2-methyl-5-phenylthiophene-3-yl)corannulene, which showed high photocyclization quantum yield due to the curved skeleton of corannulene.[1] In this study, we designed and synthesized a diarylethene derivative having corannulenes as the side aryl units in order to reveal the effect of the curved skeleton on photochromic behavior.

Keywords : Diarylethene; Corannulene; Photochromism; Thermal stability; Aromaticity

ジアリールエテンは熱安定性と繰り返し耐久性が高いフォトクロミック化合物として知られている。コラニュレンは湾曲構造を持つ芳香族化合物で 20π 電子を有し、反転挙動を示すなど一般的な平面芳香族化合物とは異なる性質を示す。我々は最近、中央のアリール部位にコラニュレンを導入したターアリーレン誘導体が光閉環量子収率~1 の高い光反応性を示すことを報告した[1)]。本研究では、両サイドにコラニュレンを導入したジアリールエテン誘導体を合成し、そのフォトクロミック特性を評価することで、コラニュレンの湾曲構造が光反応性に与える影響を解明することを目指した。

ジアリールエテン誘導体 **1o** を合成し、^{1}H および ^{19}F NMR と EI-HRMS により同定した。化合物 **1o** はクロロホルム溶液中における UV 照射により可視域に閉環体 **1c** に帰属される吸収バンドが現れ、新たな NMR ピークが現れた。その後、可視光を照射すると元の状態に戻ったことから、**1o** はフォトクロミズムを示すことがわかった。光閉環量子収率 0.32、光開環量子収率 0.28 は両方向の光反応性が高いことを示した。また、**1c** は高い熱安定性を示した。



1o **1c**

1) M. Yamada, *et al*., *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202201286.

© The Chemical Society of Japan

ノルボルニル縮合した対称キラルピレン誘導体のキロプティカル特性

（阪大工）○野中敬介・重光孟・森直・木田敏之
Chiroptical Properties of Norbornyl Fused Symmetric Chiral Pyrene Derivatives (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Keisuke Nonaka, Hajime Shigemitsu, Tadashi Mori, Toshiyuki Kida

In this study, we prepared chiral pyrene derivative symmetrically fused with norbornenes. As expected, the molecule exhibited monomeric emission at low concentration, while excimer emission was observed at higher concentration with a good g_{lum} value. We also report the optical and chiroptical properties of the derivative in detail.
Keywords : Excimer Formation, Circularly Polarized Luminescence, Circular Dichroism, Dissymmetry Factor

本研究では、ノルボルネンを縮合置換したキラルな対称ピレン誘導体を合成し、円偏光発光 (CPL) 特性を検討した。本誘導体 (**1** 及び *ent*-**1**) は、8 か所に不斉炭素を有する鏡像異性体 (Figure 1a) である。メチルシクロヘキサン中での蛍光スペクトル測定では、低濃度において良好なモノマー発光を示したが、その発光域における CPL の非対称性因子は検出限界以下 ($|g_{lum}| < 10^{-4}$)であった。高濃度ではエキシマー形成により長波長側にブロードな発光 (510 nm) を示し (Figure 1b)、比較的高い非対称性因子 ($|g_{lum}| = 1.7 \times 10^{-2}$) を有する CPL を示すことが明らかとなった。発表では、これらの光学およびキロプティカル特性の詳細について報告する。

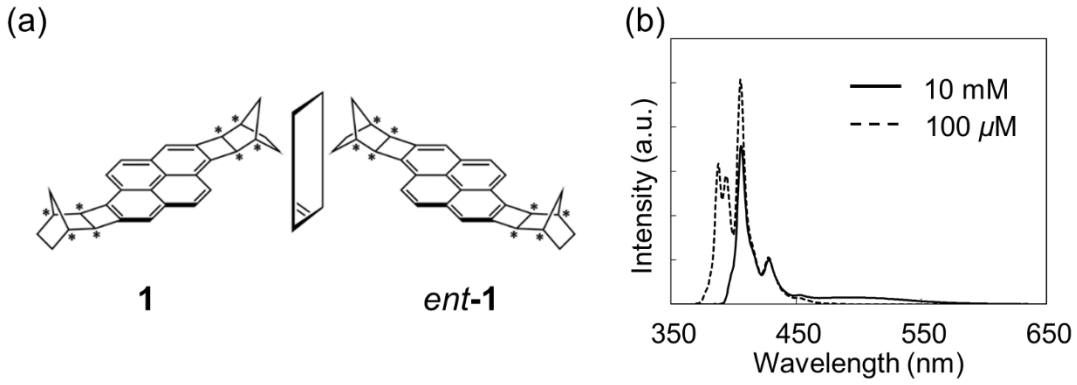


Figure 1. (a) Chemical structures and (b) fluorescence spectra of norbornyl fused pyrene derivative.

© The Chemical Society of Japan

キラルシッフ塩基配位子を有する円偏光発光性亜鉛錯体の合成

(日大生産工[1]・近大院総理工[2])○佐竹 未有[1]・水書 百望[1]・雨宮 奈々香[1]・鈴木 聖香[2]・北原 真穂[2]・今井 喜胤[2]・池下 雅広[1]・津野 孝[1]

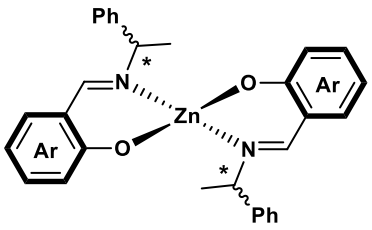
Synthesis of circularly polarized luminescent zinc complexes with chiral Schiff-base ligands

([1]*College of Industrial Technology, Nihon University,*[2]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Miyu Satake,[1] Momo Mizugaki,[1] Nanaka Amemiya,[1] Seika Suzuki,[2] Maho Kitahara,[2] Yoshitane Imai,[2] Masahiro Ikeshita,[1] Takashi Tsuno,[1]

In this study, we synthesized chiral Schiff-base Zn(II) complexes **1**–**4** and examined their circularly polarized luminescence (CPL) properties. These complexes exhibited blue to yellow fluorescence depending on π-conjugation of the ligands. CPL spectra of **1**–**4** were recorded in CH_2Cl_2 and in the KBr-dispersed pellet state.

Keywords : Zinc complex ; Circularly Polarized Luminescence ; Circular Dichroism ; Chiral

外部環境や外部刺激によって円偏光発光 (CPL)特性を切り替えできる分子の開発はセキュリティー材料やセンサー材料への応用に期待され、その研究が精力的に行われている。[1]我々の研究グループではキラルなシッフ塩基配位子を有する Zn(II)錯体の合成を行い、外部環境によって同一エナンチオマーにおいて溶液状態では正の CPL、KBr 分散ペレット状態では負の CPL の発現を達成している。[2]本研究では、上述した Zn(II)錯体のさらなる色調制御性の拡張と、分子の凝集に基づく CPL 特性の変化を目的とし、π 共役系が異なる配位子を用いて Zn(II)錯体の合成を行った。



錯体 **1**–**4** は CH_2Cl_2 溶液状態において、紫外線照射下で配位子の π 共役系に依存して青から黄色の発光を観測した（図 1）。また、同条件下での CPL スペクトルを測定したところ、いずれの錯体においても (*S*,*S*)-体は正の CPL シグナル、(*R*,*R*)-体は負の CPL シグナルを示し、それぞれのスペクトルがミラーイメージとなっていることを確認した。興味深いことに、**4** の結晶をすりつぶして KBr に分散させたペレット状態において CPL スペクトルを測定したところ、CH_2Cl_2 溶液状態とは反転したシグナルが得られた。これは、ピレン配位子の分子間エキシマー形成によるものと予想される。

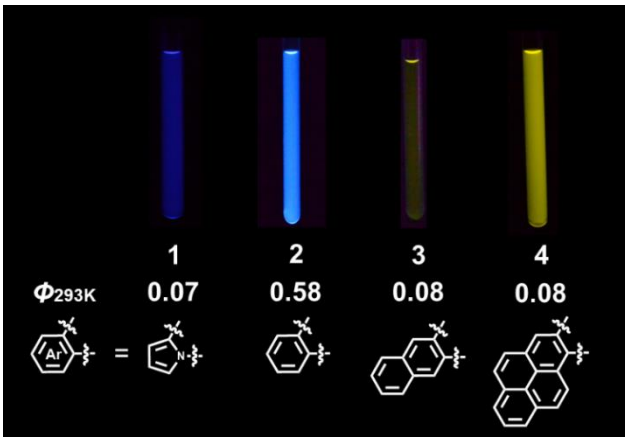


図 **1**. 錯体 **1**–**4** の CH_2Cl_2 溶液状態における紫外線照射下での発光挙動

1) Y. Imai, *Chem. Lett.,* **2021**, *50*, 1131.
2) M. Ikeshita, *et al. Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7503.

© The Chemical Society of Japan

ナフタレンをベースとした新規縮環系 π 電子共役化合物の種々の溶媒中における分子内電荷移動に基づく発光特性

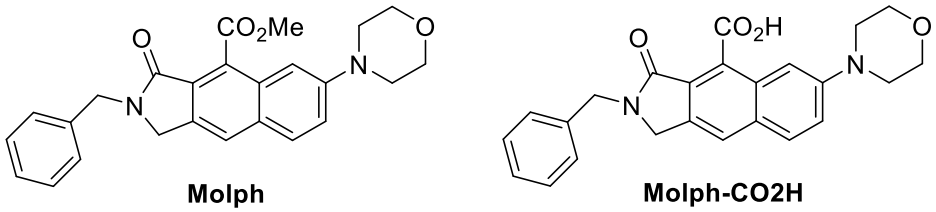
（奈良女子大理[1]・奈良教育大[2]）○真鍋 結衣[1]・高島 弘[1]・山崎 祥子[2]

Optical Properties Based on Intramolecular Charge Transfer of Novel Naphthalene-based π-Electron Conjugated Compounds in Various Solvents ([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Nara Women's University*, [2]*Nara University of Education*) ○Yui Manabe,[1] Hiroshi Takashima,[1] Shoko Yamazaki[2]

Solvatochromic molecules change the color or emission color of their solutions depending on the polarity of the solvent. The change in optical properties makes it possible to monitor the state of the system, which has potential applications as a chemical sensor, a fluorescent probe, and so on. In this study, we investigated the optical properties based on Intramolecular Charge Transfer (ICT) of various novel naphthalene-based fused-ring π-electron conjugated compounds with electron-donating amino groups and electron-withdrawing carbonyl groups (**Chart 1**). The electronic absorption and fluorescence spectra, fluorescence lifetimes, and absolute quantum yields of them in various solvents were measured. As a result, it was found that they exhibit different solvatochromic properties depending on the type of substituent and its position. We also studied their mechanisms from DFT and TD-DFT calculations.
Keywords : Solvatochromism; Intramolecular Charge Transfer; Optical Properties; Fluorescence; Polarity

溶媒の種類（極性）によって、その溶液の色や発光色を変化させるソルバトクロミズム分子は、周囲の環境によって発光特性が変わることから、系の状態を把握することが可能であり、化学センサーや蛍光プローブなどとしての応用が期待される。本研究では、電子供与性のアミノ基や電子求引性のカルボニル基などを導入した、ナフタレンをベースとしたさまざまな新規縮環系 π 電子共役化合物（**Chart 1**）について、その分子内電荷移動（ICT）に基づく発光特性を調べた。各種溶媒中における電子吸収・蛍光スペクトル、蛍光寿命および絶対量子収率を測定した結果、置換基の種類やその位置によって異なるソルバトクロミズム物性を示すことが分かった。また、それらの機構について、理論化学計算（DFT および TD-DFT 計算）からの検討を行った。

Chart 1. Examples of Sample Compound Structures



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A 講演］ | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-1am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：宇梶 裕、増田 涼介

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1133-1am-01]
ヒドラゾノエステルからのワンポット挿入反応と複素環合成への展開
鹿沼 朋生[1]、○磯野 伶[1]、安井 英子[1] (1. 工学院大先進工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1133-1am-02]
トリアゾール誘導体を有する新規短波長蛍光試薬の開発及び免疫組織化学染色への応用
○小嶋 愛音[1]、磯部 信一郎[1]、回 岩[1]、水城 圭司[2] (1. 九産大院工、2. 崇城大工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1133-1am-03]
長波長領域に蛍光を示すオキサジアゾール誘導体の合成及びその応用について
○中山 栞[1]、礒部 信一郎[1]、回 岩[1]、水城 圭司[2] (1. 九産大院工、2. 崇城大工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1133-1am-04]
フェロセン化クロロフィル誘導体の合成と物性
民秋 均[1]、○丸山 莉子[1]、松川 裕太[1] (1. 立命館大学)

9:40 ~ 9:50
休憩

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1133-1am-05]
含窒素複素環スルホニルクロリドの簡便合成法の開発とN-ヒドロキシスルホンアミド合成への応用
○水野 賢汰[1]、吉松 三博[1] (1. 岐阜大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1133-1am-06]
1,3,5-三置換ピリジニウムneodesmosineのChichibabinピリジニウム合成
○大石 果歩[1]、臼杵 豊展[1] (1. 上智大理工)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1133-1am-07]
2,5-ビスチエニルピロールを基盤としたオリゴ複素環の合成と物性

© 2024 公益社団法人日本化学会

○鈴木 啓友[1]、藤原 隆司[2]、石丸 雄大[1] (1. 埼玉大学、2. 埼玉大科学分析支援センター)

日本語
10:20 ~ 10:30
[E1133-1am-08]
位置選択的に^{15}Nラベル化されたテトラピロール発色団の全合成研究
○荒谷 英寿[1]、土田 竜也[1]、添田 貴宏[1]、広瀬 侑[2]、三島 正規[3]、宇梶 裕[1] (1. 金沢大学、2. 豊橋技術科学大学、3. 東京薬科大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1133-1am-09]
光誘起電子移動を利用したビスシリルイミンと2-トリフルオロメチルアルケン類との分子間カップリングによる2-フルオロピロール類の合成
○奥澤 歩夢[1]、茶谷 実里[1]、大瀧 静乃[1]、増田 涼介[1]、草間 博之[1] (1. 学習院大)

10:40 ~ 10:50
休憩

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1133-1am-10]
2つの架橋鎖を有する光学活性な[10][10]パラピリジノファンの合成とその性質
○菅原 翼[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早大先進理工)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1133-1am-11]
カチオン性アザアリール基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性
民秋 均[1]、○甲原 丈[1]、小笠原 伸[1] (1. 立命館大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[E1133-1am-12]
ピリジンスルホニル配向基を用いたアルカンの官能基化に関する研究
○中山 碧[1]、高坂 奈実[1]、吉松 三博[1] (1. 岐阜大学)

日本語
11:20 ~ 11:30
[E1133-1am-13]
電解合成手法を用いたアリーリデンフルオレン二量体のスピロ環化反応によるインデノインデン中心骨格を有するジスピロ環の構築
○横山 魁星[1]、寺田 眞浩[1]、金 鉄男[1] (1. 東北大学)

日本語
11:30 ~ 11:40
[E1133-1am-14]
s-テトラジン誘導体の合成と電子的性質
○萩原 亮太[1]、小塩 明[1]、伊藤 彰浩[1] (1. 三重大学)

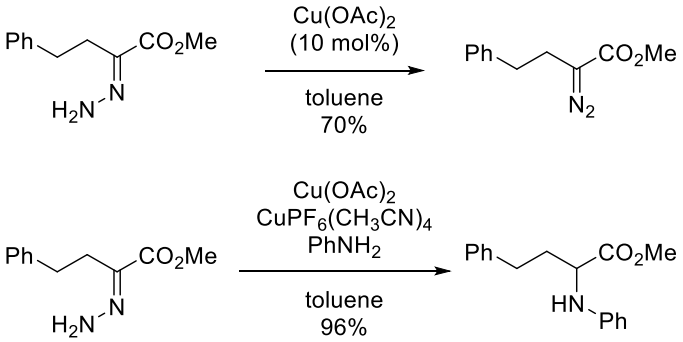
© 2024 公益社団法人日本化学会

ヒドラゾノエステルからのワンポット挿入反応と複素環合成への展開

（工学院大先進工）鹿沼 朋生・○磯野 伶・安井英子
Highly effective N-H insertion from α–hydrazonoesters and its application to synthesize heterocyclic compounds (*Kogakuin University*) Tomoki Kanuma, ○Ryo Isono, Eiko Yasui

We have established a method for the synthesis of α-diazoesters from α-hydrazonoesters using $Cu(OAc)_2$ in CH_3CN. [1] We have further developed this method and found that when $Cu(OAc)_2$, $CuPF_6(CH_3CN)_4$ and aniline (or aniline derivatives) were added at a time to α-hydrazonoesters in toluene, the diazotization and insertion reactions proceeded continuously. CH_3CN was the best solvent for the diazotization reaction of α-hydrazonoesters with $Cu(OAc)_2$, but the insertion reaction with $CuPF_6(CH_3CN)_4$ did not proceed in CH_3CN. Therefore, the one pot reaction was performed in toluene. It is considered that the diazotization and insertion reaction proceeded rapidly and in good yields because the generated α-diazoester was quickly used for the insertion reaction. We report our investigation of the scope of application of this sequential reaction and its use in heterocyclic synthesis by using various aniline derivatives.
Keywords : α–hydrazonoester; α–diazoester; one pot reaction

当研究室では、アセトニトリル中で $Cu(OAc)_2$ を用いてα－ヒドラゾノエステルからα－ジアゾエステルを合成する手法を確立している。[1] この方法をさらに発展させて、トルエン中でα－ヒドラゾノエステルに $Cu(OAc)_2$ と共に $CuPF_6(CH_3CN)_4$ とアニリンを共存させると、α－ジアゾ化と挿入反応が連続的に進行することを明らかにした。$Cu(OAc)_2$ を用いたヒドラゾノエステルのジアゾ化反応ではアセトニトリルが最適な溶媒であったが、アセトニトリル中では $CuPF_6(CH_3CN)_4$ を用いた挿入反応が進行しなかった。そのため、連続反応をトルエン中で行ったところ、ジアゾ化のみをトルエン中で行うと収率は 70%であったが、連続反応では生成したα－ジアゾエステルが速やかに挿入反応に利用されるため、短時間で収率よくジアゾ化と挿入反応が進行した。この連続反応の適用範囲を検討し、さまざまなアニリン誘導体を用いることで、複素環合成に利用することを検討したので報告する。



1) Yasui, E.; Ishimine, K. Nitanai, S.; Hatakeyama, N.; Nagumo, S. *Tetrahedron Lett*. **2022**, *74*, 153730.

© The Chemical Society of Japan

新規短波長蛍光試薬の開発及び分子生物分野への応用

（九産大院工[1]・崇城院工[2]）○小嶋愛音[1]・磯部信一郎[1]・回岩[1]・水城圭司[2]
Development of novel short-wavelength fluorescent dyes and their application to molecular biology ([1]*kyusyusangyo University*, [2]*Sojo University*) ○Kojima Aine[1], Shin-Ichiro Isobe[1], Yan Hui[1], Keiji Mizuki[2]

Recently, fluorescent dyes have been widely used in the field of molecular biology. However, many of these fluorescent dyes are imported from abroad, and despite their high cost, they exhibit low physical stability.

It has been found that the fluorescent dyes having azole structure developed has many features, such as high physical stability and large Stokes shift. Therefore, these fluorescent dyes have been investigated for adaptation in the field of molecular biology, such as immunohistochemical staining.

In this study, the oxadiazolopyridine skeleton was induced into the triazolopyridine skeleton, and the synthesis of triazole derivatives that showing fluorescence in the short-wavelength region was considered.

Additionally, the triazole derivative was modified with an active ester group, leading to successful immunohistochemical staining using triazole active ester.

Keywords : triazolopyridine, immunohistochemical staining, active ester, short-wavelength region

近年、蛍光試薬は分子生物分野において、多くの研究に用いられている。しかしながら、これらの蛍光試薬は海外製が多く、高価であるにもかかわらず物理的安定性は低い。

著者らが開発を行っているアゾール類の蛍光試薬は、物理的安定性が高く、ストークスシフトが大きいなど、多くの特長を有している。また、これらの蛍光試薬を用い、免疫組織化学染色など分子生物分野での適応検討をも行っている。

本研究では、オキサジアゾロピリジン骨格をトリアゾロピリジン骨格へと誘導し、短波長領域で蛍光を示すトリアゾール誘導体の合成を検討した。また、トリアゾール誘導体を活性エステル体へと誘導し、免疫組織化学染色への応用を試みた。

本検討により、トリアゾロピリジン骨格へ変換することで、短波長領域(430-500 nm)に蛍光を示す誘導体の合成に成功した。また、トリアゾール活性エステル体を用いた免疫組織化学染色に成功した。

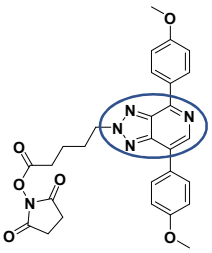


Fig.1 トリアゾロピリジン骨格を有する蛍光試薬

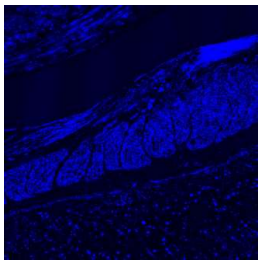


Fig.2 免疫組織化学染色

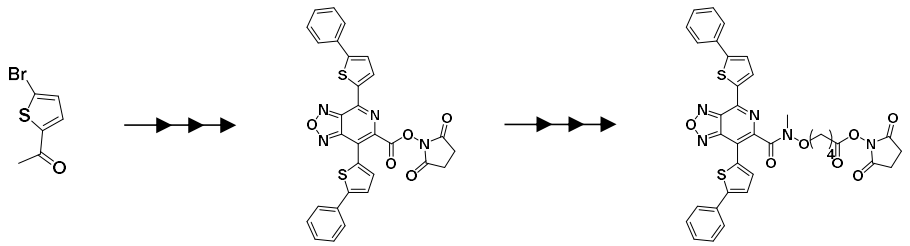
© The Chemical Society of Japan

長波長領域に蛍光を示すオキサジアゾール誘導体とその応用について

（九産大院工[1]・崇城大工[2]）○中山　栞[1]・礒部　信一郎[1]・回　岩[1]・水城　圭司[2]
Oxadiazole derivatives with long-wavelength region fluorescence and it's application.
([1]*Graduate School of Engineering, Kyusyusangyo University*, [2]*Sojyo University*) ○Shiori NAKAYAMA,[1] Shin-ichiro ISOBE,[1] HUI Yan ,[1] Keiji MIZUKI,[2]

Synthesis of oxadiazolopyridine derivatives showing fluorescence in the long-wavelength region were conducted. In addition, these derivatives were induced into active esters, and their application to the field of molecular biology, such as immunohistochemistry, was also studied. However, the water solubility of the fluorescent dyes showing fluorescence in the long wavelength region is insufficient to be adapted to immunohistochemistry, and it is necessary to increase the water solubility. In past studies, the counteranion of the quaternary ammonium cation introduced into the oxadiazolopyridine skeleton has been modified to increase water solubility.In this study, N-methylamide or N-methylamide ether group was introduced between succinimidyl group and 4,7-diaryloxadiazolopyridine ring, giving a compound with high fluorescence intensity and quantum yield. Also, labeling to secondary antibodies and immunohistochemistry using them were examined.
Keywords : oxadiazole derivatives; Immunohistochemical staining; Water solubility; Secondary antibodies; long-wavelength region

オキサジアゾロピリジン骨格を有し、長波長領域に蛍光を示す新規蛍光試薬の合成研究を行った。また、これらの蛍光試薬を用い、免疫組織化学染色をはじめとした、分子生物分野への応用についても検討した。しかしながら、これらの長波長領域に蛍光を示す蛍光試薬は、免疫組織化学染色などへの適応について、その水溶性は不十分で、より水溶性を向上させることが求められている。過去の研究では、オキサジアゾロピリジン骨格へ導入した四級アンモニウムカチオンのカウンターアニオンを変更し、その水溶性の向上を検討してきた。今回、スクシンイミジル基と4,7-ジアリールオキサジアゾロピリジン環との間に N-メチルアミド基もしくはN-メチルアミドエーテル基を導入することで、高い蛍光強度および量子収率を示す事が判明した。また、それを用いた二次抗体への標識および免疫組織化学染色について検討を行った。



Scheme

© The Chemical Society of Japan

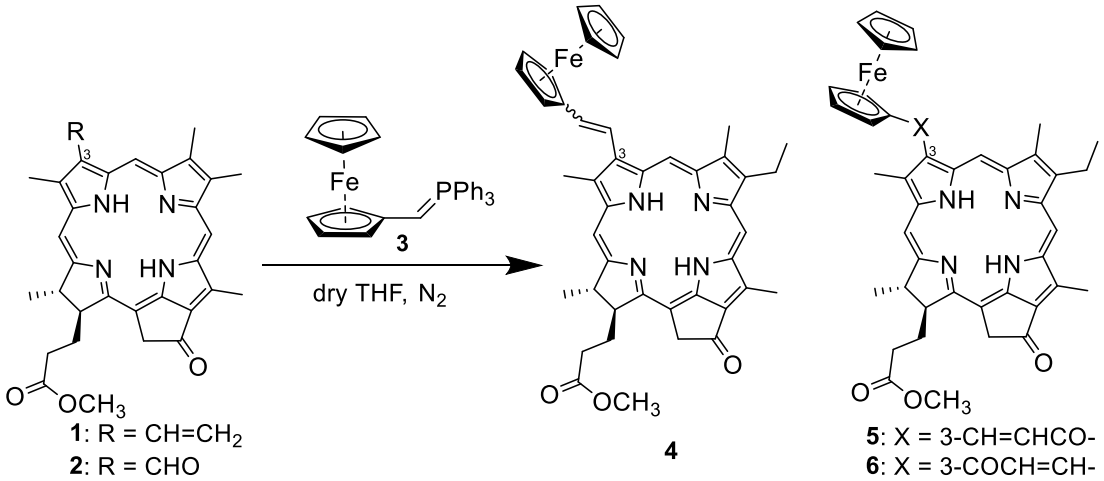
フェロセン化クロロフィル誘導体の合成と物性

（立命館大生命科学）民秋　均・○丸山　莉子・松川　裕太
Synthesis and physical properties of ferrocene–chlorophyll conjugates (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Riko Maruyama, Yuta Matsukawa

The 3-vinyl group of methyl pyropheophorbide-*a* **1** obtained from naturally occurring chlorophyll(Chl)-*a* was converted to a formyl group as in **2**. The synthetic 3-formyl derivative **2** with a Wittig reagent **3** was carried out to obtain Chl derivative **4** bearing a ferrocenyl group at the 3-position connected with a CH=CH linker. In the previous study, Chl derivatives **5**/**6** bearing a ferrocenyl group at the 3-position linked with a CO-CH=CH moiety were synthesized and their photophysical and electrochemical properties in solution were compared with those of the target product **4**.
Keywords : Redox system, Electron transport chain, Wittig reaction, Electrochemistry, Substituent effect

クロロフィル(Chl)分子は、光合成反応中心において光励起電子移動過程を担う。今回Chl-*a* 誘導体の3位のビニル基末端上に酸化還元活性なフェロセニル(Fc)基を導入した化合物**4**を新たに合成し、その電気化学的・分光学的分析を行ったので報告する。

天然産の Chl-*a* を化学修飾することで、メチルピロフェオフォルバイド-*a* (**1**, Scheme 1 の左)をまず合成し、その 3 位ビニル基をホルミル基に変換し(**1**→**2**)、Fc 型の Wittig 試薬 **3** と反応させることで、フェロセン–クロリン連結体の *cis/trans* 異性体混合物 **4** を得た(Scheme 1 の中央)。先行研究において合成した **5** および **6** (Scheme 1 の右) [1]と今回の **4** を比較することで、Fc 基とクロリン環とのリンカーが可視吸収スペクトルや酸化還元挙動に与える影響を評価した。



Scheme 1. Synthesis of ferrocene-chlorophyll conjugates **4**–**6**.

1) H. Tamiaki, Y. Shimizu, Y. Matsukawa, The 103rd CSJ annual meeting (2023) K602-2vn, Chiba.

© The Chemical Society of Japan

含窒素複素環スルホニルクロリドの簡便合成法の開発と *N*-ヒドロキシスルホンアミド合成への応用

（岐阜大教）○水野賢汰・吉松三博

Convenient oxidation reaction of *N*-containing heterocyclic thiols to sulfonyl chlorides

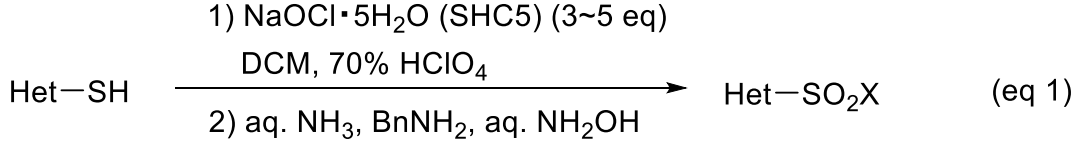
(Department of Chemistry, Faculty of Education, Gifu University) ○ Kenta Mizuno・Mitsuhiro Yoshimatsu

In situ generation of heteroarylsulfonyl chlorides and their reaction with 50% hydroxyamine in water to afford the *N*-hydroxy heteroarylsulfonamides in good to high yields. In this presentation, we will report the results in detail.

Keywords: Sulfonyl chloride; hypochlorous acid; *N*-containing heterocycle

【緒言】含窒素複素環スルホニルクロリドは、医薬品などの重要な生理活性物質の基本構造であるスルホンアミド、スルホニルヒドラジドや *N*-ヒドロキシスルホンアミドへ導く最もよい前駆体[1]である。しかし、含窒素複素環スルホニルクロリドは生成物の不安定性のため、脱スルホニル化や他の分解反応が進行することが知られている。多様な生理活性物質[2]を合成する目的から、収率のよい含窒素複素環スルホニルクロリド類の簡便合成法が求められてきた。今回我々は、含窒素複素環スルホニルクロリド類の調整法の開発と、NO 発生剤としてよく知られる *N*-ヒドロキシヘテロアリールスルホンアミド類の合成を検討した。

【結果】まず我々は、−10〜−20℃下で、70%次亜塩素酸存在下ジクロロメタン溶液にチオール及び NaOCl・$5H_2O$ を加えて反応を行った。スルホニルクロリドを分離・精製することなく、ベンジルアミンやアンモニア水との反応を行い、対応するアミド類を比較的収率よく得た。このことから、目的のスルホニルクロリドが反応系中で発生しているものと判断した。次に我々は、スルホニルクロリドの発生を確認した含窒素複素環チオール類を基質として選び、同様にスルホニルクロリドを調整した後、−20℃下で、ヒドロキシアミン水溶液を加えて反応を行った。複素環としてピリジンを有する化合物は、対応する *N*-ヒドロキシスルホンアミドへ変換できた。この方法を用いた *N*-ヒドロキシスルホンアミド合成の一般性を調べ、その結果を報告する。



Het: *N*-containing heteroaromatics: pyridine, pyrimidine, thiazole, imidazole, indole---

X:Cl, F, Br, NHBn, NH_2, NHOH

(1) M. Kirihara, S. Yamahara, T. Matsumuro, A. Kitajima, Y. Takamura, T. Odagiri, T. Asawa, Y. Sugiyama, Y. Kimura *Synthesis*, **2022**, *54*, 4120-4128; (2) M. Yoshimatsu et al. *Org. Lett*. in press.

© The Chemical Society of Japan

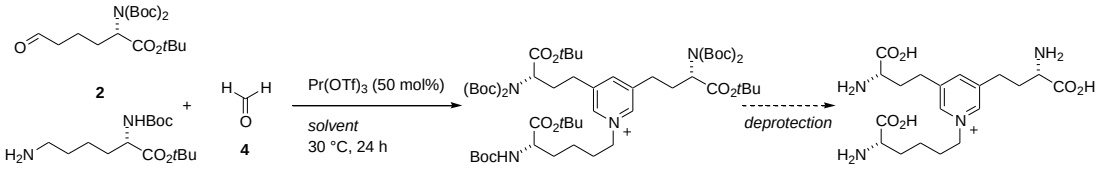
1,3,5-三置換ピリジニウム neodesmosine の Chichibabin ピリジニウム合成

（上智大理工）○大石 果歩・臼杵 豊展
Chichibabin pyridinium synthesis of 1,3,5-trisubstituted pyridinium neodesmosine (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Kaho Oishi, Toyonobu Usuki

Neodesmosine (**1**) is a crosslinking amino acid that was isolated from elastin of bovine ligamentum[1]. It is a trisubstituted pyridinium that has substituents at N1, C3 and C5 positions. The total synthesis has already been achieved in our laboratory by utilizing Negishi cross-coupling reaction as a key reaction starting from dihalopyridine.[2] In this study, synthesis of **1** via biomimetic Chichibabin pyridinium synthesis[3] was targeted starting from protected allysine **2**, protected lysine **3**, and formaldehyde **4**. When the reaction was conducted in H_2O/DMF (2/1) with the ratio of **2** : **3** : **4** = 3.0 : 1.0 : 10.0, the yield was 6%. After investigations on the ratio of the starting materials, the yield was improved to 15% in entry 8. Further condition screening will be conducted to improve the yield.

Keywords : bio-mimetic synthesis, elastin, crosslinking amino acid, Chichibabin pyridinium synthesis, neodesmosine

Neodesmosine (**1**)はウシの靭帯由来のエラスチンからの単離が報告されている架橋アミノ酸の一種[1]であり、1,3,5-三置換ピリジニウムである。当研究室では、ジハロピリジンとヨードアミノ酸の根岸クロスカップリング反応等により、その全合成を達成している[2]。本研究では、生合成模倣合成として、アリシン保護体 **2**、リシン保護体 **3** およびホルムアルデヒド **4** を原料とした Chichibabin ピリジニウム合成[3]による **1** の全合成を目指した。H_2O/DMF (2/1)中、**2** : **3** : **4** = 3.0 : 1.0 : 10.0 で反応を行った際には、収率は 6%にとどまったが、出発物質の等量の検討を行うことで、entry 8 で最高収率である 15%を得た。今後はさらなる収率向上を目指し、触媒量、溶媒、温度および反応時間の条件検討を行う。



entry	**2**/equiv	**4**/equiv	solvent	yield/%	entry	**2**/equiv	**4**/equiv	solvent	yield/%
1[a]	3.0	10.0	H_2O/CH_2Cl_2 (1/6)	2	6	4.5	1.5	H_2O/DMF (2/1)	10
2[a]	3.0	10.0	H_2O/DMF (2/1)	6	7	5.0	1.5	H_2O/DMF (2/1)	8
3	3.0	1.5	H_2O/DMF (2/1)	8	8	4.0	1.0	H_2O/DMF (2/1)	15
4	3.5	1.5	H_2O/DMF (2/1)	10	9	4.0	2.0	H_2O/DMF (2/1)	8
5	4.0	1.5	H_2O/DMF (2/1)	12	10	4.0	1.2	H_2O/DMF (2/1)	9

a) The reaction was conducted at room temperature

1) Nagai, Y. *Conn. Tissue* **1983**, *14*, 112-113. 2) Yanuma, H.; Usuki, T. *Heterocycles* **2013**, *87*, 55-63.
3) Chichibabin, A. E. *J. Zh. Russ. Fiz-Khim. O-vA*. **1905**, *37*, 1229-1253.

© The Chemical Society of Japan

2,5-ビスチエニルピロールを基盤としたオリゴ複素環の合成と物性

(埼玉大院理工[1]・埼玉大科学分析支援センター[2]) ○鈴木 啓友[1]・藤原 隆司[2]・石丸 雄大[1]

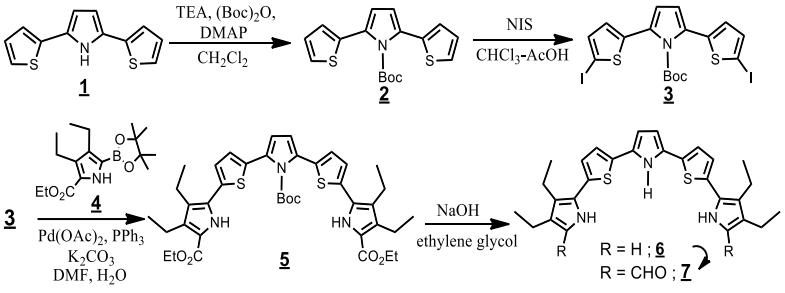
Synthesis and properties of macrocyclic compounds utilizing 2,5-bisthienylpyrrole derivatives

([1]*Faculty of Engineering, Saitama University,* [2]*Reseach and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University*) ○ Hirotomo Suzuki[1], Takashi Fujihara[2], Yoshihiro Ishimaru[1]

Expanded porphyrins with flexible π-conjugated systems have been used to construct various structures. Our synthesis of 2,5-bis-thienylpyrrole revealed an alteration in pyrrole reactivity due to the influence of benzyl and Boc substituents. We also discovered that non-aromatic [2+2] and [3+3] cyclizations could be achieved through McMurry coupling, using compounds **1** and **2**, respectively. This study focused on the synthesis of compound **5**, employing 2,5-bis-thienylpyrrole as a scaffold in a Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction (Scheme 1). We synthesized compound **3** through the iodination of compound **2** using NIS. Subsequently, compound **5** was produced via a Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction between compounds **3** and **4**. Furthermore, compound **6** was derived through decarboxylation, and compound **7**, required for the McMurry coupling reaction, was generated by formylating compound **6**. Initially, we explored the cyclization of compound **6** using the Macdonald method. The details of this cyclization process will be elucidated in the presentation.

Keywords : 2,5-bisthienylpyrrole; cyclic compound; aromaticity

ピロール部位を増やしたり他のヘテロ環で置き換えた環拡張ポルフィリンは大きく柔軟なπ共役系骨格を有しており、様々な構造を取ることができる。我々は 2,5-ビスチエニルピロールを合成し、真中のピロール NH をベンジル及び Boc 基で保護するとピロール環の反応性が変化することを明らかにした。更に、それらを用いて McMurry カップリングを行い、非芳香族の[2+2]及び[3+3]環化体が得られることを明らかにした。そこで本研究では、2,5-ビスチエニルピロールを scaffold として化合物 **5** の合成を検討した(Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of compound **7**

化合物 **3** は化合物 **2** と NIS を用いてヨウ素化を行い合成した。化合物 **3** と化合物 **4** を鈴木-宮浦クロスカップリングを行うことで化合物 **5** を得た。また、脱炭酸反応を行うことで化合物 **6** を得た。McMurry カップリング反応に用いる化合物 **7** は化合物 **6** をホルミル化することで合成した。まず、化合物 **6** を用いて Macdonald 法により環化の検討を行った。発表ではその詳細について報告する。

© The Chemical Society of Japan

位置選択的に ^{15}N ラベル化されたテトラピロール発色団の全合成研究

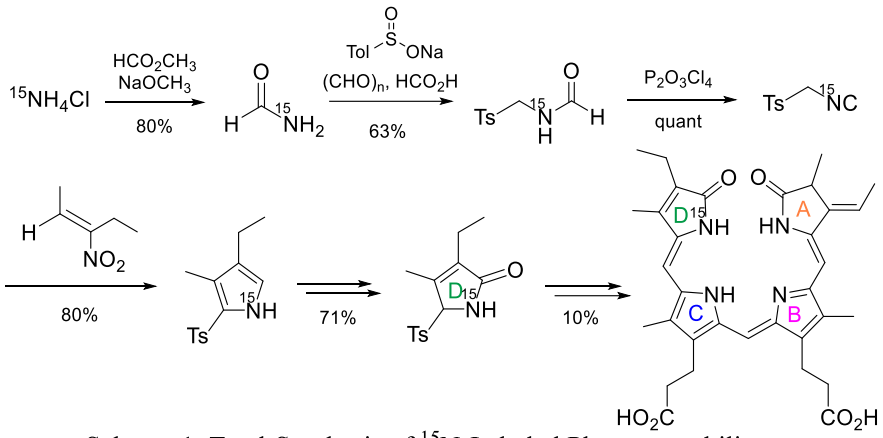
(金沢大院自然科学[1]・豊橋技科大院工[2]・東薬大薬[3])
○荒谷英寿[1]・土田竜也[1]・添田貴宏[1]・広瀬 侑[2]・三島正規[3]・宇梶 裕[1]
Total Synthesis of Regioselectively ^{15}N-Labeled Tetrapyrrole Chromophores (*[1]Kanazawa University, [2]Toyohashi University of Technology, [3]Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences*) ○Hidetoshi Araya[1], Tatsuya Tuchida[1], Takahiro Soeta[1], Yuu Hirose[2], Masaki Mishima[3], Yutaka Ukaji[1]

Cyanobacteria possess a photoreceptor protein, cyanobacteriochrome, whose chromophore is the ring-opened tetrapyrrole, phycocyanobilin (PCB). Although cyanobacteriochrome is proposed to regulate complementary chromatic acclimation via a photocycle C15-*Z*/C15-*E* photoisomerization and a subsequent change in the protonation state, the detailed reaction mechanism has not been clarified. Toward the elucidation of the reaction mechanism, especially the protonation state, we have achieved the total synthesis of regioselectively ^{15}N-labeled PCBs.

Keywords : Tetrapyrrole, Phycocyanobilin, ^{15}N-Labeled

シアノバクテリアには，開環型テトラピロールである Phycocyanobilin(PCB)を発色団とする光受容タンパク質シアノバクテリオクロムが存在し、特定波長に応じて色素タンパク質の量を調節して光合成を行う補色順化という現象が知られている。補色順化は，このタンパク質の可逆的な光化学変換に起因し，その変換には光異性化とプロトン脱着が鍵となることが明らかとなっている。しかし，詳細な反応機構は未解明であった。そこで，ピロール環窒素原子の一つを選択的に ^{15}N ラベル化して区別することで, プロトン脱着の位置を特定し, 補色順化の反応機構解明が達成できると考えた。

本研究では， D 環さらには B 環，C 環に ^{15}N を選択的に導入した PCB の全合成に取り組んだ。$^{15}NH_4Cl$ を出発原料とし，反応条件を精査した結果，良好な収率で ^{15}N ラベル化 D 環を合成することができた。また別途合成した C 環さらには，AB 環とのカップリングにより，^{15}N ラベル化された PCB の合成を達成した（Scheme 1）。



Scheme 1. Total Synthesis of ^{15}N-Labeled Phycocyanobilin

© The Chemical Society of Japan

光誘起電子移動を利用したビスシリルイミンと 2-トリフルオロメチルアルケン類との分子間カップリングによる 2-フルオロピロール類の合成

(学習院大理) ○奥澤 歩夢・茶谷 実里・大瀧 静乃・増田 涼介・草間 博之

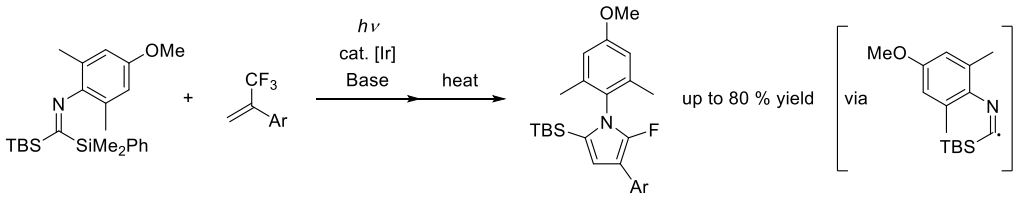
Synthesis of 2-Fluoropyrroles via Photoinduced Coupling Reaction of Bissilylimine with 2-(Trifluoromethyl)alkenes

(*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Ayumu Okusawa, Minori Chaya, Shizuno Ohtaki, Ryosuke Masuda, Hiroyuki Kusama

Imidoyl radicals are prospective species for syntheses of nitrogen-containing compounds. Recently, we reported the methodology for the generation of the imidoyl radicals via the photoinduced one-electron oxidation of *C*-silylimine derivatives. We also found that its application to the synthesis of 2-fluoropyrroles, which are formed by the radical coupling of the resulting imidoyl radicals with (2-trifluoromethyl)enyne and the subsequent S_NV process. Here, we investigated scope and limitation of the coupling partners, e.g., (2-trifluoromethyl)styrenes. Various hetero biaryls involving a fluoro pyrrole unit were synthesized by this coupling reaction.

Keywords : pyrroles; imidoyl radicals; photoinduced electron transfer; photoredox

イミドイルラジカルは含窒素化合物の合成への応用に有望な炭素ラジカルである。最近我々は、シリルイミン類の光誘起一電子酸化によるイミドイルラジカルの発生法を報告しており [1]、ラジカル受容体として 2-トリフルオロメチルエンインを用いると、分子間カップリングと S_NV 反応が逐次進行し、2-フルオロピロールが得られることを見出している [2]。今回、種々のトリフルオロメチルスチレン類を合成し、ビスシリルイミンとの分子間カップリングを行ったところ、2-フルオロピロールユニットを含む様々なヘテロビアリールが良好な収率で得られることを見出したので報告する。



1) 茶谷 実里, 石山 佳樹, 増田 涼介, 石田 健人, 草間 博之, 第 51 回複素環化学討論会, 2P-41 (2022).
2) 茶谷 実里, 増田 涼介, 草間 博之, 日本化学会第 103 春季年会, K704-3am (2023).

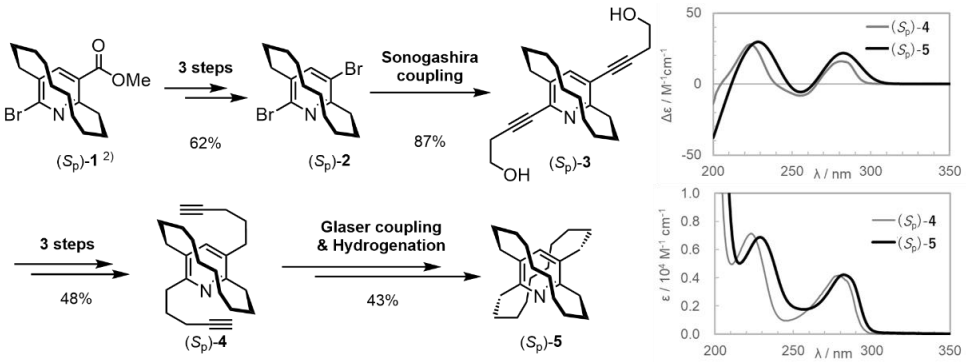
© The Chemical Society of Japan

2 つの架橋鎖を有する光学活性な[10][10]パラピリジノファンの合成とその性質

（早大先進理工）○菅原 翼・鹿又 宣弘
Synthesis and properties of optically active [10][10]parapyridinophane having two ansa-bridges (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ○ Tsubasa Sugawara, Nobuhiro Kanomata

Cyclophanes, bridged aromatics having an oligomethylene chain, have attracted research interest due to their molecular distortion and planar chirality. For instance, the synthesis of [8][8]paracyclophane, which has two ansa-bridges on the benzene ring, has been reported.[1] In this study, we designed optically active [10][10]parapyridinophane (S_p)-**5** with two ansa-bridges on the pyridine ring as a cyclophane that is expected to have new characteristics. Diyne (S_p)-**4**, a key intermediate, was prepared from (S_p)-**1**[2] in seven steps. The intramolecular Glaser coupling and the following hydrogenation successfully introduced the second ansa-bridge, achieving the synthesis of (S_p)-**5**. Spectral analysis revealed that UV-Vis spectra of (S_p)-**5** exhibited a bathochromic shift compared to (S_p)-**4**, suggesting a decrease in aromaticity caused by molecular distortion.
Keywords : Cyclophane・Planar chirality・Molecular strain・[10][10]Parapyridinophane

芳香環が架橋されたシクロファンは分子歪みや面不斉の観点から研究されており，ベンゼン環に二つの架橋鎖を有する[8][8]パラシクロファンなどが報告されている[1]．今回我々は新たな化学的特性が期待されるシクロファンとして，ピリジン環に二つの架橋鎖を有する光学活性な[10][10]パラピリジノファン (S_p)-**5** を設計・合成した．既知の(S_p)-**1**[2]から 3 工程で合成したブロモ体 (S_p)-**2** に薗頭カップリングを行うことで，二つの炭素鎖を導入し(S_p)-**3** を得た．さらに 3 工程の変換を経てジイン (S_p)-**4** へと誘導し，続く分子内 Glaser カップリングとその後の還元により (S_p)-**5** の合成を達成した．合成した (S_p)-**4** および (S_p)-**5** の CD 及び UV-Vis スペクトルを比較したところ，後者に分子歪みによる芳香族性の低下を示唆する長波長シフトが観測された．



1) Nakazaki, M.; Yamamoto, K.; Tanaka, S.; Kametani, H. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 287-291.
2) Kanomata, N.; Suzuki, J.; Kubota, H.; Nishimura, K.; Enomoto, T. *Tetrahedron Lett*. **2009**, *50*, 2740-2743.

© The Chemical Society of Japan

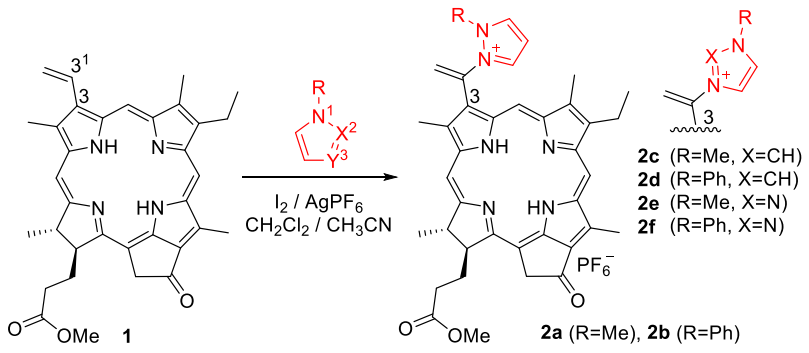
カチオン性アザアリール基を有するクロロフィル誘導体の合成と物性

（立命館大生命科学）民秋 均・○甲原 丈・小笠原 伸
Synthesis of chlorophyll-*a* derivatives bearing a cationic azaaryl group (*Faculty of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hitoshi Tamiaki, ○Joe Kambara, Shin Ogasawara

Cationic chlorophyll-*a* derivatives bearing a five-membered azaaryl group at the 3^1-position were synthesized. The reactivity of azaarenes toward the 3-vinyl group of the starting chlorophyll-*a* derivative was investigated. UV-visible absorption spectra and fluorescence emission of the synthetic azaarylated chlorophylls were measured in a solution, and their dependencies on the solvents and 3^1-substituents will be discussed.
Keywords : Cationic chlorophyll-a derivatives; Azaarenes; UV-visible absorption spectra; Fluorescence emission; Substitution effect

クロロフィルは光合成器官において、光吸収・励起エネルギー移動・電子移動過程に関与している。天然のクロロフィルは中性分子であるが、その誘導体としてカチオン種がこれまで検討されてきた[1]。最近我々が開発した3位ビニル基への一段階でのカチオン性ピリジニオ基を導入する手法を[2]、イミダゾールなどを含む含窒素5員環類に拡張し、その合成と物性を検討したので報告する。

クロロフィル*a*誘導体の3位にビニル基を有するメチルピロフェオフォルバイド*a* (**1**)を、ヨウ素とヘキサフルオロリン酸銀の共存下で1-メチルピラゾール(R=Me, X=N, Y=CH)と反応させると、クロリン環周辺部のC3^1位とメチルピラゾールのN2位とで連結したカチオン型の生成物**2a**が55%の収率で得られた。一方、1-フェニルピラゾール(R=Ph, X=N, Y=CH)とは期待されたN2位での置換生成物**2b**が得られず、隣接するN1位のフェニル基の立体反発により反応が阻害された。1-メチルおよび1-フェニルイミダゾール(R=Me/Ph, X=CH, Y=N)との反応ではN3位で連結した化合物**2c**/**d**が得られ、1-メチルおよび1-フェニル-1,2,3-トリアゾール(R=Me/Ph, X=Y=N)との反応でも同様のN3位で連結した化合物**2e**/**f**のみが得られた。後者ではN2位で連結した生成物はみられず、立体効果が大きく影響することが示唆された。これらの連結体の紫外-可視吸収及び蛍光発光分析を行うことで、光物性の溶媒依存性や置換基効果も検討したので併せて報告する。



1) O. I. Koifman, *et al.*, *Macroheterocycles*, **2022**, *15*, 207–302.
2) T. Takahashi, S. Ogasawara, S. Echizen, Y. Shinozaki, H. Tamiaki, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 5490–5495; Y. Takarada, N. Hara, S. Ogasawara, H. Tamiaki, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2023**, *27*, 1189–1196.

© The Chemical Society of Japan

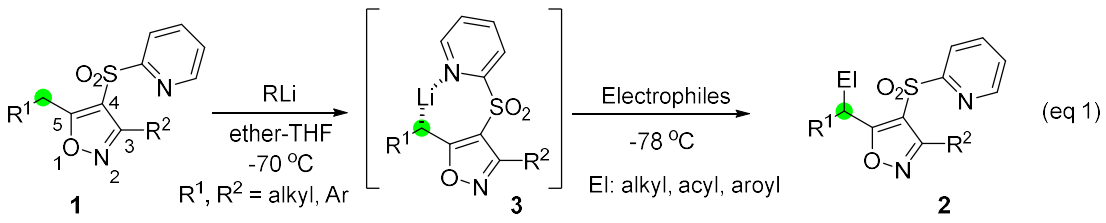
ピリジンスルホニル配向基を用いたアルカンの官能基化に関する研究

（岐阜大教）○中山 碧[1]・高坂 奈実[1]・吉松 三博[1]
Study on functionalization reactions of alkanes using pyridinesulfonyl directing groups ([1]*Faculty of Education, Gifu University*) ○Aoi Nakayama,[1] Nami Kousaka,[1] Mitsuhiro Yoshimatsu[1]

We previously reported the useful and convenient isoxazole synthesis by the radical nitrososulfonylation of propargyl alcohols using *N*-hydropyridinesulfonamide. The product has the pyridinesulfonyl group, which is used as a directing group for the functionalization of both aromatics and alkanes. Then, we attempted the functionalization of alkyl side chain of isoxazoles. In this presentation, we will report lithiation and reactions 5-alkyl-4-(pyridine-2-sulfonyl)isoxazoles with electrophiles.
Keywords: pyridine; directing groups; functionalization; alkanes

【緒言】ピリジン官能基は、アリール基やアルキル基などの C-H 活性化のための配向基としてよく使用されている。今まで、ピリジン配向基を利用したアリール化やアミノ化反応など、様々な化学プロセスが開発されてきた。以前に我々は、*N*-ヒドロキシピリジンスルホンアミドを用いたプロパルギルアルコールのニトロソスルホニル化反応を報告[1]した。本研究では、ピリジンスルホニル基を有する 5-アルキル-4-(ピリジンスルホニル)イソキサゾール類の 5 位アルキル側鎖上の C-H 活性化と官能基化を試みた。その詳細について報告する。

【結果】イソキサゾール **1a** (R^1=Me, R^2=Ph)に対して 5.0 当量のブチルリチウムと 10.0 当量のアセチルクロリドをテトラヒドロフラン溶媒中にて反応を行ったところ、3-(3-phenyl-4-(pyridin-2-ylsulfonyl)isoxazol-5-yl)butan-2-one (**2a**)が収率 10%で得られた。条件を精査して、テトラヒドロフラン-エーテル(1 : 1)溶液中でメチルリチウムを-70 ºC、アセチルクロリドを-78 ºC 下で反応させると、その収率は 82%まで向上した。一方、4 位が水素置換したイソキサゾールのリチオ化反応を同様の条件下で行ったところ、反応が全く進行せず、原料を回収するのみであった。このことから、ピリジン環内の窒素原子がリチオ化に際して良好に作用していることがわかった。様々なアシルハロゲン化物、および、その他の求電子剤との反応を検討し、アルキル側鎖の官能基化の一般性を確認した。



(1) M. Yoshimatsu et al. *Org. Lett. 2024, in press.*

© The Chemical Society of Japan

電解合成手法を用いたアリーリデンフルオレン二量体のスピロ環化反応によるインデノインデン中心骨格を有するジスピロ環の構築

（東北大院理）○横山 魁星・寺田 眞浩・金 鉄男

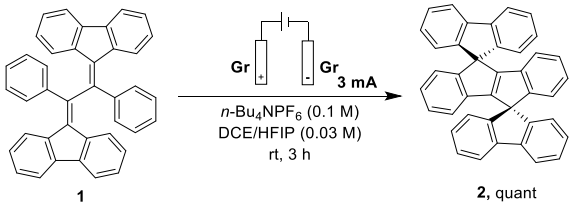
Electrochemical Spirocyclization of Arylidene Fluorene Dimers for Construction of Indenoindene-Center Dispirocycles (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○ Kaisei Yokoyama, Masahiro Terada, Tienan Jin

Fluorene-based π-conjugated dispirocycles with unique three-dimensional structures exhibit excellent light-emitting and charge-transport functions, and have attracted increasing attention in the field of organic electronics. Previously, we reported that the indeno[2,1-*a*]indene-centered fluorene dispirocycle **2** can be synthesized in high yield by the dispirocycliczation of the benzylidene fluorene dimer **1** using excess amounts of $FeCl_3$ oxidant and FeO(OH) additive. In this study, we have succeeded in developing an electrochemical spirocyclization of fluorene dimer **1** towards the synthesis of the desired dispirocycle **2** without using these excess amounts of oxidants and additives.

The electrochemical dispirocyclization of fluorene dimer **1** in a mixture of 1,2-dichloroethane and HFIP solvents using graphite as the electrode and *n*-Bu_4NPF_6 as the electrolyte at room temperature for 3 h at 3 mA current proceeded smoothly, affording the desired dispirocycle **2** in high yield. The reaction is proposed to involve a two-electron anodic oxidation of the diene moiety of **1** followed by an intramolecular Friedel-Crafts reaction.

Keywords : Electrochemical reaction; Anode oxidation; Spirocyclization; Dispiro-π-molecule

特異な三次元的立体構造を有するπ電子系ジスピロ化合物は、優れた発光機能や電荷輸送機能を示すことが明らかにされ、有機エレクトロニクス分野での重要性は益々高くなっている。当研究室では以前、ベンジリデンフルオレン二量体 **1** に対して、過剰量の $FeCl_3$ 酸化剤と FeO(OH)添加剤を作用させることで、インデノ[2,1-*a*]インデン中心骨格を有するフルオレンジスピロ環化合物 **2** が良好な収率で合成できることを報告している。本研究で我々は、電極を触媒とした電解合成手法を用いると、従来の過剰量の酸化剤や添加剤を用いずに、目的のジスピロ環構造 **2** が効率的に構築できることを見出した。



フルオレン二量体 **1** を 1,2-ジクロロエタン/HFIP 混合溶媒中、グラファイト電極と *n*-Bu_4NPF_6 電解質として 3mA の電流を室温で 3 時間流すと、目的物ジスピロ環化合物 **2** が高収率で得られた。本反応は基質 **1** のジエン部位の 2 電子アノード酸化反応と、それに続く分子内 Friedel-Crafts 反応によって進行していると提唱している。

1) J. Zhao, Z. Xu, K. Oniwa, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Jin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55,* 259–263.

© The Chemical Society of Japan

s -テトラジン誘導体の合成と電子的性質

（三重大院工）○萩原 亮太・小塩 明・伊藤 彰浩
Synthesis and Electronic Properties of *s*-Tetrazine Derivatives (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○Ryota Hagiwara, Akira Koshio, Akihiro Ito

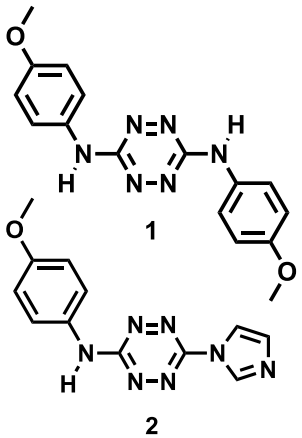
s-Tetrazine is considered as a fluorescent dye, and the photophysical properties of its derivatives vary critically in accordance with their substituents at the 3- and 6-positions. Hence, various applications toward core units in molecule-based electronics are being explored. In this study, we synthesized *s*-tetrazine derivatives having electron-donating aromatic amine moieties at the 3- and 6-positions, like compounds **1** and **2**, and their electronic properties have been investigated.

When 3,6-bis(1-imidazolyl)-1,2,4,5-tetrazine was reacted with *p*-anisidine in acetonitrile solvent, a monosubstituted compound **2** was selectively obtained, whereas the reaction was performed without solvent, a disubstituted compound **1** was selectively prepared. As shown in Fig. 1, the UV-vis spectrum of **1** in DMSO exhibited an intense absorption band at 302 nm and a weak forbidden absorption band at 522 nm, and no fluorescence emission was detected.

Keywords : Tetrazine; Fluorescent Dye; Electrochemistry; Quantum Chemical Calculations

s -テトラジンは、3,6 位の炭素に導入する置換基の種類によって、その誘導体の発光特性が変化する最小の蛍光色素ユニットの一つであり、分子エレクトロニクスに資する分子材料として応用が種々検討されている。本研究では、分子 **1** のような *s* -テトラジンの 3,6 位の炭素に電子供与基である芳香族アミンを導入した誘導体を合成し、その電子的性質について調べた。

アセトニトリルを溶媒として用い、3,6-bis(1-imidazolyl)-1,2,4,5-tetrazine と *p* -アニシジンを反応させたところ 1 置換体 **2** が選択的に得られた。一方、無溶媒で反応させると 2 置換体 **1** が選択的に得られることがわかった。分子 **1** は、図 1 の紫外可視吸収スペクトルから、302 nm 付近に強い吸収帯、そして 522 nm 付近に弱い吸収帯を有したが、蛍光発光を示さなかった。当日は、レドックス特性や量子化学計算の結果も含めて報告する。



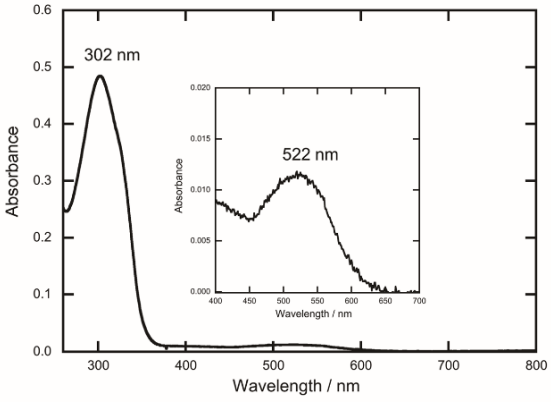


Fig. 1. Absorption spectrum of **1** in DMSO at 298 K.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-1am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：原口 亮介、秦 猛志

日本語
9:00 ~ 9:10
[E1141-1am-01]
分子内Hosomi−Sakurai反応を利用した多機能化に有用な環状アルキンの合成
○漁 俊輔[1]、半矢 実保[2]、細谷 孝充[2]、坂田 優希[1,2] (1. 工学院大、2. 東医歯大生材研)

日本語
9:10 ~ 9:20
[E1141-1am-02]
アルキン−コバルト錯体を利用した新規環状歪みチオアルキンの合成
○今水 隆成[1]、細谷 孝充[2]、坂田 優希[1,2] (1. 工学院大、2. 東医歯大生材研)

日本語
9:20 ~ 9:30
[E1141-1am-03]
カスケード環化反応を利用した新規環状歪みアルキンの合成
○村上 悠介[1]、坂田 優希[1] (1. 工学院大)

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1141-1am-04]
アルキン−コバルト錯体を利用した新規環状ジインの合成および形式的なダブルクリック反応への応用
○石塚 響揮[1]、細谷 孝充[2]、坂田 優希[1,2] (1. 工学院大、2. 東医歯大生材研)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1141-1am-05]
無触媒条件下における[8]パラシクロファジインとアジドの歪み促進型クリック反応
○吉川 初[1]、鎌田 祐輝[1]、菅原 翼[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早大先進理工)

9:50 ~ 10:00
休憩

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1141-1am-06]
光により加速される芳香族トリアゼンのアジド化反応
○江蔵 大和[1]、丹羽 節[1,2,3]、渡邊 賢司[3]、細谷 孝充[1,3] (1. 東京医科歯科大学、2. 九州大学、3. 理化学研究所)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1141-1am-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

窒素上すべてがsp^2炭素で置換された芳香族トリアゼンの合成と光物性の評価

○磯田 龍志[1]、丹羽 節[1,2]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学、2. 九州大学)

日本語

10:20 ~ 10:30

[E1141-1am-08]

酸化的環化付加と脱水素的芳香族化によるアルケンからトリアゾリウム塩の合成

○山川 一仁[1]、小原 優輝[2]、川松 楓[1]、王 天資[2]、原口 亮介[1] (1. 千葉工業大学、2. 千葉工業大学大学院)

日本語

10:30 ~ 10:40

[E1141-1am-09]

ジベンゾヘテロピン構造を鍵としたDonor−Acceptor型およびDonor−Acceptor−Donor型熱活性化遅延蛍光分子の合成と光物性

○河口 姫子[1]、桑原 拓也[1] (1. お茶大)

10:40 ~ 10:50

休憩

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1141-1am-10]

3環性トリアゾールと電子不足アルキンからの立体選択的ピラゾロ[5,1-*a*]イソインドール合成

○秦 猛志[1]、田中 啓翔[1]、東屋 玲奈[1]、小林 一貴[1] (1. 東京工業大学)

日本語

11:00 ~ 11:10

[E1141-1am-11]

3 環性トリアゾールと*o*-ニトロフェニルボロン酸からの蛍光性アミノ置換トリアゾロ[5,1-*a*]イソキノリン合成

○菊川 誠矢[1]、海老原 未樹[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1141-1am-12]

ニトロアレーンとアリールグリニャール反応剤の位置選択的[5,5]-転位を経由するアミノビフェノール合成のDFT計算

○齋藤 俊平[1]、石田 愛翔[1]、金森 功吏[1]、古田 忠臣[1]、湯浅 英哉[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語

11:20 ~ 11:30

[E1141-1am-13]

ニトロアレーンとアリールグリニャール反応剤からのアミノビフェノールを利用するポリアリールベンゼン誘導体の簡便合成

○石田 愛翔[1]、齋藤 俊平[1]、秦 猛志[1] (1. 東京工業大学)

日本語

11:30 ~ 11:40

[E1141-1am-14]

ニトロ基の転位を鍵段階とする四置換フェノールの合成

○谷口 玄汰[1]、濱田 拓実[1]、岩井 健人[1]、西脇 永敏[1] (1. 高知工科大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

分子内 Hosomi–Sakurai 反応を利用した多機能化に有用な環状アルキンの合成

（工学院大[1]・東医歯大生材研[2]）○漁 俊輔[1]・半矢 実保[2]・細谷 孝充[2]・坂田 優希[1,2]

Synthesis of Multimodifable Cycloalkynes by Intramolecular Hosomi–Sakurai Reaction

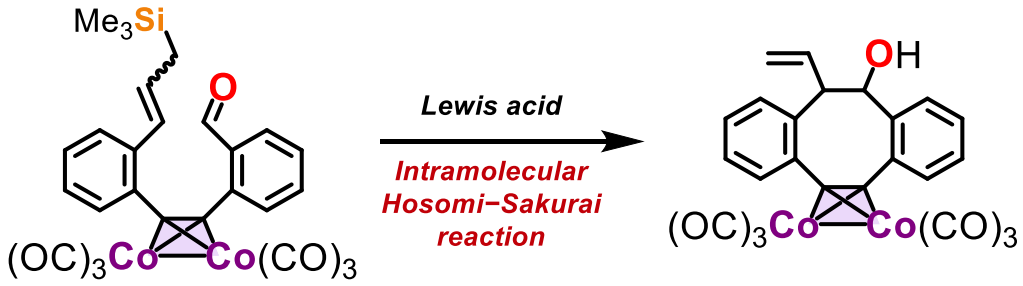
([1]*Kogakuin Univ.*, [2]*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*)
○Syunsuke Isari,[1] Miho Hanya,[2] Takamitsu Hosoya,[2] Yuki Sakata[1,2]

Click reactions using cycloalkynes are useful for chemical modification of biomolecules. However, it is not easy to synthesize cycloalkynes with multiple functional moieties by the conventional methods. We previously developed a facile synthetic method for cycloalkynes using alkyne–cobalt complexes. We report herein a novel synthetic method for cycloalkynes bearing multiple modifiable moieties available for functionalization by utilizing the intramolecular Hosomi–Sakurai reaction.

Keywords : Alkyne–cobalt complex; Cobalt decomplexation; Cycloalkyne; Click reaction; Cyclization reaction

環状アルキン類を利用したクリック反応は、無触媒で速やかに進行することから、生体分子の化学修飾法として重要な役割を果たしている。しかし、その合成の難しさから、機能化の足掛かりとなる連結用官能基を有するものは限定的であり、拡張性の高い環状アルキン合成法の開発が求められている。

これに対して以前我々は、アルキン–コバルト錯体を利用したジベンゾアザシクロオクチン類の簡便合成法を開発した[1]。今回、本手法を基盤に、分子内 Hosomi–Sakurai 反応を利用することで、機能化できる官能基を複数導入した環状アルキンの合成に取り組んだ。具体的には、*o*-ヨードベンズアルデヒドから 3 工程の変換で得られる鎖状アルキン–コバルト錯体をルイス酸で処理することで分子内 Hosomi–Sakurai 反応が進行し、末端アルケンおよび水酸基を有する環状アルキン–コバルト錯体の合成に成功した。また、これらの官能基を利用した分子連結、脱コバルト化による環状アルキンの合成を検討した。



1) Y. Sakata, R. Nabekura, Y. Hazama, M. Hanya, T. Nishiyama, I. Kii, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1051.

© The Chemical Society of Japan

アルキン–コバルト錯体を利用した新規環状歪みチオアルキンの合成

（工学院大[1]・東医歯大生材研[2]）○今水 隆成[1]・細谷 孝充[2]・坂田 優希[1,2]

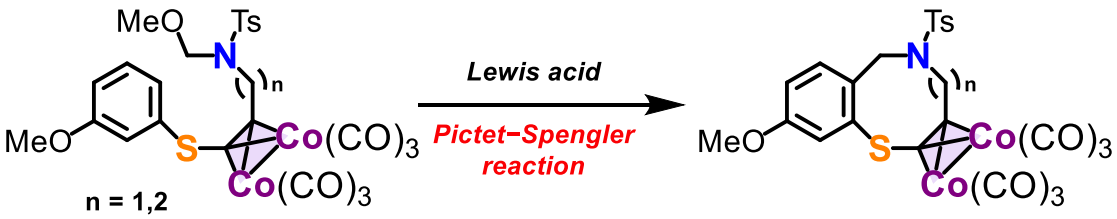
Synthesis of Novel Strained Cyclothioalkynes Using Alkyne–Cobalt Complexes

([1]*Kogakuin Univ.*, [2]*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*)
○Ryusei Imamizu,[1] Takamitsu Hosoya,[2] Yuki Sakata[1,2]

Strain-promoted azide–alkyne cycloaddition (SPAAC) reaction using cycloalkynes has a wide range of applications in broad disciplines. However, the use of strained cyclothioalkynes with sulfur atom linked to alkyne for click reactions has not been reported. Herein, we report a synthesis of novel strained cyclothioalkynes using alkyne–cobalt complexes to examine their SPAAC reactivity.

Keywords : Alkyne–cobalt complex; Cobalt decomplexation; Cyclothioalkyne; Click reaction; Cyclization reaction

環状歪みアルキン類とアジドとのクリック反応は、無触媒で速やかに進行することから、様々な分野で汎用されている。これまでに様々な環状歪みアルキン類が開発されているが、硫黄原子がアルキンに隣接した環状歪みチオアルキンのクリック反応への利用は報告されていない。以前我々は、アルキン–コバルト錯体を利用したジベンゾ縮環型シクロオクチン類の簡便合成法を開発した[1]。今回、本手法を基盤として環状歪みチオアルキンのクリック反応性を明らかにすることを目的に、新規環状歪みチオアルキンの合成を検討した。具体的には、機能性環状アルキン開発への応用を念頭に、分子連結に有用な芳香環、窒素原子を有する環状歪みチオアルキンを設計し、鎖状チオアルキン–コバルト錯体から Pictet–Spengler 型の環化反応により環状チオアルキン–コバルト錯体の合成に成功した。また、合成した環状チオアルキン–コバルト錯体の脱コバルト化を検討した。



1) Y. Sakata, R. Nabekura, Y. Hazama, M. Hanya, T. Nishiyama, I. Kii, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1051.

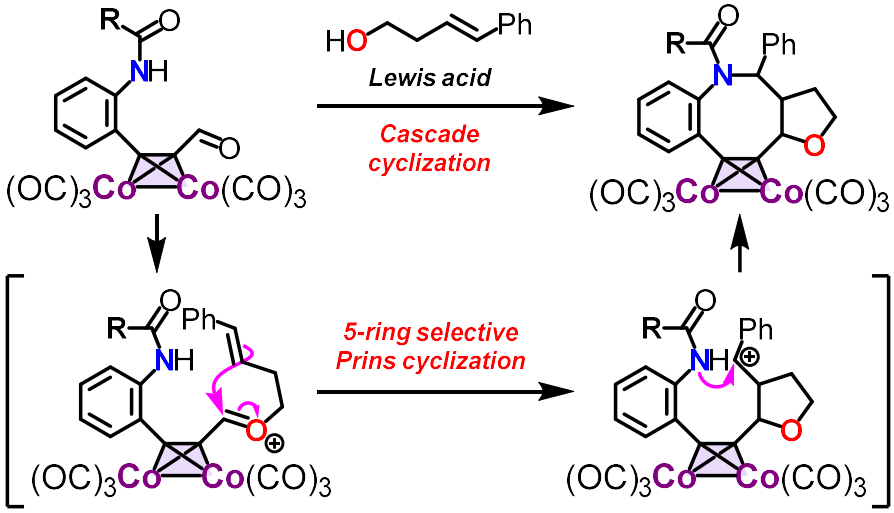
© The Chemical Society of Japan

カスケード環化反応を利用した新規環状歪みアルキンの合成

（工学院大）〇村上 悠介・坂田 優希
Synthesis of Novel Strained Cycloalkynes by Cascade Cyclization
(*Kogakuin Univ.*) 〇Yusuke Murakami, Yuki Sakata

Click reactions using cycloalkynes have a wide range of applications in broad disciplines. However, it is not easy to prepare multifunctionalized cycloalkynes, and an efficient synthetic method is required to synthesize cycloalkynes with multiple modifiable moieties. Herein, we report a synthesis of novel strained cycloalkynes by cascade cyclization. Specifically, we performed a cascade cyclization reaction triggered by Prins cyclization using aldehyde derivatives and homocinnamyl alcohol.
Keywords : Alkyne–cobalt complex; Cobalt decomplexation; Cycloalkyne; Cascade cyclization; Click reaction

環状歪みアルキン類を用いたクリック反応は様々な分野で汎用されているが、その合成は必ずしも容易ではなく、多くの機能を持った環状アルキンの開発には拡張性の高い合成法が必要である。以前我々は、アルキン–コバルト錯体を利用したジベンゾアザシクロオクチン類の簡便合成法を開発した[1]。今回、本手法を基盤にカスケード環化反応[2]を利用した環状歪みアルキンの合成に取り組んだ。具体的には、アルデヒド誘導体とホモシンナミルアルコールの二種の基質をルイス酸で処理することで、5員環選択的 Prins 環化反応とアミンの求核付加による八員環形成が連続的に進行し、環状アルキン–コバルト錯体の合成に成功した。また、合成した環状アルキン–コバルト錯体の脱コバルト化を検討した。



1) Y. Sakata, R. Nabekura, Y. Hazama, M. Hanya, T. Nishiyama, I. Kii, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1051.
2) Y. Sakata, E. Yasui, M. Mizukami, S. Nagumo, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 755.

© The Chemical Society of Japan

アルキン–コバルト錯体を利用した新規環状ジインの合成および形式的なダブルクリック反応への応用

（工学院大[1]・東医歯大生材研[2]）○石塚 響揮[1]・細谷 孝充[2]・坂田 優希[1,2]

Synthesis of Novel Cyclodiynes Using Alkyne–Cobalt Complexes and Application to Formal Double-Click Reactions

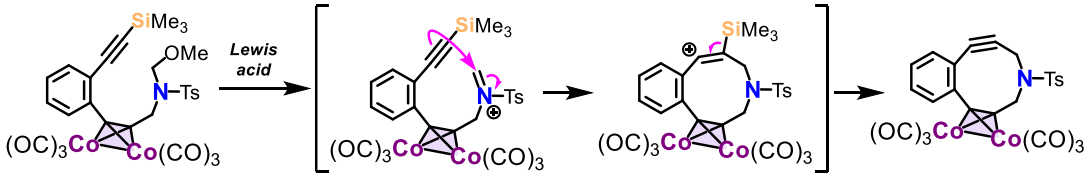
([1]*Kogakuin Univ.*, [2]*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*)
○Hibiki Ishizuka,[1] Takamitsu Hosoya,[2] Yuki Sakata[1,2]

Biomolecular modification methods based on click reactions with functionalized cycloalkynes are widely used in various fields including chemical biology. However, it is still not easy to synthesize cycloalkynes with desired functional groups by the conventional methods. To prepare functionalized cycloalkynes via the click reaction, we synthesized a novel cyclodiyne with one of the two alkyne moieties protected by a cobalt complex and applied it to a formal double-click reaction.

Keywords : Alkyne–cobalt complex; Cobalt decomplexation; Cyclodiyne; Click reaction; Cyclization reaction

機能性環状アルキンを利用したクリック反応による生体分子修飾法が生命科学研究において汎用されている。しかし、望みの機能を持った環状アルキンの合成は必ずしも容易ではなく、実用的な合成手法の開発が求められている。

これに対して以前我々は、アルキン–コバルト錯体を利用したジベンゾアザシクロオクチン類の簡便合成法を開発した[1]。今回、本手法を基盤としてクリック反応による機能性環状アルキン合成法の開発を目指し、環内部の二つのアルキンの内、一方がコバルト錯体化された新規環状ジインの合成および形式的なダブルクリック反応について検討した。具体的には、片側アルキンがコバルト錯体化された鎖状アルキン–コバルト錯体の環化反応により環状ジイン–コバルト錯体の合成に成功した。本反応はルイス酸処理により発生したイミニウムカチオンに対してシリルアセチレンの環化、脱シリル化が進行したものと考えている。また、合成した環状ジイン–コバルト錯体に対してクリック反応行った後、脱コバルト化することで得られる環状アルキンへの二度目のクリック反応を行うことで形式的なダブルクリック反応を検討した。



1) Y. Sakata, R. Nabekura, Y. Hazama, M. Hanya, T. Nishiyama, I. Kii, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2022**, *25*, 1051.

© The Chemical Society of Japan

無触媒条件下における[8]パラシクロファジインとアジドの歪み促進型クリック反応

（早大先進理工）○吉川 初・鎌田 祐輝・菅原 翼・鹿又 宣弘

Catalyst-free Strain-promoted Click Reaction of [8]Paracyclophadiyne and Azide under Ambient Conditions (*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*)

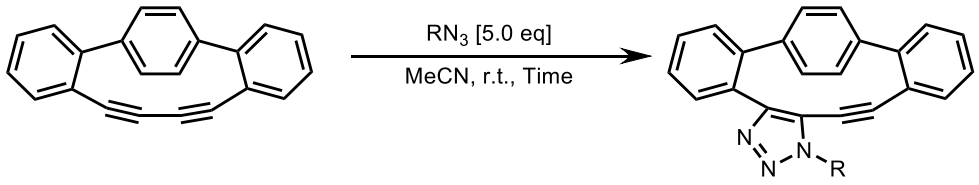
○Hajime Kikkawa, Yuki Kamata, Tsubasa Sugawara, Nobuhiro Kanomata

Strain-promoted azide-alkyne cycloadditions (SPAAC) are widely recognized as a representative category of click reactions due to their efficiency and selectivity. In this study, we explored the SPAAC reactions of azides with [8]paracyclophadiyne **1**, featuring a uniquely distorted 1,3-diyne within its ansa-bridge structure (**Table 1**). Notably, the SPAAC reaction of [8]paracyclophadiyne with phenyl azide proceeded with pronounced regioselectivity to give triazole **2** quantitatively even at room temperature under non-catalytic conditions (Entry 1). Additionally, the reaction with benzyl azide, prepared *in situ* from BnBr and NaN_3, also proceeded regioselectively to produce **2** in good yield. (Entry 2). These findings unequivocally establish [8]paracyclophadiyne **1** as a superb substrate for SPAAC-type click reactions.

Keywords : Click reaction; Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition; Paracyclophadiyne

クリック反応の一種として歪み促進型アジド-アルキン環化付加反応（Strain-promoted azide-alkyne cycloadditions, SPAAC）が知られている。我々は歪んだパラシクロファンの架橋鎖に 1,3-ジインを有する[8]パラシクロファジイン **1**[1] が無触媒で進行する SPAAC の基質になり得るものと考え、**1** に対するアジドの環化付加反応を検討した。その結果、PhN_3, BnN_3 いずれも室温、無触媒条件下で環化付加反応が進行し、トリアゾール **2** を高収率かつ位置選択的に与えることを見いだした（**Table 1**）。これらの結果から、歪んだ[8]パラシクロファジイン **1** が SPAAC の優れた基質となることを初めて明らかにした。

Table 1. Cycloaddition of [8]Paracyclophadiyne **1** and azides



1 **2**

Entry	R	Time [h]	Yield [%]
1	Ph	33	Quant.
2 [a)]	Bn	24	82

a) BnN_3 was prepared *in situ* from BnBr and NaN_3.

1) Colins, S. K.; Yap, G. P. A.; Fallis A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 385-388.

© The Chemical Society of Japan

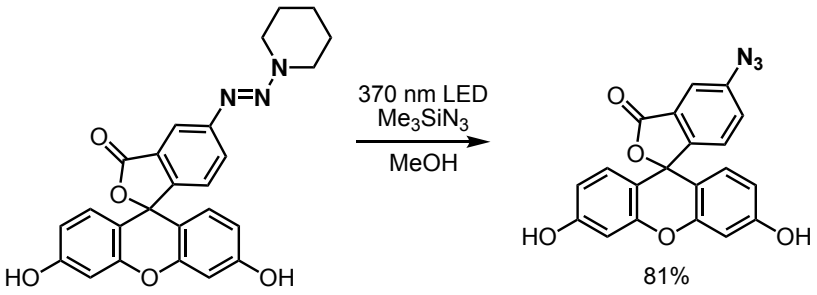
光により加速される芳香族トリアゼンのアジド化反応

(東医歯大生材研[1]・九大院薬[2]・理研 BDR[3])
○江蔵 大和[1]・丹羽 節[1,2,3]・渡邊 賢司[3]・細谷 孝充[1,3]

Azidation reaction of aryltrizenes accelerated by photoirradiation ([1]*IBB, Tokyo Med.& Dent. Univ.*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University* [3]*RIKEN BDR*)
○Yamato Ezo,[1] Takashi Niwa,[1,2,3] Kenji Watanabe,[3] Takamitsu Hosoya [1,3]

Aromatic triazenes are often used as precursors of aromatic diazonium salts for synthesizing various aromatic compounds. However, the functional group tolerance of this method is limited because strongly acidic conditions are essential to generate diazonium salts. Alternatively, a similar transformation is achieved by photoirradiation of aromatic triazenes. Although this method does not require a strong acid and is expected to expand the substrate scope, it has rarely been used in organic synthesis. In this study, we found that irradiation of a mixture of aromatic triazenes and trimethylsilyl azide with an ultraviolet light afforded aromatic azides in moderate to high yields. This method does not require a strong acid, and thus, can be applied to the synthesis of aromatic azides with acid-sensitive functional groups.
Keywords : Triazene; Azide; Photoreaction; Diazonium salt; Azidation

芳香族トリアゼンは芳香族ジアゾニウム塩の前駆体として、さまざまな芳香族化合物の合成に利用されてきた。しかし、芳香族ジアゾニウム塩の発生にはトリフルオロ酢酸などの強酸を用いる必要があることから、その官能基許容性には限りがあった。一方、芳香族トリアゼンへの光照射によっても、芳香族ジアゾニウム塩が生じることが知られている[1,2]。この手法は強酸を用いないため基質適用範囲の拡大が見込まれるが、これまで有機合成にはほとんど利用されていない。その理由として、生じた芳香族ジアゾニウム塩への光照射による分解が考えられる[2]。これに対して今回我々は、芳香族トリアゼンとトリメチルシリルアジドの混合物に紫外光を照射することで、対応する芳香族アジドが効率よく得られることを見いだした。本手法は強酸の添加を必要としないため、酸に弱い官能基を持つ芳香族アジドの合成にも適用できる。本発表では基質適用範囲と反応機構、ならびに有機合成における有用性について議論する。



81%

1) Jewett, J, C. *et al. Bioconjugate Chem*. **2021**, *32*, 2432.
2) Wokaun, A. *et al. J. Photobiol. A. Chem*. **1994**, *78*, 139.

© The Chemical Society of Japan

窒素上すべてが *sp*^{2} 炭素で置換された芳香族トリアゼンの合成と光物性の評価

（東医歯大生材研 [1]・九大院薬 [2]）○磯田 龍志 [1]・丹羽 節 [1,2]・細谷 孝充 [1]

Synthesis of aromatic triazenes with all nitrogens substituted by *sp*^{2} carbons and evaluation of their photophysical properties

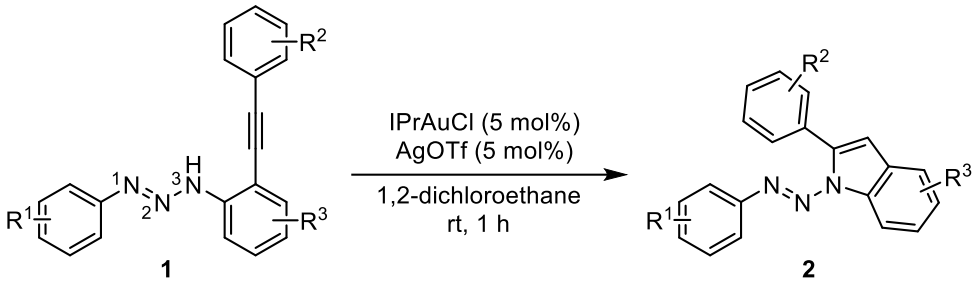
([1]*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu Univ.*)
○Ryuji Isoda[1], Takashi Niwa[1,2], Takamitsu Hosoya[1]

1-Aryltriazenes are useful synthetic intermediates as they are transformable to aromatic diazonium salts under acidic conditions or photo-irradiation. Although aromatic triazenes with *sp*^{2} carbons on all nitrogen atoms are expected to show unique photophysical properties and photoreactivity due to the extended conjugated system, they are unavailable by conventional synthetic methods. Herein, we report a novel synthetic method for aromatic triazenes via Au-catalyzed intramolecular cyclization and their photophysical properties.

Keywords : Triazene; Intramolecular cyclization reaction; Photophysical properties

1-アリールトリアゼンは、酸性条件や光照射により芳香族ジアゾニウム塩を与えることから、合成中間体としての利用が多く報告されているほか [1]、生物活性化合物や高分子材料の部分構造としても用いられている。既存の 1-アリールトリアゼンのほとんどは、3 位窒素上に 2 つのアルキル基が置換されたものである。これに対し、1 位と 3 位の窒素上の置換基すべてが *sp*^{2} 炭素である芳香族トリアゼンは、共役系が広がるため、光物性や光反応性など、既知のトリアゼンとは異なる性質を示すことが期待されるが、従来法による合成例は限られており、報告例は少ない [2]。

今回我々は、このような芳香族トリアゼンの合成を行い、得られたトリアゼンの光物性を評価した。具体的には、3 位窒素上の芳香環のオルト位にアルキン部位を有する 1,3-ジアリールトリアゼン **1** を合成したのち、金触媒による分子内環化反応 [3]を利用することで、3 位窒素上がインドール環に取り込まれた構造を有する芳香族トリアゼン **2** を複数合成した。また、この導入した芳香族部位がトリアゼンの光物性に与える影響を、種々の手法で評価した。



1) T. Liu, H. Wu, Q. Zhang, C. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 2059.
2) P. J. Das, S. Khound, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9107.
3) S. Naoe, T. Saito, M. Uchiyama, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1774.

© The Chemical Society of Japan

酸化的環化付加と脱水素的芳香族化によるアルケンからトリアゾリウム塩の合成

(千葉工大工[1]・千葉工大院工[2]) ○山川 一仁[1]・小原 優輝[2]・川松 楓[1]・王 天資[2]・原口 亮介[1]
Synthesis of Triazolium Salts from Alkenes by Oxidative Cycloaddition and Subsequent Dehydrogenative Aromatization ([1]Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, [2]Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology) ○Kazuhito Yamakawa,[1] Yuki Obara,[2] Kaede Kawamatsu,[1] Tianzi Wang,[2] Ryosuke Haraguchi[1]

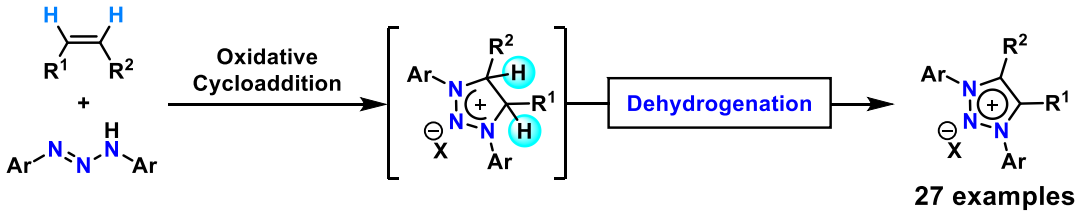
Triazolium salts are heteroaromatic compounds with a positive charge on-a nitrogen and are widely used as cationic backbones for functional molecules due to their high structural diversity and stability. Oxidative [3+2] cycloaddition reaction of triazenes with alkynes has been reported as the most direct synthetic method[1)]. In addition to the high functional group tolerance, this reaction is also applicable to haloalkenes[2)], which have the same degree of oxidation as alkynes, but the synthesis of triazolium salts using simple alkenes has not yet been achieved.

Herein, we developed the synthesis of triazolium salts from triazenes and simple alkenes by oxidative cycloaddition and subsequent dehydrogenative aromatization. While the dehydrogenation did not proceed in the presence of a common oxidant such as DDQ, basic conditions are effective for affording dehydrogenative products without any oxidant. In this presentation, we will discuss the detailed mechanistic investigation and the substrate scope of this unique reaction.

Keywords : Triazolium; Oxidative Cycloaddition; Dehydrogenative Aromatization ; Alkene

トリアゾリウム塩は窒素上に正電荷を有する複素芳香族化合物であり、その高い構造多様性と安定性から、機能性分子のカチオン性骨格として広く利用されている。その最も直接的な合成法としてトリアゼンとアルキンとの酸化的[3+2]環化付加反応が報告されている[1)]。この反応は官能基許容性が高いことに加えて、アルキンと酸化度が同じハロアルケンも適用可能であるが[2)]、単純アルケンを用いたトリアゾリウム塩の合成は未だ達成されていない。

今回我々は、トリアゼンと単純アルケンとの酸化的環化付加体を、脱水素化により芳香族化させる新反応を開発した。本反応は、ヘテロ環の芳香族化によく用いられる酸化剤では全く進行しない一方、塩基性条件では酸化剤無しでも収率良く生成物を与えた。本発表では、この特異な反応に関する機構解明の詳細や、単純アルケンを用いることで初めて合成可能になったトリアゾリウム塩について説明する。



1) R. Haraguchi, *et al. Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 901.
2) G. Bertrand, *et al. Organometallics*. **2011**, *30*, 2617.

© The Chemical Society of Japan

ジベンゾヘテロピン構造を鍵とした Donor–Acceptor 型および Donor–Acceptor–Donor 型熱活性化遅延蛍光分子の合成と光物性

（お茶大）○河口　姫子・桑原　拓也

Synthesis and Photophysical Properties of Donor-Acceptor and Donor-Acceptor-Donor Type Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules Having Dibenzoheteropin as Key Structures (*Ochanomizu University*) ○Himeko Kawaguchi, Takuya Kuwabara

Thermally activated delayed fluorescence molecules have attracted attention in the field of organic electroluminescence because they can improve luminescent properties without rare metals. Their molecular design mainly relies on dibenzoheteroles, unsaturated five-membered rings containing a main-group element such as nitrogen and sulfur. To realize Donor–Acceptor type molecules with efficient TADF, it is effective to induce a highly twisted structure between the donor and the acceptor.

In this study, we report the synthesis and properties of new TADF molecules using a dibenzoazepin and -borepin, unsaturated seven-membered rings containing a nitrogen and a boron atoms, as bulky donors and acceptors, respectively. Anthracene-substituted dibenzoheteropins have been synthesized using our original boracycle synthesis using Ar-Bpin as a boron source. The products have structures in which each unit is orthogonal and exhibited a maximum fluorescence lifetime of 1.05 μs and quantum yield of 0.57.

Keywords :　Donor–Acceptor Type molecules; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Boron; Nitrogen

熱活性化遅延蛍光（TADF）分子は、有機エレクトロルミネッセンス分野において発光特性の向上やレアメタルフリーを実現できることから注目を集めている。これらの分子設計には、窒素や硫黄などの典型元素を含む不飽和五員環、ジベンゾヘテロールが多用されている。効率的な TADF の発現には、HOMO と LUMO がそれぞれ局在するドナー・アクセプターが高度にねじれた構造を誘起することが有効である。

今回我々は、含窒素・ホウ素不飽和七員環のジベンゾアゼピン・ボレピンをそれぞれかさ高いドナー・アクセプターとして活用することで新規 TADF 分子を設計・合成し、その光物性を調査した（Figure 1）。我々が独自に開発した Ar-Bpin をホウ素源とするボラサイクル合成法を活用してアントラセン置換ジベンゾヘテロピン類縁体を合成した。生成物は各ユニットが直交した構造を有し、溶液・固体状態にて発光し、最大 1.05 μs の蛍光寿命、最大 0.57 と中程度の量子収率を示した。

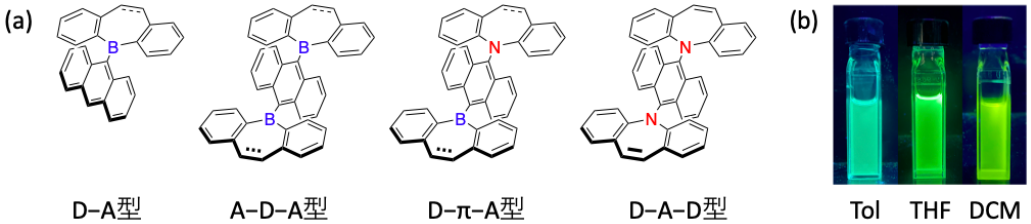


Figure 1. アントラセン置換ジベンゾヘテロピン類縁体の（a）構造、（b）発光の様子

© The Chemical Society of Japan

3 環性トリアゾールと電子不足アルキンからの立体選択的ピラゾロ[5, 1-*a*]イソインドール合成

（東工大生命理工）田中啓翔・○東屋玲奈・秦 猛志

Stereoselective Syntheses of Pyrazolo[5,1-*a*]isoindoles from Tricyclic Triazoles and Electron-deficient Alkynes

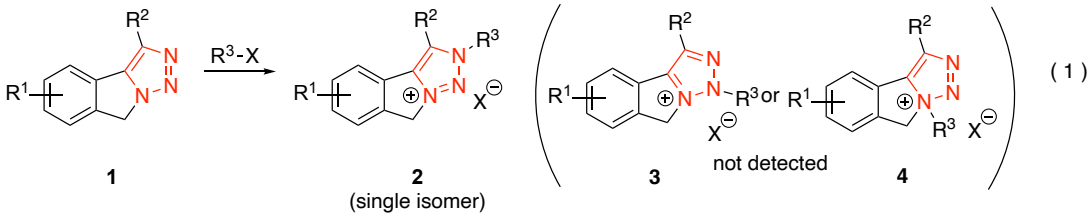
(*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*)
Keito Tanaka, ○Reina Azumaya, Takeshi Hata

Pyrazolo[5,1-*a*]isoindole skeleton is widely used as a core of various biologically active compounds and several synthetic methods have been reported. In this study, we examined the preparation of pyrazolo[5,1-*a*]isoindoles from tricyclic triazoles and electron-deficient alkynes. A quaternary salt **2** was regioselectively synthesized from tricyclic triazole **1** and alkyl halide. In addition, regioisomers **3** or **4** was not detected. Next, the reaction of **2** and an electron-deficient alkyne **5** in the presence of base afforded stereoselectively pyrazolo[5,1-*a*]isoindole **6** having an enamine moiety via 1,3-dipolar cycloaddition.

Keywords : Triazole; Pyrazolo[5,1-a]isoindole; Polycyclic Compound; Quaternary Salt

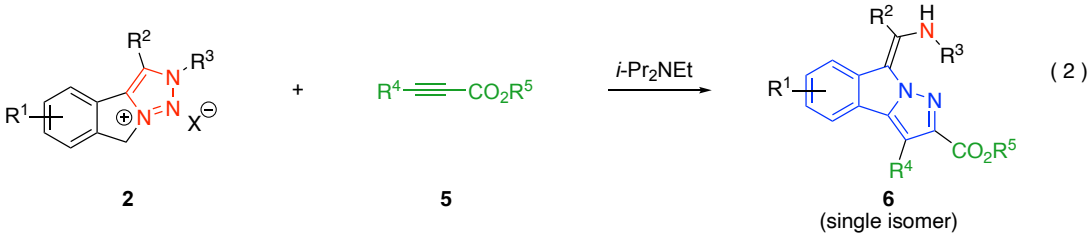
ピラゾロ[5,1-*a*]イソインドール骨格は、種々の生物活性化合物の母核として多用されており、これまで幾つか合成法が報告されている。そこで今回我々は、3 環性トリアゾールと電子不足アルキンから、ピラゾロ[5,1-*a*]イソインドール合成ができるか検討した。

はじめに、3 環性トリアゾール **1** に対してアルキルハライドを作用させると、四級塩 **2** が位置選択的に得られることがわかった。なお、位置異性体 **3** や **4** の生成は確認できなかった（式 1）。



(1)

続いて式 2 に示すように、塩基存在下、**2** に電子不足アルキン **5** を加えると、1,3-双極子環化付加を経由して、エナミンの立体化学が制御されたピラゾロ[5,1-*a*]イソインドール **6** を単一の異性体として得ることができた。



(2)

© The Chemical Society of Japan

3 環性トリアゾールと *o*-ニトロフェニルボロン酸からの蛍光性アミノ置換トリアゾロ[5, 1-*a*]イソキノリン合成

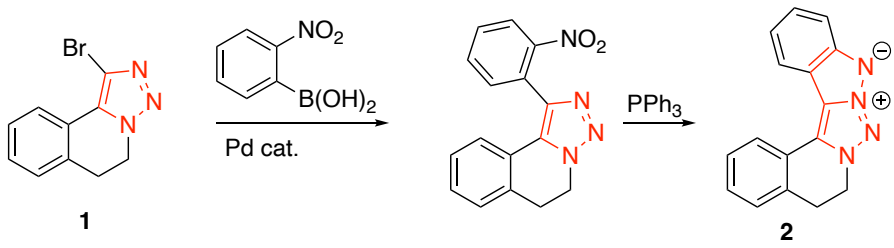
（東工大生命理工）○菊川 誠矢・海老原 未樹・秦 猛志

Preparation of Fluorescent Amino-substituted Triazolo[5,1-*a*]isoquinolines from Tricyclic Triazoles and *o*-Nitrophenylboronic Acid (*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Seiya Kikukawa, Miki Ebihara, Takeshi Hata

We have already reported that a fluorescent triazole derivative **2** could be obtained from tricyclic bromo-substituted triazoles **1** by Suzuki-Miyaura coupling reaction, followed by an intramolecular Cadogan reaction. This time, we found that fluorescent triazoles exhibiting diverse wavelengths were synthesized from various substrates and *o*-nitorophenyl boronic acids.

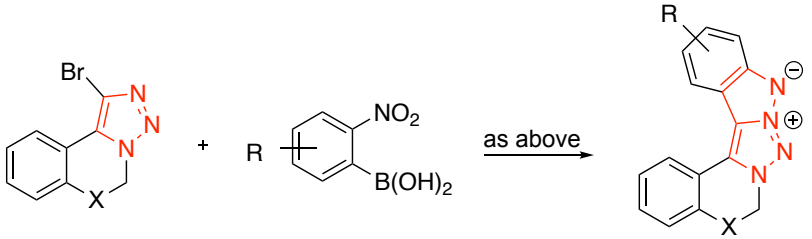
Keywords : Tricyclic Triazole; o-Nitrophenylboronic Acid; Cadogan Reaction; Triazolo[5,1-a]isoquinoline; Fluorescence

ごく最近、我々は、三環性のブロモ置換トリアゾール **1** から鈴木-宮浦カップリング反応、続く分子内カドガン反応により蛍光性のトリアゾール誘導体 **2** が得られることを見出し、すでに報告している（式 1）[1]。

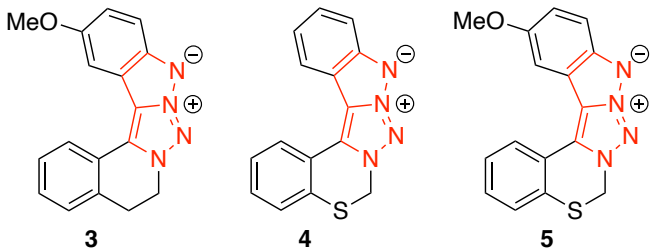


(1)

今回、下式 2 に示すように、基質やホウ酸を変換することにより、多様な波長を示す蛍光性トリアゾールを合成した。下の式 2 にいくつかの例を示す。



(2)



	3	4	5
λ_{abs} (nm)[a]	407	402	425
λ_{em} (nm)[a]	532	505	572
Φ%[a]	12.9	17.5	2.8

[a] CH_2Cl_2 was used as solvent.

1) *Org. Biomol. Chem*. **2023**, *21*, 9610-9615.

© The Chemical Society of Japan

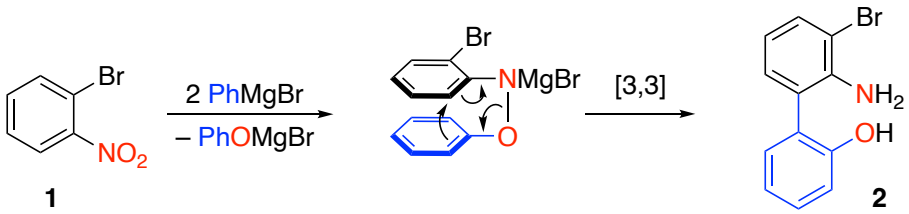
ニトロアレーンとアリールグリニャール反応剤の位置選択的 [5,5]-転位を経由するアミノビフェノール合成の DFT 計算

（東工大生命理工）○齋藤俊平・石田愛翔・金森功吏・古田忠臣・湯浅英哉・秦 猛志
DFT Calculations of Synthetic Route of Aminobiphenols from Nitroarenes and Aryl Grignard Reagents via Regioselective [5,5]-Rearrangement (*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Shumpei Saito, Manato Ishida, Takashi Kanamori, Tadaomi Furuta, Hideya Yuasa, Takeshi Hata

It is already reported that treatment of 1-bromo-2-nitorbenzene (**1**) with phenyl Grignard reagent gave aminobiphenol **2** via selective [3,3]-rearrangement. On the other hand, we have recently found that tribromo-substituted nitroarene **3** reacted with phenyl Grignard reagent to afford the aminobiphenol **4** via [5,5]-rearrangement. This time, DFT calculations were performed using Gaussian in order to clarify the reason for the difference in its selectivity. As a result, the introduction of halogens at the 3- and 5-positions facilitated the [5,5]-rearrangement.

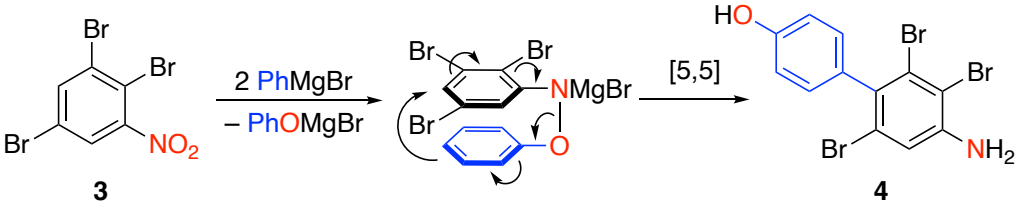
Keywords : Nitroarene; Aryl Grignard Reagents; Aminobiphenol; [5,5]-Rearrangement; DFT Calculation

下式 1 に示すように、1-ブロモ-2-ニトロベンゼン(**1**)にフェニルグリニャール反応剤を作用させると、[3,3]-転位を経由して、アミノビフェノール **2** が合成できることは既に知られている(式 1)[1]。



1 **2** (1)

一方、ごく最近、当研究室では、3 つのブロモ基を導入したニトロアレーン **3** から [5,5]-転位を経由し、アミノビフェノール **4** が合成できることを見出した(式 2)[2]。



3 **4** (2)

今回、その選択の違いが発生する理由を解明すべく、Gaussian による DFT 計算をおこなった。その結果、ニトロ基に対して 3 位と 5 位にハロゲン基を導入することで [5,5]-転位反応が進行しやすくなることがわかった。

1) Kürti, L. *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7086-7089.
2) 日本化学会第 103 春季年会、K702-2pm-08 (2023 年).

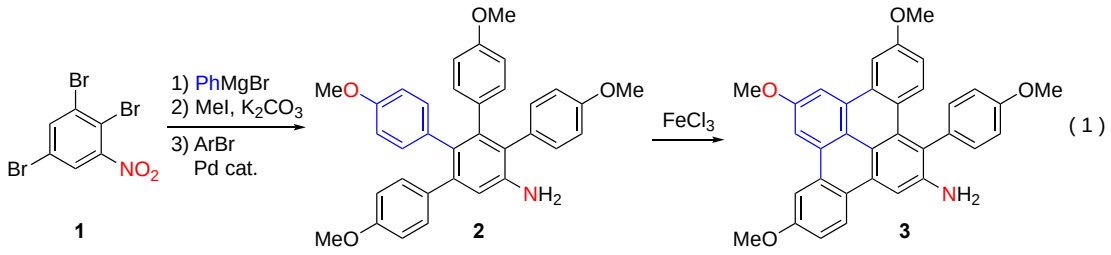
© The Chemical Society of Japan

ニトロアレーンとアリールグリニャール反応剤からのアミノビフェノールを利用するポリアリールベンゼン誘導体の簡便合成

（東工大生命理工）○石田愛翔・齋藤俊平・秦 猛志
Facile Preparation of Polyarylbenzenes by Using Aminobiphenols from Nitroarenes and Aryl Grignard Reagents (*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*)
○Manato Ishida, Shumpei Saito, Takeshi Hata

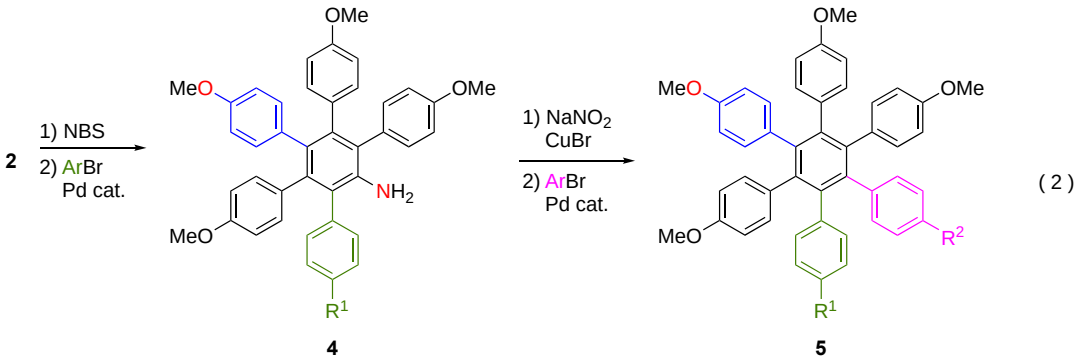
Recently, we have already reported that tetraarylbenzene **2** was synthesized by using aminobiphenols selectively obtained from **1** and PhMgBr. In this study, various pentaarylbenzenes **4** and hexaarylbenzenes **5** were easily prepared from tetraarylbenzene **2** by bromination and Suzuki-Miyaura coupling reaction, respectively.
Keywords : Polyarylbenzene; Nitroarene; Aryl Grignard Reagents; Aminobiphenol; Suzuki-Miyaura Coupling Reaction

ごく最近、我々は、**1** と PhMgBr から選択的に得られたアミノビフェノールを足掛かりに、テトラアリールベンゼン **2** や共役分子 **3** が合成できることを見出した（式 1）[1,2]。



(1)

今回、下式 2 に示すように、テトラアリールベンゼン **2** のブロモ化、および鈴木-宮浦カップリング反応により、種々のペンタアリールベンゼン **4** やヘキサアリールベンゼン **5** を位置選択的に合成できた。



(2)

1) 日本化学会第 102 春季年会、K2-4pm-05（2022 年）.
2) 日本化学会第 103 春季年会、K702-2pm-08（2023 年）.

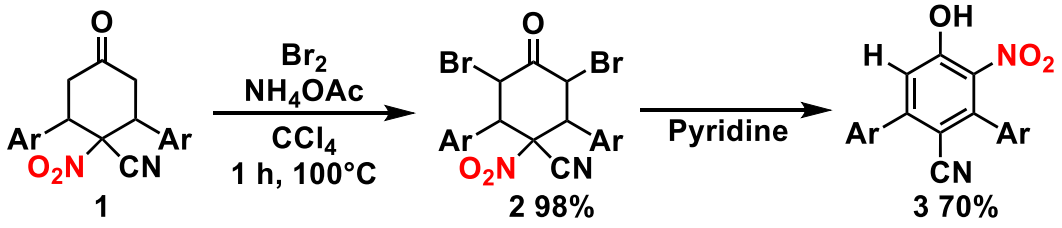
© The Chemical Society of Japan

ニトロ基の転位を鍵段階とする四置換フェノールの合成

（高知工大理工）○谷口玄汰・濱田拓実・岩井健人・西脇永敏
Synthesis of Tetrasubstituted Phenols Using Rearrangement of a Nitro Group as a Key Step
(School of Engineering Science, Kochi University of Technology) ○Genta Taniguchi, Takumi Hamada, Kento Iwai, Nagatoshi Nishiwaki

A novel synthetic method for unsymmetrical tetrasubstituted phenols was developed, in which cyclohexanone **1** with cyano and nitro groups at the 4-position was employed as a precursor. Cyclohexanone **1** was readily prepared by double Michael addition to dibenzalacetone by cyano-*aci*-nitroacetate, a self-developed cyano(nitro)methylation reagent. While the reaction mixture was complicated upon treatment of **1** with molecular bromine in the presence of an acid or a base, the use of NH_4OAc as a weak acid overcame this problem to undergo the α,α′-dibromination efficiently, which lead to compound **2**. Subsequent treatment of brominated product **2** with pyridine resulted in the [1,3] rearrangement of the nitro group accompanied by aromatization to afford tetrasubstituted phenol **3**. Furthermore, the successive reaction could be conducted in a one-pot by using hexane as a solvent in the bromination step of **1** to obtain nitrophenol **3** in 78% yield.
Keywords：Nitro Rearrangement, Cyano(nitro)methylation Reagent, Tetrasubstituted Phenol

私たちの研究室では、4 位にニトロ基と官能基を有するシクロヘキサノンをハロゲン単体で処理することにより、ニトロ基の[1,3]転位を伴った芳香族化が進行し、低収率ながら 2-ニトロフェノール誘導体が生成することを見出している。また、本反応はカルボニル基のα位がハロゲン化した後、シクロヘキサジエノンを経由して進行している可能性が高い。そこで、本反応を非対称な四置換フェノールの新規な合成法であると位置付け、その効率化と汎用性の拡張について検討を行なった。Aldol 縮合により容易に得られるジベンザルアセトンに対して、当研究室で開発したシアノニトロメチル化剤をダブルマイケル付加することにより 4 位にシアノ基とニトロ基を併せ持つシクロヘキサノン **1** を得た。酸や塩基の共存下で **1** に臭素を作用させた場合、反応系は複雑になったが、NH_4OAc を用いた際に効率良くα,α′-ジブロモ化が進行し化合物 **2** を与えた。さらにピリジンで処理をすることにより、目的のニトロ基の転位が進行しフェノール **3** を得ることに成功した。さらにブロモ化の段階の溶媒にヘキサンを用いれば、ワンポットで連続的に反応を行なうことも可能であり、収率 78%でニトロフェノールが得られることを明らかにした。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 E1133(11号館 [3階] 1133)

[E1133-1vn] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：隅田 有人、吾郷 友宏

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1133-1vn-01]
ボラート形成促進型アジド-アルキン付加環化反応における置換基効果の検討

○秋元 穂佳[1]、田口 純平[1]、大畠 瑶平[1]、丹羽 節[1,2,3]、細谷 孝充[1,2] (1. 東京医科歯科大学、2. 理化学研究所、3. 九州大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1133-1vn-02]
9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)で保護されたα-アミノ酸側鎖におけるクロスカップリング反応

○山中 大輔[1]、丹羽 節[1,2]、田口 純平[1]、隅田 有人[1]、細谷 孝充[1] (1. 東京医科歯科大学、2. 九州大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1133-1vn-03]
テトラ(1-ナフチル)ジボラン(4)の合成と性質

○谷澤 倫[1]、山下 誠[1] (1. 名古屋大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1133-1vn-04]
ホウ素架橋ヘキサゼン分子及びその誘導体の合成

○山本 真洋[1]、山下 誠[1] (1. 名古屋大学・工学研究科・有機高分子化学専攻)

16:35 ~ 16:45
休憩

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1133-1vn-05]
カルバゾール部位を有するニトロキシドラジカルホウ素錯体の合成検

○百武 梨紗[1]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[2] (1. 茨城大学、2. 兵庫県立大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[E1133-1vn-06]
ジベンゾアザボリンを基本骨格としたB-O結合を有する近紫外発光分子の合成

○髙野 直也[1]、渡邊 愛理茄[1]、楊 沛源[1]、福元 博基[1]、吾郷 友宏[2] (1. 茨城大学大学院理工学研究科、2. 兵庫県立大学大学院理学研究科)

日本語
17:05 ~ 17:15
[E1133-1vn-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

分子内に複数の窒素-ホウ素配位結合を有する蛍光性アゾメチン化合物の合成と光物性

○木戸 義人[1]、高橋 慎太郎[1]、狩野 直和[1] (1. 学習院大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ボラート形成促進型アジド–アルキン付加環化反応における置換基効果の検討

(医科歯科大生材研[1]・理研 BDR[2]・九大院薬[3])
○秋元 穂佳[1]・田口 純平[1]・大畠 瑶平[1]・丹羽 節[1,2,3]・細谷 孝充[1,2]

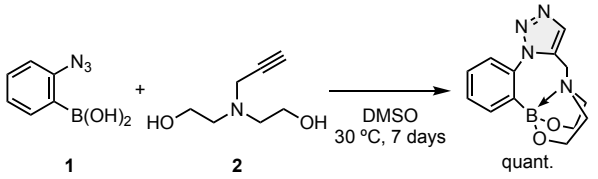
Effect of substituents on the reactivity of borate formation-triggered azide–alkyne cycloaddition

(*[1]IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ., [2]RIKEN Center for Biosystems Dynamics Research, [3]Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University)*
○Honoka Akimoto[1], Jumpei Taguchi[1], Yohei Ohata[1], Takashi Niwa[1,2,3], Takamitsu Hosoya[1,2]

Recently, we found a novel type of triazole formation accelerated by the proximity effect. The reaction proceeded via the borate formation between 2-azidophenylboronic acid and *N*-propargyl diethanolamine. Although this reaction was promising as a molecular conjugation method, it was not practical due to the insufficient reaction rate. To enhance the reactivity, we designed and synthesized different types of azides and alkynes. As a result, we found that the reaction between 2-azido-3-methylphenylboronic acid derivative and *N*-propargyl cyclic diethanolamine with an electron-withdrawing group on the alkyne moiety showed significantly improved reactivity.

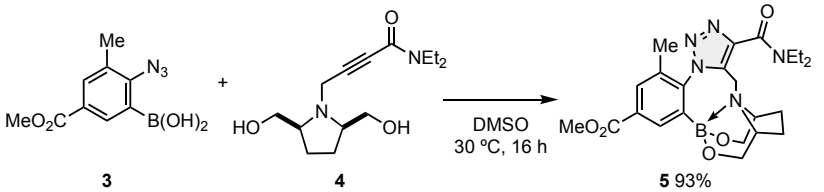
Keywords : Boron; Azide; Click reaction; Triazole; Proximity effect

アジドとアルキン間のトリアゾール形成反応は、副生成物を生じることなく、安定な結合を形成できる優れた分子連結法である。我々は最近、近接効果により加速されるトリアゾール形成反応を見出した[1)]。具体的には、2-アジドフェニルボロン酸（**1**）と *N*-プロパルギルジエタノールアミン（**2**）との間でボラートが形成されることで、アジド基とアルキン構造が近接し、その結果トリアゾール形成が促進される。本反応では、中性、室温付近の温度で添加剤を必要とせずに反応が進行することから、魅力的な分子連結法である。しかし、反応の完結に長時間を要し、実用的とは言えなかった。



1 **2**

本研究では、アジドやアルキンの構造の違いが反応性に与える影響を精査することで反応性の向上に取り組んだ。その結果、新たに設計したアジド基のオルト位にメチル基を持つ 2-アジドフェニルボロン酸 **3** とアルキン上に電子求引基を持つ環状型 *N*-プロパルギルジエタノールアミン **4** を用いて反応を行うことで著しく反応性が向上することを見出した。



3 **4** **5** 93%

1) 田口純平, 大畠瑶平, 丹羽節, 細谷孝充, 日本化学会 第 103 春季年会 (2023), K702-2pm-07.

© The Chemical Society of Japan

9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)で保護された α-アミノ酸側鎖におけるクロスカップリング反応

（東医歯大生材研[1]・九大院薬[2]）
○山中 大輔[1]・丹羽 節[1,2]・田口 純平[1]・隅田 有人[1]・細谷 孝充[1]

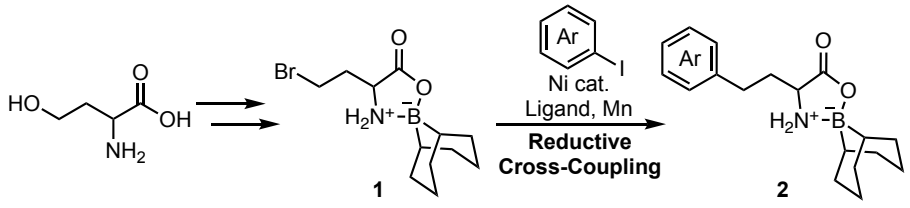
Cross-coupling reaction at the α-amino acid side chain protected by 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN)

(*[1]IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ., [2]Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyushu Univ.*)
○Daisuke Yamanaka[1], Takashi Niwa[1,2], Jumpei Taguchi[1], Yuto Sumida[1], Takamistu Hosoya[1]

Functional unnatural α-amino acids are often used to elucidate the function and dynamics of amino acids and proteins. However, their conventional synthetic methods require a multi-step process including protection and deprotection. In this study, we focused on a simultaneous protecting method of amino and carboxy groups of α-amino acids using 9-borabicyclo[3.3.1]-nonane (9-BBN), and applied it to develop a short-step synthetic method of unnatural α-amino acids under mild conditions. As a result, we have found that a 9-BBN-protected α-amino acid bearing a bromoalkyl side chain is modifiable by nickel-catalyzed reductive cross-coupling reaction.

Keywords：Unnatural amino acids; 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane; Protection

アミノ酸やその重合体であるペプチドおよびタンパク質は、生命機能を司る重要な生体分子の一つであり、それらの機能や動態を明らかにするため、アミノ酸に機能性部位を導入した非天然アミノ酸が生命科学研究においてよく利用される。これまでに様々な機能性部位を有する非天然アミノ酸が開発されてきたが、従来の合成法では、アミノ基とカルボキシ基のそれぞれの保護、脱保護を含む多段階の工程が必要である。今回我々は、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン（9-BBN）を用いてアミノ基とカルボキシ基を一挙に保護、脱保護できる手法[1)]に着目し、側鎖官能基を用いたクロスカップリング反応による非天然アミノ酸の短工程かつ穏和な条件での合成法の開発に取り組んだ。具体的には、DL-ホモセリンから誘導できる、側鎖にブロモ基を有するアミノ酸 9-BBN 保護体 **1** を用いて、ニッケル触媒を用いた還元的カップリング反応[2)]を検討した。その結果、芳香族ヨウ化物との反応が進行し、対応するアリール化体 **2** が得られることを見いだした。



1) W. H. Dent III, W. R. Erickson, S. C. Fields, M. H. Parker, E. G. Tromiczak, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1249.
2) D. A. Everson, R. Shrestha, D. J. Weix, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 920.

© The Chemical Society of Japan

テトラ(1-ナフチル)ジボラン(4)の合成と性質

（名大院工）○谷澤 倫・山下 誠

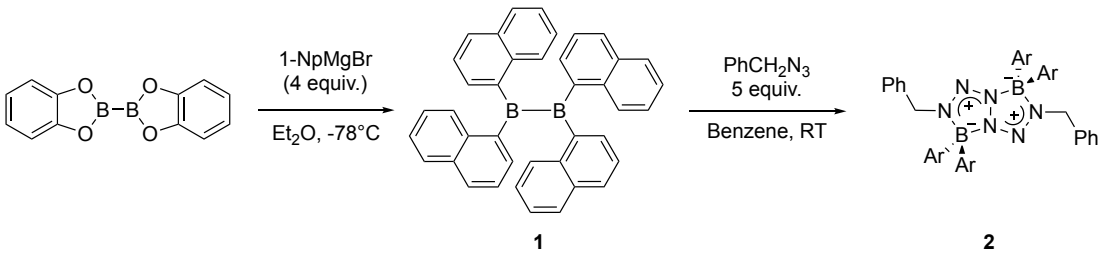
Synthesis and properties of tetra(1-naphthyl)diborane(4)

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Rin Tanizawa, Makoto Yamashita

All-carbon substituted diborane(4) is expected to exhibit high Lewis acidity because the two vacant p-orbital of the two boron atoms are not stabilized. We recently reported the synthesis of tetra(*o*-tolyl)diborane(4) as an all-carbon substituted diborane(4) and its unique reactivity to cleave bonds of various small molecules.[1)] Furthermore, the reaction of this molecule with organic azides yielded boron-bridged hexazenes, which exhibited a very strong fluorescence.[2)] In this work, we synthesized a new diborane(4) **1** having four 1-naphthyl groups with a more expanded π-conjugated system than the *o*-tolyl group, and converted it to the corresponding boron-bridged hexazene derivative **2** by reaction with benzyl azide (**Scheme 1**). The structure and optoelectronic properties of the resulting molecules will be discussed in the presentation.

Keywords: diborane(4); azide; fluorescence; hexazene; 1-naphthyl

全炭素置換ジボラン(4)はホウ素の空の p 軌道が安定化を受けないため、高いルイス酸性を示すことが期待できる。これまで当研究室では、全炭素置換ジボランとしてテトラ(*o*-トリル)ジボラン(4)の合成とそれが各種小分子の結合を切断する特異な反応性を示すことを明らかにしてきた[1)]。また有機アジドとの反応ではホウ素で架橋されたヘキサゼンが得られ、これが非常に強い蛍光を示すことがわかっている[2)]。本研究では、トリル基よりもπ共役系が伸長した 1-ナフチル基を有する新規ジボラン **1** の合成およびこれとベンジルアジドとの反応によるホウ素架橋ヘキサゼン化合物 **2** への誘導を行った(**Scheme 1**)。発表では得られた分子の構造や光電子特性の詳細を述べる。



Scheme 1. Synthesis of tetra(1-naphthyl)diborane(4) **1** and its derivatization to **2**.

1) (a) Tsukahara, N.; Asakawa, H.; Lee, K.-H.; Lin, Z.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593. (b) Katsuma, Y.; Tsukahara, N.; Wu, L.; Lin, Z.; Yamashita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018,** *57*, 6109. (c) Katsuma, Y.; Wu, L.; Lin, Z.; Akiyama, S.; Yamashita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019,** *58*, 317.
2) Yamamoto, M.; Chan, W. C.; Lin, Z.; Yamashita, M. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302027.

© The Chemical Society of Japan

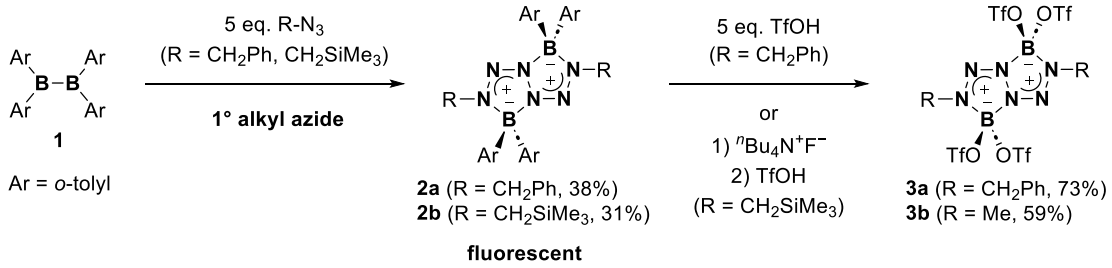
ホウ素架橋ヘキサゼン分子及びその誘導体の合成

（名大院工）○山本 真洋・山下 誠
Synthesis and derivatization of boron-bridged hexazene
(Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○ Masahiro Yamamoto, Makoto Yamashita

We recently reported characteristic reactivities of tetra(*o*-tolyl)diborane **1** toward H_2, CO, nitrile, and isocyanide.[1)–3)] The reaction of **1** with various organic azides resulted in the formation of three different compounds depending on the organic substituent. Especially, the reaction of **1** with an excess amount of 1° alkyl azide, $Me_3SiCH_2N_3$ or $PhCH_2N_3$, afforded boron-bridged hexazene B_2N_6 compounds **2a**, **2b**,[4)] exhibiting fluorescence in solution or solid state. Herein, we report the synthesis of **3a** and **3b**, derived from **2a** and **2b** via the conversion of *o*-tolyl groups on boron to triflates. In this presentation, synthesis, structure, optical properties, and further derivatization of them will be discussed.

Keywords : Diborane(4); Organic Azide; Hexazene, Fluorescent Compound

我々は最近、テトラ(*o*-トリル)ジボラン **1** の H_2・CO・ニトリル・イソシアニドへの特徴的な反応性を報告している[1)–3)]。また、ジボラン **1** と有機アジド（R–N_3）との反応において、アジドの置換基により異なる 3 種類の分子が生成することを発見した[4)]。特に、**1** と過剰量の 1 級アルキルアジド $Me_3SiCH_2N_3$、$PhCH_2N_3$ との反応では、溶液中・固体状態で蛍光を示すホウ素架橋ヘキサゼン B_2N_6 分子 **2a**, **2b** が生成することを明らかとしている。本研究では、**2a**, **2b** のホウ素上の置換基変換による光電子物性の変調や B_2N_6 骨格を持つ新奇平面分子の創出に向けて、ホウ素上のトリル基をトリフラートへ変換した誘導体 **3a**, **3b** の合成を行った。発表では得られた分子の構造・性質およびさらなる誘導化の検討についても述べる。



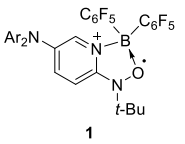
1) Tsukahara, N.; Asakawa, H.; Lee, K. H.; Lin, Z.; Yamashita, M., *J. Am. Chem. Soc*. **2017**, *139*, 2593.
2) Katsuma, Y.; Tsukahara, N.; Wu, L.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2018**, *57*, 6109.
3) Katsuma, Y.; Wu, L.; Lin, Z.; Akiyama, S.; Yamashita, M., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *58*, 317.
4) Yamamoto, M.; Chan, W. C.; Lin, Z.; Yamashita, M., *Chem. Eur. J*. **2023**, e202302027.

© The Chemical Society of Japan

カルバゾール部位を有するニトロキシドラジカルホウ素錯体の合成検討

（茨城大院理工[1]・兵庫県立大理[2]）○百武 梨紗[1]・福元 博基[1]・吾郷 友宏[2]
Synthesis of Nitroxide Radical Borane Complex Bearing a Carbazole Moiety ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo*)
○Risa Hyakutake,[1] Hiroki Fukumoto,[1] and Tomohiro Agou,[2]

Nitroxide radicals have been widely utilized in various research fields including redox catalysis, organic magnets, and spin probes, because of their thermal and chemical stability, redox activity, and coordination ability, although the application of nitroxide radicals for opto-functional materials has not been thoroughly investigated. Recently, we have reported cationic nitroxide radical-borane complexes **1** that exhibited three-state stable redox processes and NIR-II absorption characteristics (**Fig. 1**). Here we report on the synthetic investigation of neutral nitroxide radical-borane complex **4** (**Scheme 1**).



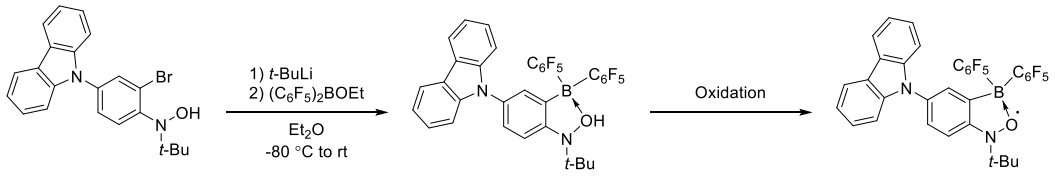
1

(Ar = C_6H_4-*p*-*t*-Bu, *p*-An)

Fig. 1

Keywords : Nitroxide radicals, O-B coordination bonds

有機ラジカル EL[1)]に代表されるように、安定ラジカルの性質を活用した光機能性材料が注目を集めているが、報告の多くはトリアリールメチル型の安定ラジカルであった。安定ラジカルの一つであるニトロキシドラジカルは、多段階酸化還元特性や、配位結合形成によって構造・性質が制御可能といった特徴から、機能性分子として注目されてきた。最近我々は、分子内 O-B 配位結合を有する π 拡張ニトロキシドラジカル **1** の合成と、酸化還元特性や NIR-II 吸収特性を報告している（**Fig. 1**）[2)]。今回、O-B 配位結合を持つ中性ニトロキシドラジカル **4** の合成検討を行ったので、その詳細について発表する（**Scheme 1**）。



2 **3** **4**

Scheme 1

1）a) Yamaguchi, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202201965.
b) Li, F. *et al. Nature* **2018**, *563*, 536-540.
2）Nakamura, M.; Hyakutake, R.; Fukumoto, H.; Agou, T. *et al. Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13675.

© The Chemical Society of Japan

ジベンゾアザボリンを基本骨格としたB-O結合を有する近紫外発光分子の合成

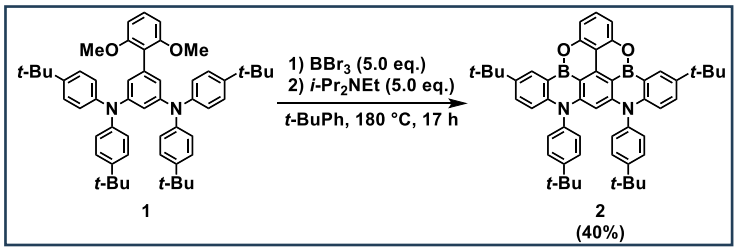
(茨大院理工[1]・兵庫県大院理[2]) ○髙野 直也[1]・渡邊 愛理茄[1]・楊 沛源[1]・福元 博基[1]・吾郷 友宏[2]

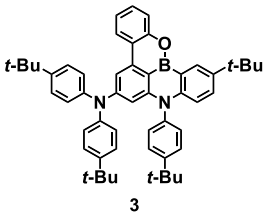
Synthesis of Near Ultraviolet Luminescent Molecules with B-O Bonds Based on a Dibenzoazaborine Framework ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Naoya Takano,[1] Erika Watanabe,[1] Peiyuan Yang,[1] Hiroki Fukumoto,[1] and Tomohiro Agou[2]

Three-coordinated boron compounds potentially exhibit unique optical and electronic properties owing to the orbital interactions between the boron empty 2p orbitals and π-conjugated systems. Ultraviolet Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) emitters have recently attracted attention as third-generation OLED materials, although reported ultraviolet TADF emitters remain underdeveloped. Therefore, development of efficient ultraviolet TADF emitters has been desired. In this study, we investigated the synthesis of a multiple resonance (MR)-type ultraviolet emissive molecule **2** bearing boronate ester moieties. Reaction of precursor **1** with 5.0 equivalents of BBr_3 in the presence of 5.0 equivalents of *i*-Pr_2NEt at 180 °C for 17 h resulted in demethylation followed by direct C-H borylation to afford the target molecule **2** in 40% yield. In the presentation, details of the demethylation-direct borylation reaction will be described. Application of this reaction for other types of boronate-ester compounds will also be presented.

Keywords : Organic Luminescence Molecule, Thermally Activated Delayed Fluorescence

三配位状態のホウ素化合物は、空軌道を介した特異なπ共役が可能であるため、三配位ホウ素をπ共役系に組み込んだ含ホウ素π共役分子は特異な光物性や電子物性の発現が期待される。また、近年、第3世代の有機EL材料として紫外TADF発光体 が関心を集めているが、報告されている紫外TADF発光体 は発光効率が低く、より高効率な紫外TADF発光体の創製が求められている。本研究では、ボリン酸エステル構造を有する多重共鳴型[1]分子 **2** の合成検討を行った。前駆体 **1** に対して BBr_3 を5.0当量、*i*-Pr_2NEt 5.0 当量を加え、180 °C で17時間反応させると、脱メチル化と直接ホウ素化が進行し目的分子 **2** を収率 40% で得ることができた。発表では脱メチル化―直接ホウ素化の条件検討の詳細と、脱メチル化―直接ホウ素化で得られた分子 **3** などの性質についても併せて報告する。





1) Hatakeyama, T. *et al. Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777-2781.

© The Chemical Society of Japan

分子内に複数の窒素–ホウ素配位結合を有する蛍光性アゾメチン化合物の合成と光物性

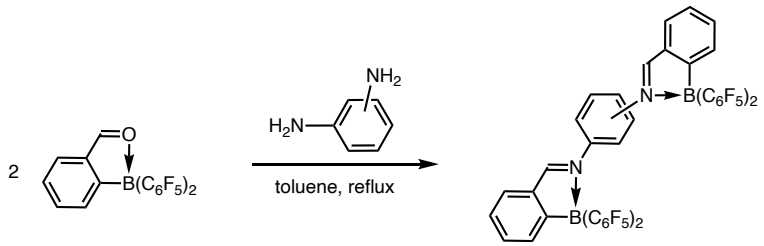
（学習院大理）○木戸 義人・高橋 慎太郎・狩野 直和

Synthesis and photophysical properties of fluorescent azomethine compounds bearing multiple intramolecular nitrogen–boron dative bonds (*Faculty of Science, Gakushuin University*)
○Yoshito Kido, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

Azomethines are generally known as non-fluorescent compounds. In contrast, 2-borylbenzylideneamine derivatives bearing intramolecular nitrogen–boron dative bond has been reported to exhibit fluorescence. The extension of the π-conjugation system including the azomethine moiety is expected to modify its photophysical properties. In this study, we extended π-conjugation by connecting two azomethine moieties with *o*-, *m*-, and *p*-phenylene linkers. The bis(azomethine)s were synthesized by condensation of 2-(diarylboryl)benzaldehyde with phenylenediamines. Both absorption and fluorescent maxima were red-shifted from those of the reported 2-(diarylboryl)benzylideneaniline. X-ray crystal structures of these compounds will be reported.
Keywords : azomethine; boron; fluorescent compound; dative bond; fluorescent property

一般にアゾメチンは蛍光を発しないことが知られている。しかし、分子内窒素–ホウ素配位結合を有する 2-ボリルベンジリデンアミン誘導体は蛍光発光特性を示すことが報告されている [1),2)]。アゾメチンを含むπ共役系を伸長することで、吸収波長や蛍光特性のさらなる変化が可能になると期待される。そこで本研究では、窒素–ホウ素配位結合を形成する２つのアゾメチン部位を *o*-, *m*-, *p*-フェニレンを介して連結することで、π共役を拡張した蛍光性化合物を合成し、その光物性を明らかにした。

2-(ジアリールボリル)ベンズアルデヒドと *o*-, *m*-および *p*-フェニレンジアミンを脱水縮合させることで、目的のフェニレンビス(アゾメチン)をそれぞれ合成した。各化合物の構造は X 線結晶構造解析により決定した。合成した３種類のフェニレンビス(アゾメチン)のトルエン溶液に光照射すると、*m*-および *p*-置換体は青白色の蛍光発光を示し、*o*-置換体は黄色の蛍光発光を示した。これらの化合物の吸収波長および蛍光波長は 2-(ジアリールボリル)ベンジリデンアニリン [1)]の場合と比べて長波長シフトしていた。



1) Yoshino, J.; Kano, N.; Kawashima, T. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7496.
2) Neue, B.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Fukazawa, A.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Würthwein, E.-U. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2176.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A 講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭 A 講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:20 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-1am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：大村 修平、長尾 一哲

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1142-1am-01]
銅/ヨウ素協奏触媒を用いるエナンチオ選択的酸素酸化的環化反応
○松山 俊輝[1]、井原 颯紀[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1142-1am-02]
フェノール類とスチレン類のエナンチオ選択的酸化的[3+2]環化付加反応に有効なキラル鉄(III)触媒の開発
○松田 春輝[1]、野村 晃佑[1]、松井 開[1]、大村 修平[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
9:50 ~ 10:00
[E1142-1am-03]
リチウムアセチリドのケトンへのエナンチオ選択的付加反応に有効なキラル大環状触媒
○石原 一彰[1]、山下 賢二[2]、山川 勝也[1]、望月 拓哉[1]、松井 開[1]、波多野 学[3] (1. 名大、2. 静岡県立大、3. 神戸薬科大)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1142-1am-04]
銀塩を触媒とするトリオールの選択的酸化によるγ-ヒドロキシケトンの合成
○青木 祐太[2]、長谷川 真士[2]、真崎 康博[2]、普神 敬悟[1]、石川 慎吾[1] (1. 東京医科大学、2. 北里大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1142-1am-05]
ホスフィノ基を有するPheox-Al触媒によるエポキシドと二酸化炭素もしくはイソシアナートとの位置選択的[3+2]付加環化
○万代 賢辰[1]、西本 能弘[1]、安田 誠[1] (1. 阪大院工)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1142-1am-06]
柔軟構造を有する不斉分子触媒の開発（１）：不斉共役付加反応における溶媒制御型のエナンチオ選択性の反転
○風間 咲乃[1]、山中 正浩[1] (1. 立教大学)

日本語
10:40 ~ 10:50

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1142-1am-07]
柔軟骨格を有する不斉分子触媒の開発（２）：エントロピー駆動型不斉ホウ素化反応
○山中 正浩[1]、宮澤 奈保子[1] (1. 立教大学)

日本語
10:50 ~ 11:00
[E1142-1am-08]
光化学的あるいは電気化学的手法を活用したカルボン酸からブレスロー中間体の触媒的形成
○下野 広樹[1]、日下部 真優[2]、長尾 一哲[1]、大宮 寛久[1] (1. 京大化研、2. 金沢大院医薬保)

日本語
11:00 ~ 11:10
[E1142-1am-09]
アルケンのエナンチオ選択的ブロモアジド化反応の開発に向けたキラルLewis塩基触媒の探索
○浦田 真由[1]、永見 圭悟[1]、大村 修平[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
11:10 ~ 11:20
[E1142-1am-10]
Catalytic 1,1-Cyanoalkylation of Electron-Deficient Olefins
○Duc An Truong[1,2], Kohsuke Ohmatsu[1,2], Takashi Ooi[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 2. Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University)

© 2024 公益社団法人日本化学会

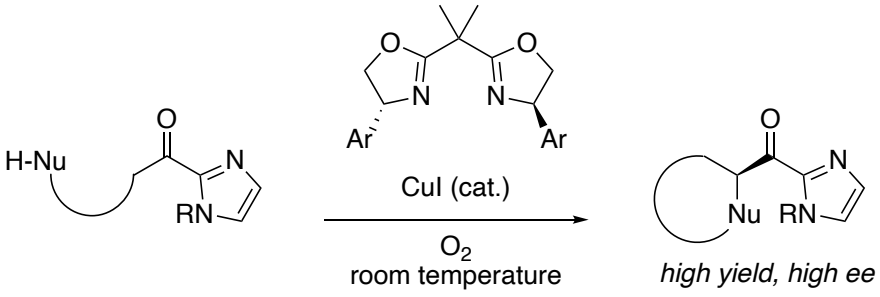
銅/ヨウ素協奏触媒を用いるエナンチオ選択的酸素酸化的環化反応

(名大院工)○松山 俊輝・井原 颯紀・加藤 丈裕・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰
Enantioselective Cu/I Hybrid Catalysis for Aerobic Oxidative Cyclization (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Shunki Matsuyama, Soki Ihara, Takehiro Kato, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have previously developed oxidative coupling reactions catalyzed by hypoiodite salts, which are generated *in situ* from the corresponding ammonium iodides with hydrogen peroxide or alkyl hydroperoxides as oxidants. If oxygen can be substituted for peroxides as a terminal oxidant, a more ideal oxidation system might be expected. Here, we developed the Cu/I hybrid catalysis for the aerobic oxidative coupling reaction. Moreover, we achieved the enantioselective oxidative cyclization of oxocarboxylic acids, oxo-phenols, and oxo-alcohols by using chiral bis(oxazoline) ligands.
Keywords: Cu/I; Hybrid catalysis; Aerobic oxidation; Enantioselective; Oxidative cyclization

当研究室ではこれまでに第四級アンモニウムヨウ化物と過酸化水素又はアルコールの過酸化物から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒を用いる酸化的カップリング反応を開発している[1)]。一方、共酸化剤として用いてきた過酸化物を、酸素に代えられるのであれば、より理想的な酸化システムになると期待される。

今回、我々は銅/ヨウ素協奏触媒[2)]を用いる酸素酸化的カップリング反応を開発した。本触媒は、Wacker 酸化から着想を得て、酸素を酸化剤に銅を酸化助触媒として用いる。即ち、酸素によって酸化される Cu(II)あるいは Cu(III)が I^- を酸化して I^+ 活性種が生成することで望むカップリング反応が進行すると考えられる。さらに、銅の不斉配位子としてキラルビスオキサゾリンを用いることで、オキソカルボン酸のエナンチオ選択的酸素酸化的ラクトン化反応を達成した。本触媒において銅は酸化助触媒としてだけではなく、不斉触媒としても働く。本触媒は、オキソフェノールやオキソアルコールの酸素酸化的エーテル環化反応にも拡張できた。



1) M. Uyanik, K. Ishihara, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 177.
2) F. Wu, J. P. Ariyarathna, N. Alom, N. Kaur, W. Li, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 886.

© The Chemical Society of Japan

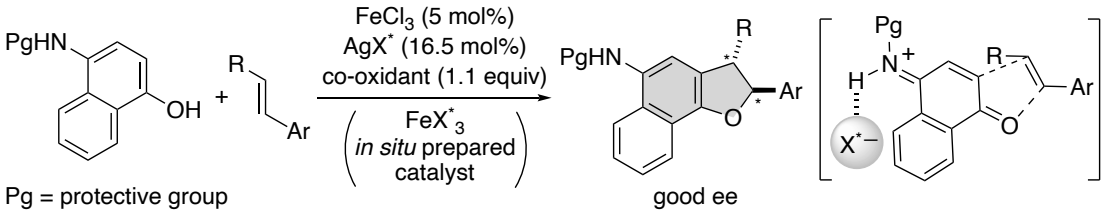
フェノール類とスチレン類のエナンチオ選択的酸化的[3+2]環化付加反応に有効なキラル鉄(Ⅲ)触媒の開発

（名大院工）○松田 春輝・野村 晃佑・松井 開・大村 修平・石原 一彰

Development of Chiral Iron(III) Catalysts for Enantioselective Oxidative [3+2] Cycloaddition of Phenols with Styrenes (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Haruki Matsuda, Kohsuke Nomura, Kai Matsui, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

Oxidative [3+2] cycloaddition of phenols with styrenes has attracted much attention as a method for constructing 2,3-dihydrobenzofuran skeleton, which is found in many natural products.[1] However, the development of enantioselective variants of these reactions has been still challenging because they require precise control of the reactivity of highly reactive and labile cationic intermediates in an enantioselective fashion.[2] Recently, our group has been developing asymmetric catalysis using environmentally benign chiral iron catalysts.[3] Here, we have developed chiral iron(III) catalysts for enantioselective oxidative [3+2] cycloaddition of phenols with styrenes. In the presence of co-oxidant, 4-aminonaphthol derivatives reacted with styrenes to provide the corresponding 2,3-dihydrobenzofurans with good enantioselectivity by using chiral iron(Ⅲ) catalysts which could be prepared *in situ* from $FeCl_3$ and chiral silver salts.
Keywords : Chiral Iron(Ⅲ) Catalyst; Phenol; Styrene; [3+2] Cycloaddition; 2,3-Dihydrobenzofuran

多くの天然物に含まれる 2,3-ジヒドロベンゾフラン骨格の構築方法として、フェノール類とスチレン類の酸化的[3+2]環化付加反応が注目されている [1)]。しかし、高活性かつ不安定なカチオン性中間体の反応性を精密に不斉制御するのが難しいことから、エナンチオ選択的手法はほとんど開発されていない [2)]。当研究室では、元素戦略の観点から、キラル鉄触媒を用いる不斉触媒反応を開発している [3)]。今回、我々はフェノール類の酸化的[3+2]環化付加反応に有効なキラル鉄(III)触媒を開発した。共酸化剤存在下、$FeCl_3$ とキラル銀塩から反応系中で調製可能なキラル鉄(Ⅲ)触媒を用いることで、4-アミノナフトール類とスチレン類の酸化的[3+2]環化付加反応が進行し、対応する 2,3-ジヒドロベンゾフラン類を良好なエナンチオ選択性で得ることに成功した。



1) Blum, T. R.; Zhu, Y.; Nordeen. S. A.; Yoon, T. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53,* 11056.
2) Yu, Q.; Fu, Y.; Huang, J.; Qin, J.; Zuo, H.; Wu, Y.*; Zhong, F. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7285.
3) Ohmura, S.; Katagiri, K.; Kato, H.; Horibe, T.; Miyakawa, S.; Hasegawa, J.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145,* 15054.

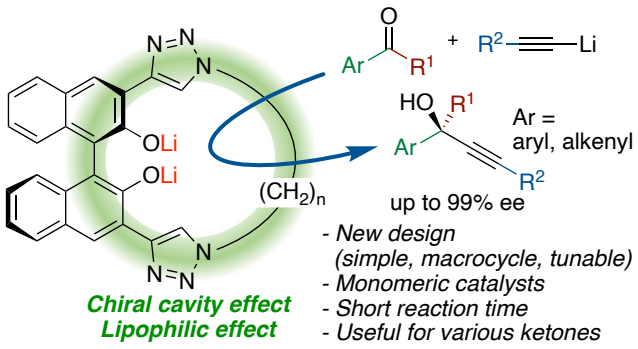
© The Chemical Society of Japan

Chiral Macrocyclic Catalysts for the Enantioselective Addition of Lithium Acetylides to Ketones

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka,* [3]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe Pharmaceutical University*) ○ Kazuaki Ishihara,[1] Kenji Yamashita,[2] Yuji Tabada,[1] Katsuya Yamakawa,[1] Takuya Mochizuki,[1] Kai Matsui,[1] Manabu Hatano[3]

Keywords: Chiral Macrocyclic Catalysts; Enantioselective Addition; Lithium Acetylides; Ketones; Optically Active *tertiary*-Alcohols

Alkynyl addition to carbonyl compounds is a valuable synthetic method for the preparation of versatile chiral alcohols that are widely found in pharmaceuticals and natural products. Although a variety of enantioselective variations have been reported, alkynyl addition to simple ketones remains an unmet challenge due to their low reactivity and difficult enantiofacial discrimination.[1] Here, we report a method for the catalytic enantioselective addition of lithium acetylide to a variety of ketones using macrocyclic lithium binaphtholates as catalysts.[2] These reactions generally suffer from facile aggregation of lithium species, which leads to less active and selective catalysts. The macrocyclic structure designed in this study prevents such aggregation, affording a monomeric and highly active catalyst that can furnish enantioenriched tertiary alcohols from a variety of ketones within 5−30 min. Moreover, the confined cavity and lipophilicity of the macrocycle confer substrate specificity on the system, demonstrating a multiselectivity similar to that of enzymatic reactions. Thus, these findings offer new insights into the rational design of small-molecule artificial enzymes that exhibit high levels of reactivity and multiselectivity.



1) a) K. Tanaka, K. Kukita, T. Ichibakase, S. Kotani, M. Nakajima, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5614–5616. b) S. Kotani, K. Kukita, K. Tanaka, T. Ichibakase, M. Nakajima, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4817–4825.

2) K. Yamashita, Y. Tabata, K. Yamakawa, T. Mochizuki, K. Matsui, M. Hatano, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 26238–26248.

© The Chemical Society of Japan

銀塩を触媒とするトリオールの選択的酸化によるγ-ヒドロキシケトンの合成

（東京医大化[1]・北里大理[2]）○青木 祐太[2]・長谷川 真士[2]・真崎 康博[2]・普神 敬悟[1]・石川 慎吾[1]

Silver-Catalyzed Selective Oxidation of Primary Alcohols in Triols to γ-Hydroxy Ketones

([1]*Department of Chemistry, Tokyo Medical University,* [2]*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Yuta Aoki[2]・Masashi Hasegawa[2]・Yasuhiro Mazaki[2]・Keigo Fugami[1]・Shingo Ishikawa[1]

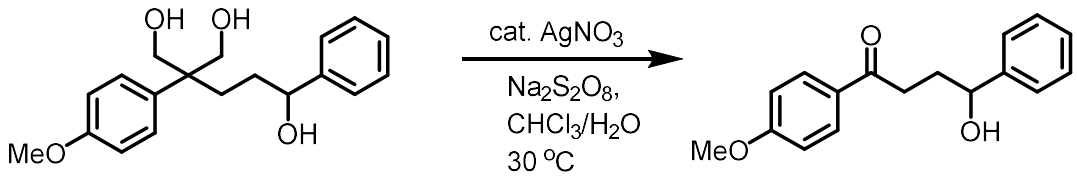
Selective oxidation of alcohols is one of the most important reactions in the efficient construction of carbon skeletons. For example, manganese oxide can selectively oxidize only highly reactive benzyl or allyl alcohols in the presence of several alcohols. Generally, it is difficult to oxidize other co-existing alcohols without protecting the highly reactive alcohol. In this study, we report here that we found that the primary alcohol moiety can be selectively oxidized and converted in the presence of primary alcohols and benzyl alcohols.

Treatment of triols with catalytic amount of $AgNO_3$ and $Na_2S_2O_8$ as oxidants in a 1:1 mixture of $CHCl_3/H_2O$ at 30 ºC for 24 h gave desired γ-hydroxy ketones in moderate yields.

Keywords : silver, catalyst, selective oxidation, γ-hydroxy ketones, triol

アルコールの選択的酸化反応は炭素骨格を効率的に構築するうえで重要な反応の一つである。たとえば、酸化マンガンは複数のアルコール共存下で、反応性の高いベンジルあるいはアリルアルコールのみを選択的に酸化することができる。一般に、反応性の高いアルコールを保護することなく共存する他のアルコールを酸化することは困難である。本研究では、第一級アルコールとベンジルアルコール共存下で、第一級アルコール部位を選択的に酸化変換できることを見出したのでこれを報告する。

トリオールに対して、触媒量の硝酸銀と酸化剤の過硫酸ナトリウムを $CHCl_3/H_2O$ の 1:1 混合溶液中、30℃で 24 時間反応させた。ベンジル位のアルコールを酸化させることなく、1,3-ジオール部位の酸化反応が進行し、γ-ヒドロキシケトンを良好な収率で与えた。



© The Chemical Society of Japan

ホスフィノ基を有する Pheox-Al 触媒によるエポキシドと二酸化炭素もしくはイソシアナートとの位置選択的[3+2]付加環化

（阪大院工）西本　能弘・○万代　賢辰・安田　誠

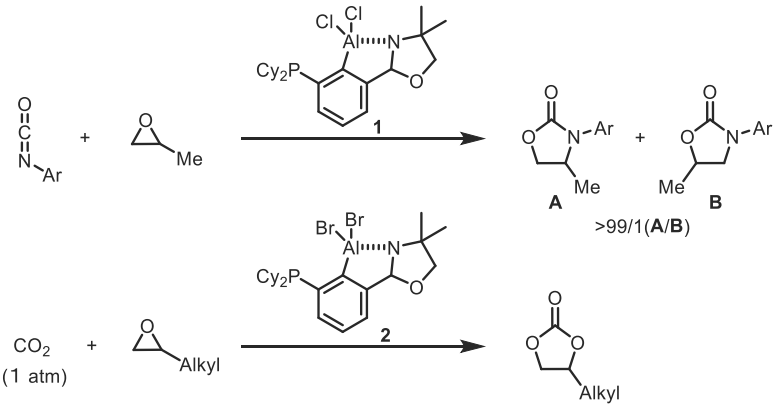
Regioselective [3+2] cycloaddition of epoxides with CO_2 or isocyanates catalyzed by Pheox-Al catalysts with phosphino groups (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

Yoshihiro Nishimoto, ○Kenshin Mandai, Makoto Yasuda

Oxazolidinone skeletons are important building blocks for biologically and pharmacologically active compounds. Cyclic carbonate skeletons are used in electrolytes for lithium ion batteries and nonprotic polar solvents. A cycloaddition reaction is a highly atom-economical method for the synthesis of these compounds; however, there are problems such as a large loading-amount of catalyst, the use of rare metal catalysts, high temperature and high pressure conditions, and the need for additives. In this study, we synthesized Pheox-Al complexes with a phosphino group at the *ortho* position of the aryl substituent. The phosphino group does not coordinate to the Al center and acts as a Lewis base, accelerating the complexation between a Pheox-Al complex and CO_2 or isocyanates. The Pheox-Al complexes catalyzed the cycloaddition reaction of isocyanate with epoxide in high yield and regioselectivity. And, the cycloaddition reaction of CO_2 and aliphatic epoxides proceeded under atmospheric CO_2 without any additives.

Keywords : Pheox-Al complex; Phosphino group; CO_2; epoxide; [2+3] cycloaddition reaction

オキサゾリジノン骨格はビルディングブロックとして創薬や農薬分野において重要である。また、環状カーボナート骨格はリチウムイオン電池の電解質などとして有用であり、効率的な合成法が必要である。高い原子効率での合成する手法として付加環化反応があるが、使用する触媒量が多いことや、レアメタルの使用、高温高圧条件、添加剤の必要性などの問題点[1]がある。本研究では、ホスフィノ基を有する Pheox-Al 錯体（**1** と **2**）を合成し、これらを触媒として用いることでイソシアナートとエポキシドの付加環化反応が高位置選択的に進行することを見出した。また、CO_2 と脂肪族エポキシドの付加環化反応も常圧かつ添加剤無しで進行することも判明した。ホスフィノ基が Al 中心に配位せず、ルイス塩基として作用することで、イソシアナートや CO_2 と付加錯体を形成し、触媒活性種として働くことが本反応の鍵である。



1) J. A. Castro-Osma, A. Earlam, A. Lara-Sánchez, A. Otero, M. North, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2100.

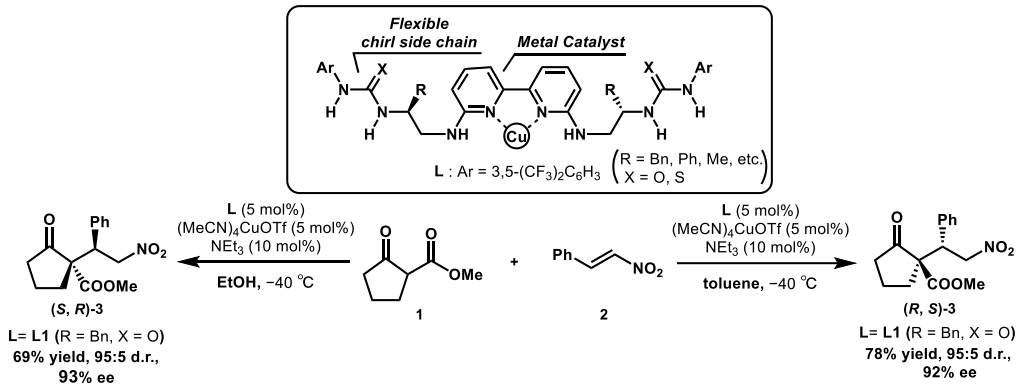
© The Chemical Society of Japan

柔軟構造を有する不斉分子触媒の開発（１）：不斉共役付加反応における溶媒制御型のエナンチオ選択性の反転

（立教大院理）○風間　咲乃・山中　正浩
Development of conformationally flexible chiral Bipyridine ligand (1): solvent-dependent reversal of enantioselectivity in asymmetric conjugate addition (*Graduate School of Science, Rikkyo University*) ○Sakino Kazama, Masahiro Yamanaka

Most of privileged chiral ligands have rigid structures, controlling the stereoselectivity by the steric repulsion with bulky substituents on the ligands. In contrast, we have designed a conformationally flexible chiral bipyridine ligand (**L1**) that can stabilize a desired transition state by multiple hydrogen-bonding interactions with the substrate. The flexible chiral side chain could conformationally change in response to reaction conditions such as solvent and reaction temperature, significantly changing the stereoselectivity. In this study, we realized the asymmetric Michael reaction of cyclic β-ketoester (**1**) and nitrostyrene (**2**) using **L1**-CuOTf catalyst with high enantioselectivity. Furthermore, the enantioselectivities were completely reversed at the high levels depending on solvents. To investigate the stereocontrol mechanism, circular dichroism measurements and DFT calculations were conducted.
Keyword: Asymmetric catalyst, Asymmetric Michael reaction, Enantioswitch, Theoretical calculation

不斉分子触媒の多くは剛直な骨格を有し、触媒と基質との立体反発によって高エナンチオ選択性を発現している。一方、我々が開発した柔軟なキラル側鎖を有する新規ビピリジン配位子（**L1**）では、多点水素結合を介した触媒と基質との相互作用によって、特定の遷移状態を安定化すると考えられる。さらに柔軟なキラル側鎖が溶媒などの外部環境に応じて立体配座を変化させ異なる不斉反応場を提供できれば、単一の分子触媒を用いて立体選択性を自在に変化させることができると考えた。そこで、**L1** 独自の機能開発を指向して、β-ケトエステル(**1**)とニトロスチレン(**2**)の不斉共役付加反応の検討を行った。その結果、**L1**-CuOTf 触媒を用いることで 90% ee 以上の高エナンチオ選択性が発現することを見出し、溶媒に依存して高選択的にエナンチオ選択性が反転することを見出した。反応検討に併せて、円二色性測定の活用や DFT 計算による遷移構造探索によって、本反応の立体制御機構について検討した。



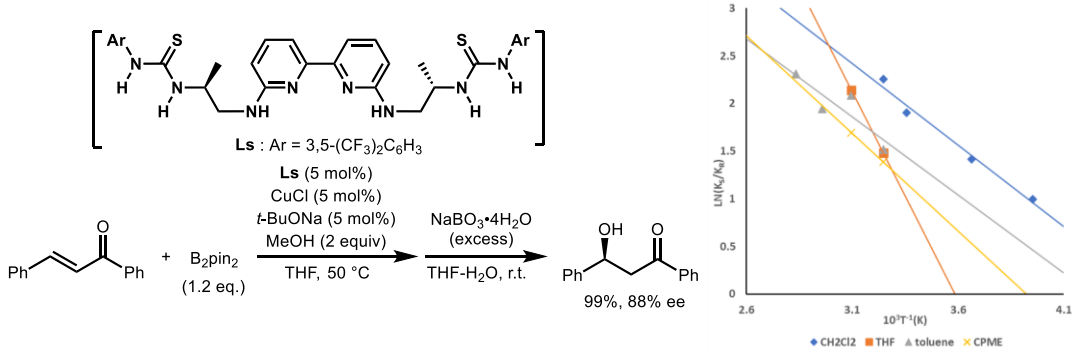
© The Chemical Society of Japan

柔軟骨格を有する不斉分子触媒の開発（２）：エントロピー駆動型不斉ホウ素化反応

（立教大院理）○山中　正浩・宮澤　奈保子
Development of conformationally flexible chiral Bipyridine ligand (2): Entropy-driven asymmetric borylation of α,β-Unsaturated ketones (*Graduate School of Science, Rikkyo University*) ○Masahiro Yamanaka, Nahoko Miyazawa

We have developed a novel chiral bipyridine ligand bearing a flexible side chain that could play as a molecular recognition site through multiple hydrogen bonds. In this study, we applied this ligand to asymmetric borylation of α,β-unsaturated ketones. The reaction of chalcone derivatives with bis(pinacolato)diboron in the presence of CuCl and the chiral bipyridine-thiourea ligand afforded the corresponding products in high yields with high enantioselectivities (up to 99%, 88% ee). The enantioselectivity increased with increasing the reaction temperature. Such an unusual temperature profile was uncovered by Eyring analysis, indicating that this reaction is essentially an entropy-controlled process.
Keyword: Asymmetric catalyst, Asymmetric borylation, Entropy driven reaction, Theoretical calculation

我々は金属塩を補足するビピリジン部位に分子認識機能を有する柔軟なキラル側鎖を付与した不斉配位子を開発している[1]。本研究では、カルコンの不斉ホウ素化反応に適用したところ、CH_2Cl_2 中、35 ℃、0.5 M にて、CuCl 存在下、ビピリジン-チオウレア配位子(**Ls**)を用いた時に、ホウ素化反応と続く酸化反応によって対応するアルコールが 92%、81% ee で得られた。本反応では、反応温度の上昇に伴ってエナンチオ選択性が向上したため、Eyring Plot による詳細な分析を行ったところ、CH_2Cl_2 のみならず THF、toluene、CPME などの溶媒においても、本反応はエントロピー支配反応であることが分かった。さらに濃度について検討を行ったところ、低濃度であるほどエナンチオ選択性が向上する傾向が見られ、THF 中、50 ℃、0.05 M の条件下にホウ素化反応を行い、それに続く酸化反応によって対応するアルコールを 99%、88% ee で得ることができた。



1） Tsutsumi, R.; Taguchi, R.; Yamanaka, M. *ChemCatChem*. **2021**, *14*, e202101278.

© The Chemical Society of Japan

光化学的あるいは電気化学的手法を活用したカルボン酸からブレスロー中間体の触媒的形成

（京大化研[1]・金沢大院医薬保[2]）○下野 広樹[1]・日下部 真優[2]・長尾 一哲[1]・大宮 寛久[1]

Catalytic Generation of Breslow Intermediate from Carboxylic Acid Using Photochemical or Electrochemical Approach

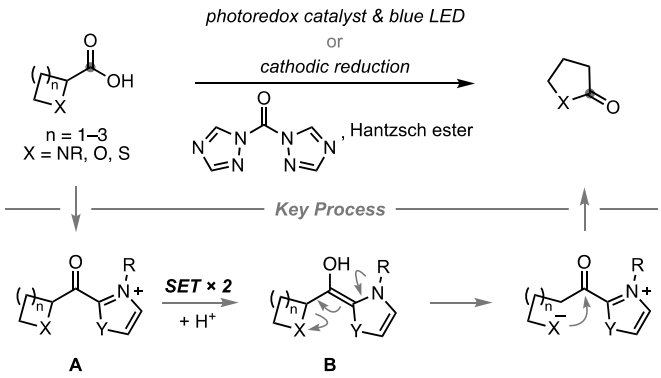
([1]*ICR, Kyoto Univ.* ·[2]*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*)
○Hiroki Shimono,[1] Mayu Kusakabe[2], Kazunori Nagao[1], Hirohisa Ohmiya[1]

We report a new approach to catalytic generation of a Breslow intermediate from carboxylic acids through reductive radical-polar crossover combining N-heterocyclic carbene catalyst and photochemical or electrochemical reduction. Therein, acylazolium species derived from NHC, carboxylic acids and condensation reagent receives two electrons from sacrificial reductants through photoredox catalysis or cathode, producing the corresponding Breslow intermediate. This protocol could be applied to ring expansion reaction of cyclic aliphatic carboxylic acids or Stetter reaction.

Keywords : Photoredox catalyst, Cathodic reduction, N-Heterocyclic Carbene, Breslow intermediate

N-ヘテロ環カルベン（NHC）触媒とアルデヒドが反応して生成するブレスロー中間体は、アシルアニオン等価体として、多様な触媒的アシル化反応に利用されている。今回、我々は、光化学的あるいは電気化学的手法と NHC 触媒を組み合わせることで、安定かつ豊富なカルボン酸からブレスロー中間体を触媒的に形成させることに成功した。本手法は、環状カルボン酸の環拡大やステッター反応に適用することができた。

N-トシルプロリン、カルボニルジトリアゾール、ハンチュエステルを 10 mol %の NHC 触媒と炭酸セシウム、1 mol %の有機光酸化還元触媒 5CzBN の存在下、アセトン溶媒中、青色 LED （440 nm）を照射して反応させたところ、一炭素環拡大反応が進行し、6 員環ラクタムが得られた。本反応系は、さまざまな環状カルボン酸の一炭素環拡大に適用できた。本反応機構は、１）NHC 触媒/カルボン酸/カルボニルジトリアゾールの反応によるアシルアゾリウム種 **A** の形成、２）光酸化還元触媒による **A** の一電子還元（2 回）を経由したブレスロー中間体 **B** の形成、３）NHC 上の窒素原子からの押し込みによる環開裂続く再環化を含む。**A** の一電子還元は陰極還元で代替することも可能であった。



© The Chemical Society of Japan

アルケンのエナンチオ選択的ブロモアジド化反応の開発に向けたキラル Lewis 塩基触媒の探索

（名大院工）○浦田 真由・永見 圭悟・大村 修平・石原 一彰

Exploration of Chiral Lewis Base Catalysts for Enantioselective Bromoazidation of Alkenes

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)
○Mayu Urata, Keigo Nagami, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

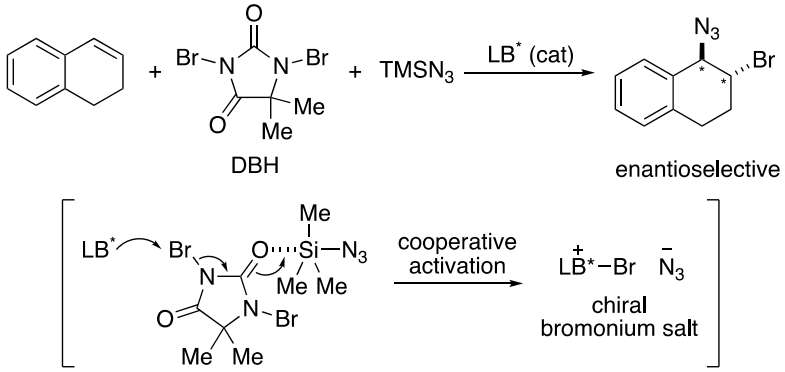
Bromoazidation of alkenes has received great attention since the resulting bromoazides provide access to various nitrogen-containing natural products through the transformations of bromine and the concise construction of triazole or amine moiety from azide group. However, the substrate scope of previously reported enantioselective reactions was limited to the alkenes which have functional groups to recognize chiral catalysts.[1,2] Therefore the development of alternative methods is still highly desirable. Our group has previously reported Lewis base–silyl Lewis acid cooperative catalyst for iodochlorination of alkenes.[3]

Here, we found that the judicious choice of chiral Lewis base catalyzed enantioselective bromoazidation to afford the 1,2-bromoazidoalkanes enantioselectively even using alkenes having no functional groups.

Keywords : Bromoazidation; Chiral Lewis Base Catalyst; Electrophilic Brominating Reagent; Alkene; Nitrogen-containing Natural Product

アルケンのブロモアジド化反応は、変換容易な臭素と、トリアゾールやアミンの前駆体となるアジド基を一挙に導入できる手法として、含窒素天然物合成への応用が期待されている。しかし、これまでに報告されているエナンチオ選択的反応は、基質の官能基に依存した手法に限定される [1,2]。当研究室では、Lewis 塩基–シリル Lewis 酸協奏型触媒を用いるアルケンのヨードクロロ化反応を開発している [3]。

今回、我々は、本触媒システムをエナンチオ選択的ブロモアジド化反応へ適用し、適切なキラル Lewis 塩基触媒を用いることで、官能基を有しないアルケンのブロモアジド化反応がエナンチオ選択的に進行することを見出した。



1) P. Zhou, L. Lin, L. Chen, X. Zhong, X. Liu, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13414.
2) F. J. Seidl, C. Min, J. A. Lopez, N. Z. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15646.
3) K. Nagami, S. Ohmura, K. Ishihara, *Asian. J. Org. Chem.* **2023**, *12,* e202300228.

© The Chemical Society of Japan

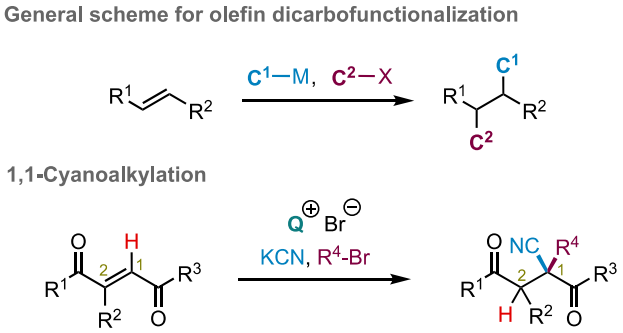
Catalytic 1,1-Cyanoalkylation of Electron-Deficient Olefins

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Truong An Duc,[1,2] Kohsuke Ohmatsu,[1,2] Takashi Ooi[1,2]

Keywords: multicomponent reaction, dicarbofunctionalization, phase-transfer catalysis

Multicomponent olefin dicarbofunctionalization is a powerful tool for the rapid construction of complex molecular architectures from readily available and diverse starting materials. In this type of transformations, two carbogenic functionalities are generally incorporated across the two carbons of olefins, leading to the formation of 1,2-difunctionalized products. We here disclose an unusual 1,1-dicarbofunctionalization of olefins, in which two different carbon appendages are introduced to the same carbon of olefins. Specifically, we developed a three-component 1,1-cyanoalkylation of olefins bearing vicinal carbonyl groups with potassium cyanide and alkyl halides, providing an efficient access to synthetically versatile cyano carbonyl compounds.

We recently reported the catalytic asymmetric three-component 1,2-cyanoalkylation of acyclic olefins, which proceeded through conjugate cyanation followed by trapping of the transient enolate with alkyl halides.[1] The initially installed cyano group of the enolate intermediate acted as a directing group to appreciate the secondary interaction with chiral cationic catalyst and enable precise stereocontrol in the alkylation step. Considering the properties of cyano group, we envisioned that their strategic exploitation would offer a unique opportunity for further developing multicomponent reactions. Concretely, the installation of cyano group via conjugate addition to electron-deficient olefins leads to increase in the acidity of proton attached on the cyano-bearing carbon owing to its electron-withdrawing nature. In view of translating such increase in C–H acidity into the development of previously elusive mode of reaction, we designed a cascade process comprising conjugate cyanation to the olefin, 1,2-proton transfer, and consecutive bond formation with an electrophile at C-1 position to form 1,1-difunctionalized product.



1) Ohmatsu, K.; Morita, Y.; Kiyokawa, M.; Ooi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11218-11224.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:30 ~ 11:20 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-1am] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：山下 恭弘、森 啓二

日本語
9:30 ~ 9:40
[E1143-1am-01]
様々な保護基を持つヘテロ原子含有C1カルベノイド種の発生と反応制御

○和田 崇斗[1]、牟田 健祐[1,2]、土橋 祐太[1]、岡本 和紘[1]、永木 愛一郎[1] (1. 北海道大学、2. セントラル硝子株式会社)

日本語
9:40 ~ 9:50
[E1143-1am-02]
有機溶媒も界面活性剤も用いない水中カップリング反応の開発

○白水 俊丞[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[E1143-1am-03]
精巣、精子に特異的に存在する極長鎖多価不飽和脂肪酸含有スフィンゴ脂質の合成

○大塚 汐里[1]、村井 勇太[2,3]、門出 健次[2] (1. 北大院生命、2. 北大院先端生命、3. 北大院農)

日本語
10:00 ~ 10:10
[E1143-1am-04]
ケテンとビニルボロン酸エステルとのメタレート転位を伴うカップリングにおける一般性の調査

○棚倉 淳朗[1]、古角 萌香、美崎 暢子、小橋 友哉[1]、坂東 昌起[1]、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[E1143-1am-05]
トリブロモメチルケトン型臭素化剤を用いた分岐したα–アルキニルアルデヒドのα位選択的臭素化反応の開発

○横山 直紀[1]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[E1143-1am-06]
フッ素化ベンジルシランを用いるジアリールジフルオロメタン
の合成

○齋藤 風雲虹[1]、杉石 露佳[1]、網井 秀樹[1] (1. 群馬大学)

日本語
10:40 ~ 10:50

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1143-1am-07]

有機チオールおよびポリペプチドのジスルフィド結合形成を促進する不均一系樹脂担持環状テルリド

○西沢 優也[1]、荒井 堅太[1] (1. 東海大学)

日本語

10:50 ~ 11:00

[E1143-1am-08]

2-置換インドールの直截的ジアゾ化反応の開発

橋床 亜伊瑠[1]、○中尾 優希[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

英語

11:00 ~ 11:10

[E1143-1am-09]

Ritter reaction promoted by *m*-phenolsulfonic acid catalyst PAFR II

○Eman Soliman Hassan Soliman[1,2], Heeyoel Baek[1], Aya Ohno[1], Yoichi M.A. Yamada[1,2] (1. Riken, Center of Sustainable Resource Science, Green Nanocatalysis Research Team, 2. Saitama University, Faculty of Science and Engineering)

日本語

11:10 ~ 11:20

[E1143-1am-10]

動的キラルな1,3-ケトアミド類の設計，合成とその応用

河崎 悠也[1,2]、○谷門 愛花[2]、牟田口 実咲[2]、上久保 椋太[2]、井川 和宣[3]、友岡 克彦[1,2] (1. 九大先導研、2. 九大院総理工、3. 熊大院先端)

© 2024 公益社団法人日本化学会

様々な保護基を持つヘテロ原子含有 C1 カルベノイドの発生と反応制御

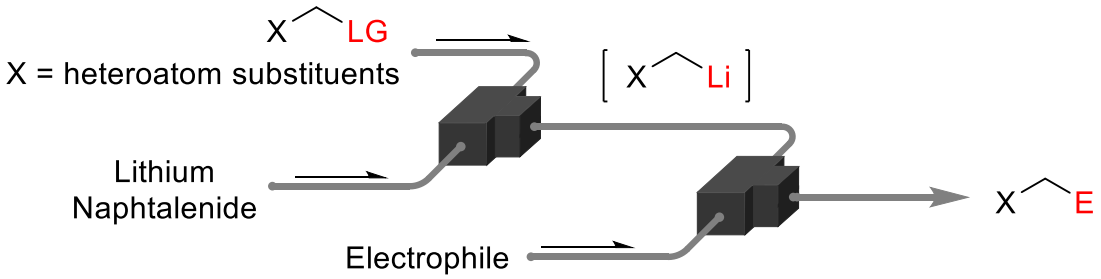
(北海道大学[1]・セントラル硝子株式会社[2])○和田崇斗[1]・牟田健祐[1,2]・土橋祐太[1]・岡本和紘[1]・永木愛一郎[1]

Generation and Reaction Control of C1 Carbenoid Species Bearing Heteroatom Substituents with Various Protective Groups (*[1]Hokkaido University, [2]Central Glass Co., Ltd.*) ○Shuto Wada[1], Kensuke Muta[1,2], Yuta Tsuchihasi[1], Kazuhiro Okamoto[1], Aiichiro Nagaki[1]

C1 lithium carbenoid species with heteroatom substituents with protective groups are recognized as valuable intermediates for introducing synthetically important protic functional groups such as alcohols, amines, and thiols, but the instabilities of the active species inhibit the establishment of batch synthetic methodologies. Flash chemistry with flow microreactors developed in our group, is an effective approach for such short-lived reactive species.
In this study, we have achieved successful microflow generation of such reactive species in milliseconds using lithium naphthalenide as a lithiation reagent. The C1 lithium carbenoid was further reacted with an electrophile by rapid mixing in a micromixer before decomposition, thereby simultaneously controlling the generation and reaction of the C1 carbenoid species.
Keywords : Flow Microreactor, C1 Carbenoid, Flash Chemistry, Heteroatom Substituents

保護されたヘテロ置換基を有する C1 リチウムカルベノイド種はアルコール、アミン、チオールといった合成化学的に重要なプロトン性官能基を導入するために有用な中間体とみなされているが、その不安定性ゆえに確立されたバッチ合成技術の例はほとんどない。本研究室で行っているフローマイクロリアクターを活用したフラッシュケミストリーは、このような短寿命活性種に対する有効なアプローチとなる。

本研究ではフローマイクロ制御により、リチウムナフタレニドをリチオ化剤としてミリ秒単位でこの活性種を発生させることに成功した。さらに、発生させた C1 リチウムカルベノイドを分解前に求電子剤とマイクロミキサー内で高速混合して反応させることで、C1 カルベノイドの発生と反応を同時に制御した。



© The Chemical Society of Japan

有機溶媒も界面活性剤も用いない水中カップリング反応の開発

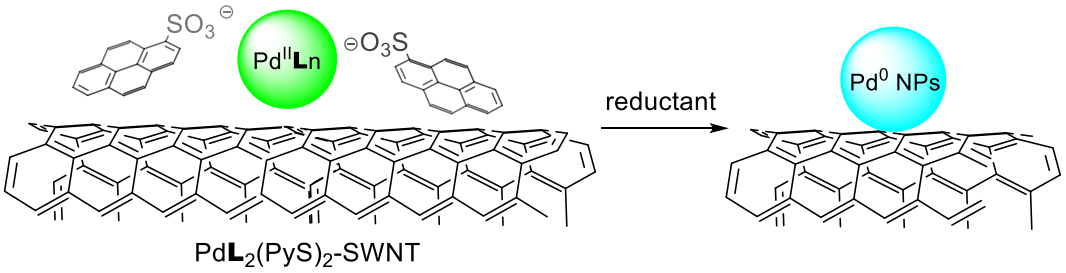
(東大院理) ○白水俊丞・北之園拓・山下恭弘・小林　修

Development of coupling reactions in water without using organic solvents or surfactants (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Shunsuke SHIRAMIZU, Taku KITANOSONO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Organic reactions in water without using organic solvents and surfactants, have been gained significant interest due to their potential for increased reactivity with insoluble substrates.[1] Heterogeneous metal catalysts have played a crucial role in modern organic chemistry, but methods for immobilizing redox-active metals remain limited. Our group has reported reactions in water catalyzed by single-walled carbon nanotube (SWNT)-supported metal complexes.[2), 3)] In this work, we tried to immobilize palladium nanoparticles (NP) on SWNTs, driven by the expectation that their π-electrons would stabilize the nanoparticles. The resulting catalyst promoted cross-coupling reactions most efficiently in water.

Keywords: Reaction in Water; Coupling Reaction; Palladium; Heterogeneous Catalyst; Carbon Nanotube

有機溶媒や界面活性剤を用いない水中有機反応は、有機溶媒中では得られない特異な反応性を示す場合があるほか、基質が不溶であっても進行することがあり、注目されている[1)]。特に、固定化金属触媒を用いる水中有機反応は大変興味深いが、水中反応に限らず酸化還元プロセスを伴う触媒反応において価数の変化する金属を固定化する方法は限られている。当研究室では、単層カーボンナノチューブ(SWNT)に担持した金属錯体を触媒とする水中反応の例を報告している[2), 3)]。今回、SWNT の π 電子がナノ粒子(NP)を安定化させると考え、本技術を基に金属の還元法を検討した結果、SWNT 上でのパラジウムナノ粒子の形成に成功し、さらにクロスカップリング反応が水中で最も効率的に進行することを見出した。



1) Kitanosono, T.; Kobayashi, S. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 739.
2) Kobayashi, S. *et al.* CSJ 103rd Annual Meeting, **2023**, K704-3pm-10.
3) Kobayashi, S. *et al.* CSJ 103rd Annual Meeting, **2023**, K705-1vn-08.

© The Chemical Society of Japan

精巣、精子に特異的に存在する極長鎖多価不飽和脂肪酸含有スフィンゴ脂質の合成

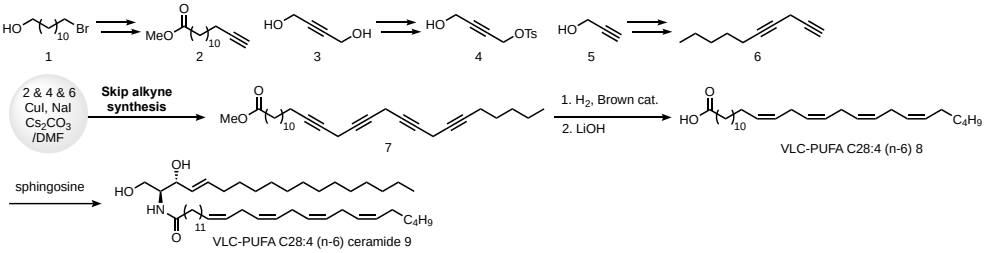
（北大院生命[1]・北大院先端生命[2]・北大院農[3]）○大塚 汐里[1]・村井 勇太[2,3]・門出 健次[2]

Synthesis of sphingolipids coupled with very-long-chain polyunsaturated fatty acids in testis and spermatozoa ([1]*Grad. Sch. Life Sci., Hokkaido Univ.,* [2]*Fac. Adv. Life Sci., Hokkaido Univ.,* [3]*Res. Fac. Agr., Hokkaido Univ.*) ○Shiori Otsuka,[1] Yuta Murai,[2,3] Kenji Monde[2]

Sphingolipids, including very long chain polyunsaturated fatty acids (VLC-PUFA), are specifically localized in mammalian testis and spermatozoa. A deeper understanding of the role of these sphingolipids in human physiology or the potential therapeutic use of such lipids is hampered by their limited availability. In this study, we developed a practical synthesis of the sphingolipid including VLC-PUFA C28:4 (n-6) major subclasses in mammalian testis and spermatozoa.

Keywords : Male infertility; sphingolipids; very long-chain polyunsaturated fatty acids; ceramides

男性不妊は精子を造る機能の問題「造精機能障害」であるが、この詳細な原因は解明されておらず明確な治療方法も存在しない。一方、哺乳動物の精巣および精子には特異的に存在する極長鎖多価不飽和脂肪酸 (VLC-PUFA)を持つスフィンゴ脂質が報告[1)]されており不妊モデル雄マウスではその脂質群の減少が確認されたことから[2)]、VLC-PUFA 含有スフィンゴ脂質の生理学的機能解明が急がれている。しかし、VLC-PUFA 含有スフィンゴ脂質の天然存在量は極微量であり、また数種の分子種が含まれることから生物学実験に用いることができない。本研究ではこの問題点を克服するために精巣中に多く存在する VLC-PUFA C28:4 (n-6)及びその含有スフィンゴ脂質の全合成を行った。化合物 1,3,5 より誘導したアルキン群 2,4 及び 6 はヨウ化銅、ヨウ化ナトリウム、炭酸セシウム存在下による縮合反応によってスキップアルキン 7 へと誘導することに成功した。続いて、P-2 Ni 触媒[3)]を用いることでアルキンのシス型還元を行うことで VLC-PUFA C28:4 (n-6) (8)の合成に初めて成功した。さらに 8 をスフィンゴシンと縮合させることで VLC-PUFA C28:4 (n-6)含有スフィンゴ脂質 9 の合成にも初めて成功した。



1) Natalia E. Furland *et al., J. Biol. Chem.* (2007) 282, 18151–18161
2) Natalia E. Furland *et al., J. Biol. Chem.* (2007) 282, 18141–18150
3) Brown, C. A. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1973) 553−554

© The Chemical Society of Japan

ケテンとビニルボロン酸エステルとのメタレート転位を伴うカップリングにおける一般性の調査

（岡山大院環境生命自然[1]）○棚倉 淳朗[1]・古角 萌香・美﨑 暢子・小橋 友哉・坂東 昌起[1]・溝口 玄樹[1]・坂倉 彰[1]

Substrate-scope evaluation of a ketene-triggered conjunctive cross-coupling of vinylboronates

([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Atsuro Tanakura[1], Honoka Kokado, Yoko Misaki, Yuya Kobashi[1], Masaki Bando[1], Haruki Mizoguchi[1], Akira Sakakura[1]

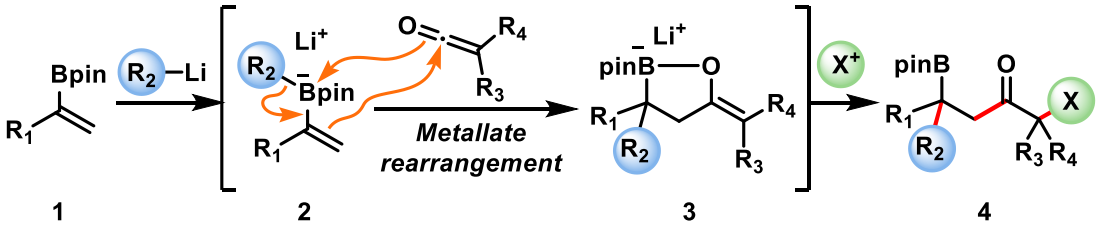
Alkylboronic esters can serve as a versatile intermediate in organic synthesis. To develop a concise synthetic method for these molecules, we devised a multi-component coupling reaction of simple vinylboronic esters. Treatment of an ate-complex **2** generated by a reaction of **1** with organolithium with ketene triggered a cascade reaction involving 1) addition of an alkene to a ketene, 2) 1,2-metallate rearrangement, and 3) cyclization of O-enolate to a boron-atom, to give boron enolate intermediate **3**. Compound **3** was then trapped with an electrophile (X^+) to produce β-borylketone. Overall, four components were coupled in the reaction.

In order to evaluate the generality of this reaction, we investigated the substrate scope of vinylboronic esters, migrating groups, and ketenes, as well as electrophiles applicable to trap a boron enolate intermediate.

Keywords : Metallate Rearrangement; Ate-complex; Ketene; Vinylboronic ester

有機ホウ素化合物は有機合成において欠かせない分子群であり、立体中心をもつアルキルボロン酸は機能性分子へ応用するうえで特に重要である。我々は、シンプルな基質から多置換のアルキルボロン酸を一挙に構築できる多成分連結型の反応開発を検討し、ホウ素アート錯体とケテンの 1,2-メタレート転位を伴うカップリングが進行することを日本化学会第 102 春季年会で報告した。ビニルボロン酸エステル **1** と有機金属試薬から調製したホウ素アート錯体 **2** に対し、ケテンを作用させるとホウ素アート錯体とケテンのカップリングに伴い 1,2-メタレート転位が起こりホウ素エノラート **3** を形成する。続いて、求電子剤を作用させてエノラートを捕捉することで 4 成分を連結しながら β-ボリルケトンを合成する反応である。

今回、本反応の一般性を検証することを目的として、ビニルボロン酸エステルや転位基、ケテンの基質適用範囲に加え、ホウ素エノラート中間体を捕捉できる求電子剤についても詳細な検討をおこなったため報告する。



© The Chemical Society of Japan

トリブロモメチルケトン型臭素化剤を用いた分岐したα-アルキニルアルデヒドのα位選択的臭素化反応の開発

（東農工大院工）○横山　直紀・加納　太一

Development of α-selective bromination of branched α-alkynyl aldehydes using tribromomethyl ketones (*Graduate School of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Naoki Yokoyama, Taichi Kano

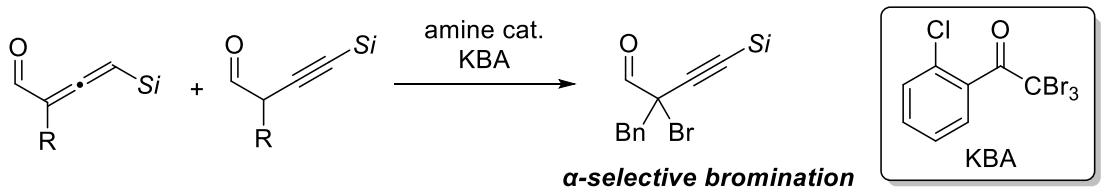
Branched α-alkynyl aldehydes are suitable substrates for construction of a tetrasubstituted carbon bearing an alkynyl group by α-functionalization using amine catalysts. However, there are a few examples of such reactions, and it is known that the bromination using pyrrolidine and NBS results in an inseparable mixture containing γ-bromo allenyl aldehydes.

Recently, our group developed novel tribromomethyl ketone-type brominating agents (KBA) which have mild reactivity. Herein, we report α-selective bromination of branched α-alkynyl aldehydes and allenyl aldehydes with amine catalysts and KBA. Primary, secondary, and tertiary amines were examined as catalysts and the excellent regioselectivity was observed with primary amine catalysts. Since the reaction proceeded smoothly with a tertiary amine such as triethylamine, the reaction can proceed through the enolate intermediate.

Keywords : Amine Organocatalyst; Aldehyde; Alkyne; Bromination

分岐したα-アルキニルアルデヒドは、アミン触媒を用いたα位の官能基化によってアルキニル基を有する四置換炭素を構築できる。しかしその報告例は少なく、NBSを用いた臭素化反応では、γ位で臭素化されたアレンとの分離困難な混合物となることが知られている[1]。

近年、当研究室では反応性の穏和なトリブロモメチルケトン型の新規臭素化剤、KBAを開発している[2]。今回我々は、アミン触媒とKBAによる分岐したα-アルキニルアルデヒドのα位選択的臭素化反応を開発した。分岐したα-アルキニルアルデヒドとしてアレニルアルデヒドとの混合物を用いたところ、一級、二級、三級アミンのいずれを触媒としても臭素化反応が進行し、一級アミンを用いた際に特に高い位置選択性で臭素化体が得られた。またトリエチルアミンのような三級アミンを触媒に用いた場合にも反応は円滑に進行したことから、一級、二級アミンを用いた際にもエノラート中間体を経た反応が進行している可能性が示唆された。



1) Z. Wang, X. Li, Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14219.
2) A. Takeshima, M. Shimogaki, T. Kano, K. Maruoka, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5959.

© The Chemical Society of Japan

フッ素化ベンジルシランを用いるジアリールジフルオロメタンの合成

(群大院理工[1])○齋藤風雲虹[1]・杉石露佳[1]・網井秀樹[1]

Synthesis of Diaryldifluoromethanes using fluorinated benzylsilane

(Graduate School of Science and Technology, Gunma University[1])
○Fuji Saito[1], Tsuyuka Sugiishi[1], Hideki Amii[1]

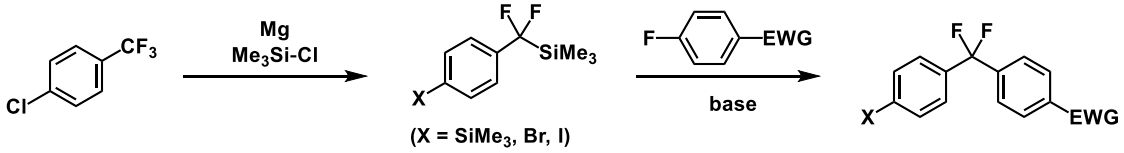
Difluoromethylene groups act as bioisotere of carbonyl and sulfonyl groups and ether bonds. In addition, diaryl groups are important skeletons that frequently occur in bioactive natural products and medicinal and agrochemical products. Therefore, diaryl difluoromethanes possessing both properties are useful in the fields of drug discovery and material science. However, their synthesis generally requires the use of toxic and explosive fluorinated reagents and expensive transition metal catalysts. In this study, we attempted to synthesize diaryl difluoromethanes *via* the S_NAr reactions using readily available fluorinated compounds as starting materials.

In fact, the reaction of fluorinated benzylsilanes with hexafluorobenzene in DMF in the presence of potassium fluoride gave the target compound in 69% yield. Furthermore, similar yields of the product were observed when the amount of potassium fluoride was reduced.

Keywords：Fluorine, Difluoromethylene group, Diaryl, S_NAr reaction

ジフルオロメチレン基はカルボニル基やスルホニル基、エーテル結合の生物学的等価体として作用する。また、ジアリール類は生物活性天然物や医農薬などに頻出する重要骨格である。よって、これらを併せもつジアリールジフルオロメタン類は創薬・材料分野において有用である。しかし、その合成は毒性・爆発性のあるフッ素化試薬や、高価な遷移金属触媒を用いるのが一般的とされている。そこで、本研究では、入手容易な含フッ素化合物を原料とし、S_NAr 反応を介した合成を試みた。

実際に、フッ素化ベンジルシランとヘキサフルオロベンゼンとの反応を、DMF 中、フッ化カリウム存在下で行ったところ、目的化合物が 69%収率で得られた。さらに、フッ化カリウムの当量を少なくした場合でも同程度の収率を確認した。



© The Chemical Society of Japan

有機チオールおよびポリペプチドのジスルフィド結合形成を促進する不均一系樹脂担持環状テルリド

(東海大理化[1], 東海大先進生命研[2]) ○西沢 優也[1]・荒井 堅太[1,2]
A solid-supported cyclic telluride catalyst for solid-liquid biphasic disulfide bond formation of organothiols and peptidyl thiols ([1]*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University,* [2]*Institute of Advanced Biosciences, Tokai University*) ○Yuya Nishizawa,[1] Kenta Arai[1,2]

Disulfide (SS) formation between two thiol groups is an important two-electron oxidation in organic synthesis and protein science. On the other hand, SS formation using conventional oxidants and catalysts lacks chemoselectivity and requires a purification process to remove the reagents (catalysts) and by-products after the reaction. We previously reported that cyclic tellurides can effectively catalyze SS formation with peroxides (Fig. 1A).[1] In this study, to facilitate removal of the telluride after the reaction, **RSTe**, a resin-supported telluride compound, was prepared. When SS formation of 18 thiol substrates, including cysteinyl thiols in proteins, with a peroxide (H_2O_2 or ^{t}BuOOH) was performed in the presence of **RSTe**, all reactions were completed quantitatively and chemoselectively within 90 min and the corresponding SS forms were obtained in a high purity and sufficient yield just by removing **RSTe** and a peroxide by filtration and concentration, respectively (Fig. 1B).
Keywords : Catalyst; Telluride; Peptide; Thiol; Oxidation

二つのチオール基間におけるジスルフィド(SS)形成は、有機合成化学および蛋白質科学における重要な二電子酸化反応である。一方、従来の酸化剤および触媒を用いた SS 形成反応は化学選択性に乏しく、反応後の試薬(触媒)および副生成物の除去には、精製工程を要する。以前、我々は環状テルリド化合物が過酸化物による SS 形成を効果的に触媒することを報告した(Fig. 1A)[1]。本研究では、反応後のテルリド触媒の除去を容易にするため、ポリスチレン系カルボキシ樹脂にテルリドを坦持した化合物(**RSTe**)を合成した。**RSTe** を触媒とし、過酸化物(H_2O_2 または ^{t}BuOOH)の存在下、蛋白質中のシステインチオールを含む 18 種の基質の SS 形成反応行ったところ、すべての反応は 90 分以内で定量的かつ選択的に完結し、**RSTe** および過酸化物をろ過と減圧濃縮によって除去することで対応する SS 体を高純度かつ高収率で得られた(Fig. 1B)。

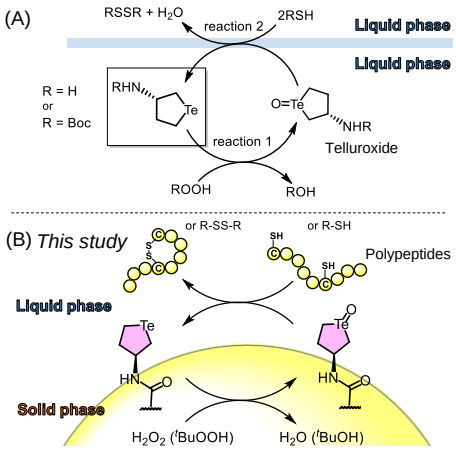


Fig. 1: (A) 以前開発した環状テルリド化合物による液-液二層相系 SS 結合形成。(B)樹脂担持型環状テルリド(**RSTe**)を用いた固-液二層系 SS 結合形成。

[1] *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 3647–3655. [2] *New J. Chem.*, **2023**, *47*, 18537–18546

© The Chemical Society of Japan

2-置換インドールの直截的ジアゾ化反応の開発

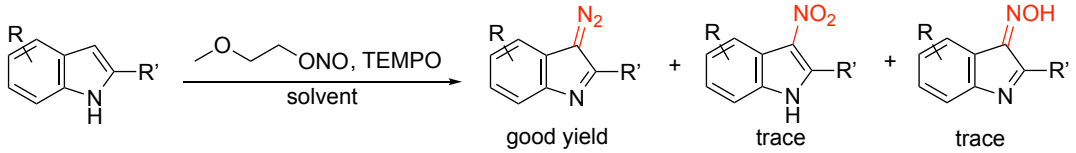
(東大院理) 橋床亜伊瑠・○中尾優希・北之園拓・山下恭弘・小林修

Development of Direct Diazotization of 2-Substituted Indoles (School of Science, The Univ. of Tokyo) Airu HASHIDOKO, ○Yuki NAKAO, Taku KITANOSONO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Diazo compounds are useful as reaction intermediates. In this study, we focused on the direct diazotization of 2-substituted indoles. Conventional methods often employ an excess amount of acid[1] or an excess amount of base[2] for diazotization. We developed a mild and efficient method for synthesizing 3-diazoindoles using 2-methoxyethyl nitrite. 2-Methoxyethyl nitrite has been employed as a NO source for C–N bond formations,[3] but its applications have been limited to nitration and oximation reactions. Our investigations revealed that the addition of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) facilitated the formation of diverse 3-diazoindoles in good yields. Interestingly, the structure of the organic nitrite significantly impacted the reactivity and selectivity. When *t*-butyl nitrite was used as the nitrogen source, nitrated and oximated compounds were produced as unwanted byproducts. However, these side reactions were effectively suppressed when employing 2-methoxyethyl nitrite. A detailed investigation will be presented.

Keywords: Diazo Compounds; Diazotization; 2-Substituted Indole; Organic Nitrite; TEMPO

ジアゾ化合物は反応中間体として重要である。そこで今回、演者らは 2-置換インドールの直截的ジアゾ化に取り組んだ。既存の手法は、大過剰の酸 [1]または大過剰の塩基 [2]を用いるため、改善の余地がある。そこで、亜硝酸 2-メトキシエチルを窒素源とする、穏和な条件下での直截的ジアゾ化法を開発した。亜硝酸 2-メトキシエチルは、当研究室が開発した、穏和な条件下で反応する NO 源である [3]。これまで適用可能な反応はニトロ化やオキシム化に限られていたが、検討の結果、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル(TEMPO)を添加すると、様々な 2-置換インドールに対してジアゾ化が選択的に進行することが明らかになった。さらに、亜硝酸エステルの構造は、反応性・選択性に決定的な影響を及ぼした。亜硝酸 *t*-ブチルでは、副反応としてニトロ化、オキシム化の競合が見られたが、亜硝酸 2-メトキシエチルを用いるとそれらの副反応は抑えられた。本講演では、これらの検討の詳細について報告する。



1) Kettle, J. G. *et al., Tetrahedron Lett.* **2000**, *41,* 6905-6907.
2) Galvez, C. *et al.*, *Synthesis* **1981***,* 741-742.
3) Kitanosono, T.; Kobayashi, S. *et al.*, *Chem. Asian J.* **2022**, *17,* e202200457.

© The Chemical Society of Japan

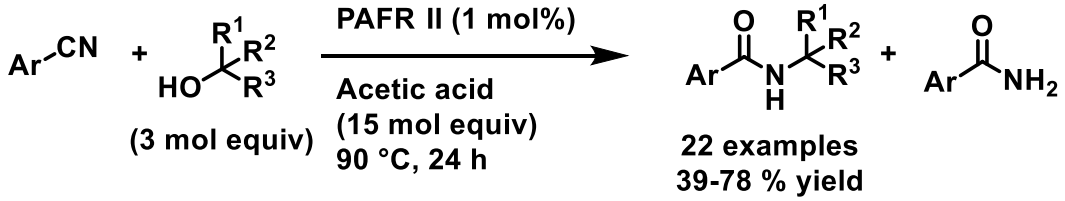
Ritter Reaction Promoted by *m*-Phenolsulfonic Acid Formaldehyde Resin Catalyst PAFR II

([1]*RIKEN CSRS*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Eman Soliman,[1,2] Heeyoel Baek,[1] Aya Ohno,[1] Yoichi M. A. Yamada[1,2]

Keywords: Ritter reaction; Heterogeneous catalyst; Amidation reaction; Solid acid catalyst; Amides.

Amides constitute a class of compounds characterized by the presence of a carbonyl group bonded to a nitrogen atom. An amidation finds widespread application in organic syntheses, playing a pivotal role in the manufacturing of diverse pharmaceuticals, polymers, and other organic compounds. The selection of the amidation method is contingent upon the nature of the substrates and the desired final products. One notable example is the Ritter reaction, an amidation process that entails the transformation of nitriles into amides through the utilization of potent acids and a nucleophile. The Ritter reaction assumes a critical role in the synthesis of peptides and pharmaceuticals, and its applicability extends to the preparation of intricate natural products and other high-value fine chemicals.

In recent studies, various heterogeneous catalysts have been explored for the Ritter reaction, albeit necessitating a high catalyst loading. [1-3] In this context, we present an efficient and environmentally sustainable approach to amide synthesis via the Ritter reaction, employing our *m*-phenolsulfonic acid formaldehyde resin catalyst, PAFR II.[4] The Ritter reaction of various benzonitriles and tertiary alcohols was carried out utilizing PAFR II (1 mol%) at 90 °C for 24 h with acetic acid, resulting in the formation of the corresponding amides in yields ranging from 39% to 78%. The reusability of PAFR II was investigated under similar reaction conditions. Remarkably, the recovered catalyst demonstrated sustained catalytic activity over five consecutive cycles, implying potential economic and ecological benefits.



1) A. K. Nezhad, H. O. Foroughi, M. M. Doroodmand, F. Panahi, *J. Mater. Chem*. **2011**, *21*, 12842-12851; 2) R. K. Rapolu, B. Nabamukul, S. R. Bommineni, R. Potham, N. Mulakayala, S. Oruganti, *RSC Adv*., **2013**, *3*, 5332-5337; 3) N. A. Olmez, B. Osman, *Chemical Intermediates*. **2022**, *48*, 4987-5001; 4) H. Hu, H. Ota, H. Baek, K. Shinohara, T. Mase, Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 160-163.

© The Chemical Society of Japan

動的キラルな 1,3-ケトアミド類の設計，合成とその応用

（九大先導研[1]・九大院総理工[2]・熊大院先端[3]）
河崎 悠也[1,2]・○谷門 愛花[2]・牟田口 実咲[2]・上久保 椋太[2]・井川 和宣[3]・
友岡 克彦[1,2]

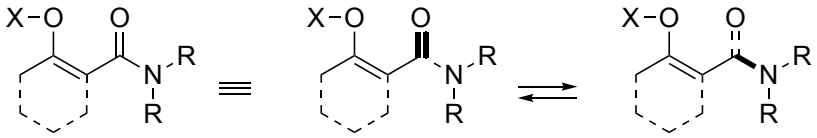
Design, Synthesis, and Transformation of Dynamic Chiral 1,3-Ketoamide

([1] *IMCE, Kyushu Univ.*, [2]*IGSES, Kyushu Univ.*, [3]*FAST, Kumamoto Univ.*)
Yuuya Kawasaki,[1,2] ○Aika Tanikado,[2] Misaki Mutaguchi,[2] Ryota Kamikubo,[2]
Kazunobu Igawa,[3] Katsuhiko Tomooka[1,2]

As a part of our research on dynamic chiral molecules, we have designed and synthesized 1,3-ketoamide derivative as a chiral enolate. The stereochemical analysis revealed its dynamic chirality at ambient temperature. Herein, the stereochemical behavior and synthetic utility of 1,3-ketoamide derivative will be presented.

Keywords: Dynamic Chirality; Axial Chirality; 1,3-Ketoamide

動的キラル分子に関する研究[1-3]の一環として，今回，動的キラルなエノラートの創製と応用を指向して 1,3-ケトアミドエノラート **A** を設計・合成した．**A** の立体化学挙動を各種スペクトル及びキラル固定相を用いた HPLC によって分析した結果，これらの分子が室温において動的キラリティーを有していることが明らかになった．講演時には，**A** の合成，立体化学挙動の詳細，および変換反応の結果について報告する．



chiral enolate **A**

1) K. Tomooka, N. Komine, D. Fujiki, T. Nakai, S. Yanagitsuru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12182.
2) K. Tomooka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2017**, *75*, 449.
3) K. Igawa, K. Uehara, Y. Kawasaki, K. Tomooka, *Chirality* **2022**, *84,* 824.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 E1141(11号館 [4階] 1141)

[E1141-1pm] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：ウヤヌク ムハメット、吉田 泰志

日本語
13:00 ~ 13:10
[E1141-1pm-01]
キラルヨウ素(III)触媒を用いるエナンチオ選択的酸化的分子間ビアリールカップリング反応
○三鍋 駿介[1]、田中 啓貴[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[E1141-1pm-02]
o-キノンメチド中間体を経由する2-アルキル-1-ナフトールの化学、位置、配向よびエナンチオ選択的[4+2]環化付加反応
○森野 高晴[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[E1141-1pm-03]
キラル第四級アンモニウム次亜臭素酸塩触媒による（ヘテロ）アレノールのエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応
○赤川 翔[1]、月森 康夫[1]、森野 高晴[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
13:30 ~ 13:40
[E1141-1pm-04]
キラル第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩触媒によるα-(1-ヒドロキシナフタレン-2-イル)ケトキシムのエナンチオ選択的酸化的脱芳香族化反応
○梁 耀涵[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[E1141-1pm-05]
アニリン類の触媒的エナンチオ選択的酸化的脱芳香族型塩素化反応
○藤井 悠人[1]、加藤 丈裕[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[E1141-1pm-06]
第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩触媒によるα,β-不飽和カルボニル化合物のγ位選択的エーテル環化反応
○浅田 康太朗[1]、松井 開[1]、ウヤヌク ムハメット[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[E1141-1pm-07]
キラルビスハロニウム塩の開発と応用

© 2024 公益社団法人日本化学会

○舟久保 宏道[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1]、坂本 昌巳[1] (1. 千葉大学)

14:10 ~ 14:20

休憩

英語

14:20 ~ 14:30

[E1141-1pm-08]

Synthesis of Ozonides Mediated by Molecular Sieve Under Solvent-Free Condition

○Mohamed R. El-Kholany[1,2], Nana Kishimoto[1], Kenta Tanaka[1], Hiroyoshi Takamura[1], Isao Kadota[1] (1. The Univ. of Okayama, Japan, 2. Mansoura University, Egypt)

日本語

14:30 ~ 14:40

[E1141-1pm-09]

キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的テトラヒドロフラン環形成

○板床 拓海[1]、露口　結子、中西 泰己、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語

14:40 ~ 14:50

[E1141-1pm-10]

担持白金触媒を用いるエステル類のアルコールへの水素化反応

石谷 暖郎[1]、○坂本 梨緒[1]、笹谷 将洋[1]、小林 修[1] (1. 東京大学)

日本語

14:50 ~ 15:00

[E1141-1pm-11]

両親媒性高分子担持イリジウム光触媒による脂肪族アルデヒドおよびケトンの還元

○奥村 慎太郎[1,2]、田澤 文[1]、鳥居 薫[1]、魚住 泰広[1,2] (1. 分子研、2. 総研大)

日本語

15:00 ~ 15:10

[E1141-1pm-12]

ヒドリド転位型C(sp^3)-H結合官能基化を利用した第四級不斉中心含有テトラリン/スピロオキシインドールハイブリッド構造の高ジアステレオ選択的合成

○酒井 暖[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[E1141-1pm-13]

トレースレス活性化基を用いた分子内redox反応/ヘテロDiels-Alder反応の連続系による多環式骨格の構築

○小松 夏旗[1]、髙須賀(川崎) 智子[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大学)

日本語

15:20 ~ 15:30

[E1141-1pm-14]

ヒドリド転位型C(sp^3)-H結合官能基化を駆使する炭素環合成とその応用

○大川 広登[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大学)

日本語

15:30 ~ 15:40

© 2024 公益社団法人日本化学会

[E1141-1pm-15]

ヒドリド転位型C-H結合官能基化による骨格多様化合成

○安東 蒼一[1]、髙須賀(川崎) 智子[1]、森 啓二[1] (1. 東京農工大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

キラルヨウ素(III)触媒を用いるエナンチオ選択的酸化的分子間ビアリールカップリング反応

（名大院工）○三鍋 駿介・田中 啓貴・ウヤヌク ムハメット・石原一彰

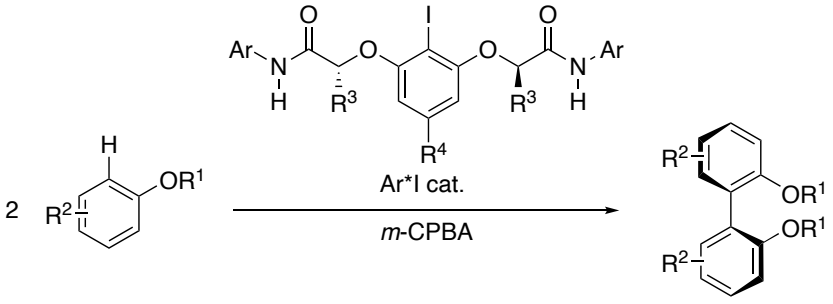
Chiral Organoiodine(III)-catalyzed Enantioselective Oxidative Intermolecular Biaryl Coupling

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Shunsuke Minabe, Hiroki Tanaka, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

Conventional synthetic methods for biaryl compounds rely on the transition metal-catalyzed C–C coupling reaction of aryl compounds pre-activated as halogen or metal derivatives. Oxidative C–C coupling of arenes is an attractive method for synthesizing biaryl compounds. However, transition-metal complexes are often required as catalysts or reagents.[1] Recently, transition metal-free oxidative coupling reactions have been reported using hypervalent iodine(III) compounds.[2] However, highly enantioselective biaryl coupling reactions using chiral organoiodine compounds remain elusive. Here, we succeeded in the first enantioselective oxidative biaryl coupling reaction of 2-alkoxynaphthalenes using conformationally flexible designer chiral organoiodine(III) catalysts.[3]

Keywords: Chiral organoiodine(III) catalysts; Oxidative biaryl coupling; Enantioselective; 2-Alkoxynaphthalenes; Secondary interactions

ビアリール化合物の合成法として、近年、基質を事前に活性化する必要のない脱水素型酸化的カップリング反応が注目されており、遷移金属触媒を用いる手法が数多く開発されてきた[1)]。最近では、その代替として、環境調和型酸化剤である超原子価ヨウ素化合物を用いる酸化的カップリング反応が注目されている[2)]。しかし、その高エナンチオ選択的ビアリールカップリングへの応用は未だ報告されていない。今回、我々は柔軟な配座を有するキラル超原子価ヨウ素触媒[3)]を用いることで、2-アルコキシナフタレンのエナンチオ選択的酸化的ビアリールカップリング反応が進行することを見出し、これまでにない高いエナンチオ選択性を実現した。



1) Y. Yang, J. Lan, J. You, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8787.
2) M. Ito, H. Kubo, I. Itani, K. Morimoto, T. Dohi, Y. Kita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14078.
3) M. Uyanik, K. Ishihara, *TCI Mail* **2019**, *182*, 2.

© The Chemical Society of Japan

o-キノンメチド中間体を経由する 2-アルキル-1-ナフトールの化学、位置、配向及びエナンチオ選択的[4+2]環化付加反応

(名大院工)○森野 高晴・加藤 丈裕・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

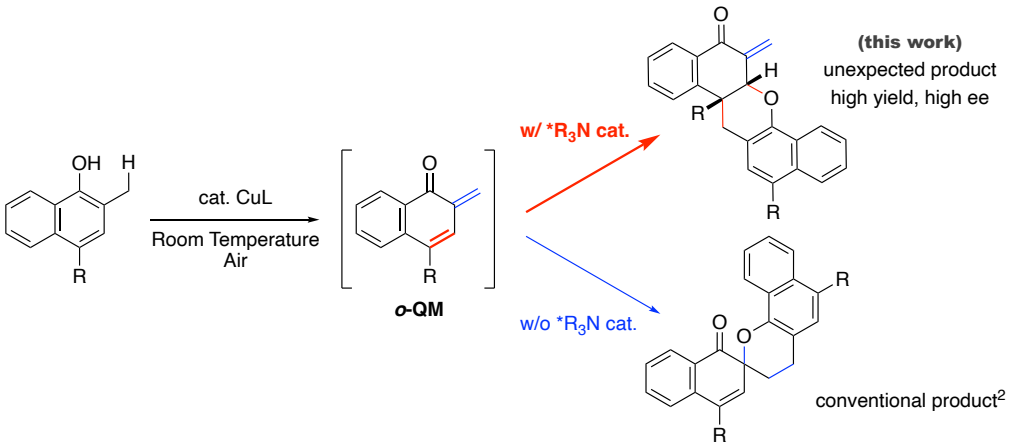
Chemo-, Site-, Regio- and Enantioselective Oxidative Cycloaddition of 2-Alkyl-1-Naphthols via *o*-Quinone Methide Intermediates

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)
○Takaharu Morino, Takehiro Kato, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

Quinone methides (QMs) are useful key synthetic intermediates for several biologically active compounds.[1] We have developed the quaternary ammonium hypoiodite-catalyzed oxidative generation of QMs using alkyl hydroperoxides as an oxidant.[2] Here, we report a hybrid catalytic system involving the Cu-catalyzed aerobic oxidative generation of *o*-QM, combined with chiral amine-catalyzed site-, regio-, and enantioselective [4+2] cycloaddition reactions.

Keywords: Aerobic oxidation; Oxidative dearomatization; Quinone methide; Enantioselective; Hybrid catalysts

キノンメチド（QM）は様々な生物活性物質の合成中間体として有用であり、それを用いた反応は数多く開発されている[1)]。既に、当研究室では第四級アンモニウム塩と過酸化物から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒を用いる *o*-QM の酸化的生成法を開発している[2)]。大気中の酸素を酸化剤として用いることができれば、より理想的な酸化システムが開発できる期待される。そこで今回、我々は銅に着目し *o*-QM の空気酸化的生成法を検討した。その結果、従来型[4+2]環化付加体が高い化学収率で得られ、*o*-QM の新規触媒的空気酸化的生成に成功した。さらに、求核触媒としてキラルアミンを添加することで従来法[1,2)]とは異なる位置で環化付加が進行し、新しいタイプの縮合環型二量化体を高い化学及び不斉収率で得ることに成功した。



1) R. V. V. D. Water, T. R. R. Pettus, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5367.
2) M. Uyanik, K. Nishioka, R. Kondo, K. Ishihara, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 353.

© The Chemical Society of Japan

キラル第四級アンモニウム次亜臭素酸塩触媒を用いる（ヘテロ）アレノールのエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応

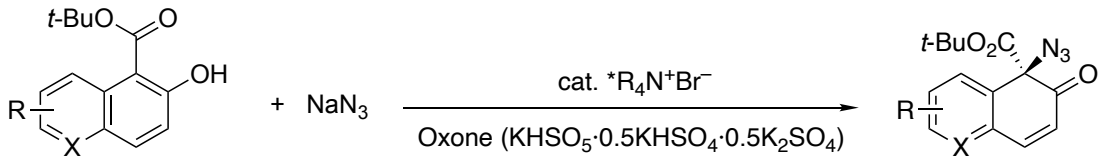
(名大工)○赤川 翔・月森 康夫・森野 高晴・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

Enantioselective Dearomative Azidation of (Hetero)arenols Using Chiral Quaternary Ammonium Hypobromite Catalysis (*School of Engineering, Nagoya University*) ○ Sho Akagawa, Yasuo Tsukimori, Takaharu Morino, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

Previously, we developed oxidative dearomative azidation of electron-rich arenols using hypoiodite catalysts[1] generated *in situ* from the corresponding quaternary ammonium iodides with hydrogen peroxide as an oxidant.[2] Here, we succeeded in the dearomative azidation of less reactive electron-deficient arenols using ammonium bromides instead of iodides as catalysts in the presence of oxone as a mildly acidic oxidant. Additionally, we have also achieved dearomative azidation of heteroarenols, anticipated to be difficult to achieve with transition metal catalysts.[3] Moreover, we succeeded in the enantioselective dearomative azidation of arenols and heteroarenols by using a chiral quaternary ammonium bromide catalyst and sodium azide as an inexpensive and relatively safe azide source.

Keywords: Hypobromite catalysis; Oxidative dearomatization; Azidation; Heteroarenols; Enantioselective oxidation

アレノールの脱芳香族型アジド化反応は含窒素化合物の合成において重要な反応である。既に、我々は酸化剤として過酸化水素の存在下、第四級アンモニウムヨウ化物から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒[1)]を用い、電子豊富なアレノールの酸化的脱芳香族型アジド化反応を開発している[2)]。今回、我々は、酸化剤として oxone 存在下、触媒としてヨウ化物の代わりに臭化物を用いることで次亜臭素酸塩のような高活性な Br^+種を *in situ* で調製し、反応活性の低い電子不足アレノールの脱芳香族型アジド化反応を達成した。また、遷移金属触媒[3)]では実現困難と予想されるヘテロアレノール類へと基質適応範囲の拡大に成功した。さらに、キラル第四級アンモニウム臭化物を用いることで、有機触媒を用いる（ヘテロ）アレノール類のエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応[3)]にも初めて成功した。



1) M. Uyanik, K. Ishihara, *ChemCatChem.* **2012**, *4*, 177.
2) M. Uyanik, K. Nishioka, K. Ishihara, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 353.
3) C. Wang, J. Sun, W. Zhou, J. Xue, B. Ren, G. Zhang, Y. Mei, Q. Deng, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 731.

© The Chemical Society of Japan

Chiral Ammonium Hypoiodite-catalyzed Enantioselective Oxidative Dearomatization of α-(1-Hydroxynaphthalen-2-yl)ketoximes

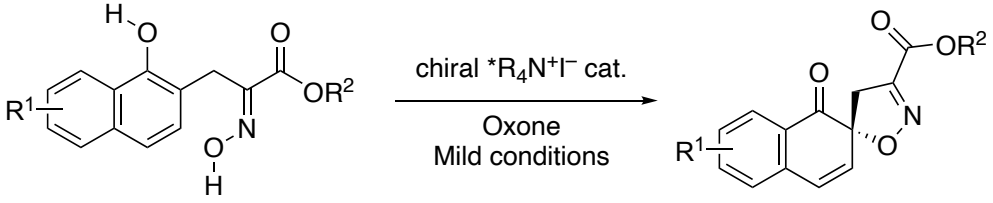
(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Yaohan Liang, Takehiro Kato, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

Keywords: Chiral hypoiodite catalyst, Oxidative dearomatization, Arenol, Oxime, Spiroisoxazoline

Optically active spiroisoxazolines are important molecular skeletons found in various natural products and biologically active substances.[1] Transition-metal catalysts or hypervalent iodine reagents have often been used in the key reactions of their conventional chemical synthesis.

On the other hand, we have developed oxidative dearomative coupling reactions of arenols using quaternary ammonium hypoiodite catalysts[2] generated *in situ* from oxidation of the corresponding iodides with a suitable oxidant such as hydrogen peroxide or oxone.[3] This oxidation system is an environmentally benign process in which the reaction proceeds under mild conditions and the byproducts are only water or inorganic salts derived from the oxidant used. Although high enantioselectivity has already been achieved, the asymmetric dearomatization reactions have been limited to spirolactonization.[3a,b]

According to previous findings, the Brønsted acidity of the internal nucleophile of the substrate (e.g., carboxylic acid) is critical to induce high asymmetry induction in this oxidative dearomative coupling. We expected that α-acyl oximes, having acidity relatively close to that of carboxylic acids, would be a suitable substrate for this asymmetric catalytic system. Here, we investigated the chiral ammonium hypoiodite-catalyzed enantioselective oxidative dearomative spirocyclization of hydroxyaryl oximes. As a result, although the enantioselectivity is still moderate, the first catalytic enantioselective synthesis of spiroisoxazolines has been developed.



1) Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 1143.
2) Uyanik, M.; Ishihara, K. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 177.
3) (a) Uyanik, M.; Sasakura, N.; Kaneko, E.; Ohori, K.; Ishihara, K. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 179. (b) Uyanik, M.; Kato, T.; Katade, O.; Sahara, N.; Ishihara, K. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11619. (c) Uyanik, M.; Sahara, N.; Katade, O.; Ishihara, K. *Org. Lett.* **2020**, *55*, 560.

© The Chemical Society of Japan

アニリン類の触媒的エナンチオ選択的酸化的脱芳香族型塩素化反応

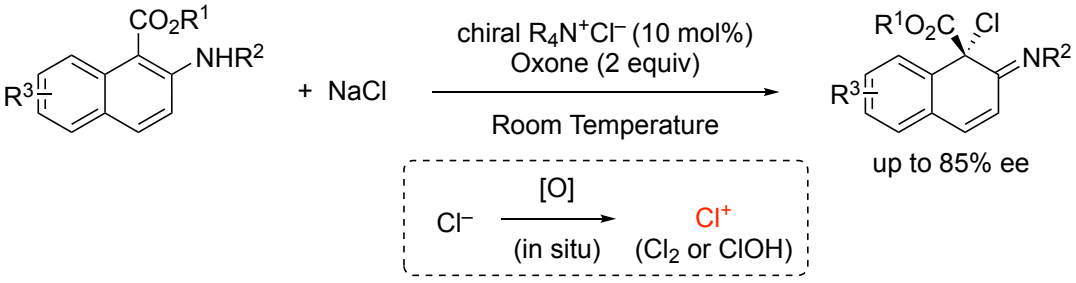
（名大院工）○藤井 悠人・加藤 丈裕・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰
Catalytic Enantioselective Oxidative Dearomative Chlorination of Anilines (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Yuto Fujii, Takehiro Kato, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have previously reported an oxidative dearomative chlorination of arenols using sodium chloride and oxone as a chlorinating reagent and an oxidant, respectively.[1] In this method, high chemoselectivity could be achieved by suppressing highly active Cl^+ species generated *in situ* to extremely low concentrations. Here, we developed the enantioselective oxidative dearomative chlorination of anilines using chiral quaternary ammonium salts for the first time and succeeded in the obtaining the desired chlorinated products with good enantioselectivity.

Keywords: Dearomative chlorination; Chiral quaternary ammonium salt catalyst; Oxidation; Aniline; Oxone

アミノシクロヘキサンやアミノシクロヘキセンは様々な生物活性物質に含まれる重要な分子骨格である。このようなアミン含有化合物の合成法の一つとしてアニリン類のハロゲン化を伴う脱芳香族化反応が考えられる。本手法は、入手容易な平面分子から第四級炭素を含む三次元分子のビルディングブロックを構築でき、その後の誘導を経て様々な生物活性物質の合成が可能であるため特に有用である。しかし、これまでにアニリン類のエナンチオ選択的脱芳香族型塩素化反応は報告されていない。

我々は、既に塩化ナトリウムとオキソンから *in situ* で調製される次亜塩素酸のような Cl^+種を塩素化剤に用いるアレノール類の酸化的脱芳香族型塩素化反応を開発に成功している [1)]。本手法では、高活性な Cl^+種が極低濃度に抑えられていることで高い化学選択性を発現する。今回、我々は本手法を拡張し、キラル第四級アンモニウム塩触媒を用いるアニリン類のエナンチオ選択的酸化的脱芳香族型塩素化反応に初めて成功し、目的の塩素化体を高い不斉収率で得ることができた。



1) M. Uyanik, N. Sahara, K. Ishihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 27.

© The Chemical Society of Japan

第四級アンモニウム次亜ヨウ素酸塩触媒による α,β-不飽和カルボニルの γ 位選択的エーテル環化反応

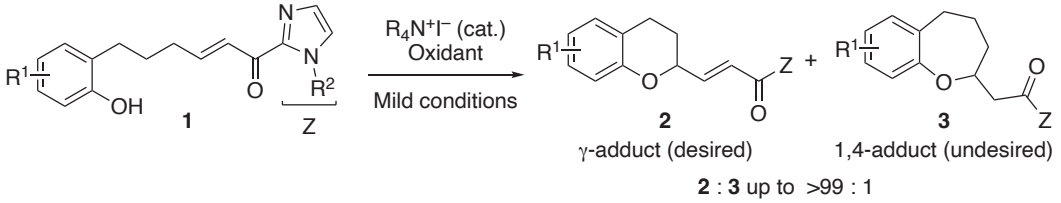
(名大院工)○浅田 康太朗・松井 開・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

Quaternary Ammonium Hypoiodite Catalysis for γ-Selective Oxidative Cycloetherification Reaction of α,β-Unsaturated Carbonyl Compounds (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Kotaro Asada, Kai Matsui, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have previously developed intramolecular oxidative enantioselective α-coupling reactions of carbonyls using chiral quaternary ammonium hypoiodites salts, which are generated *in situ* from the corresponding iodides with hydrogen peroxide or alkyl hydroperoxides as oxidants.[1] Here, we investigated the γ-selective oxidative coupling reactions of α,β-unsaturated carbonyl compounds. As a result, after the optimizations of catalysts, reaction conditions, and substituents of the substrates, the formation of 1,4-adduct was successively suppressed, and the desired γ-coupling product was obtained selectively.
Keywords: Oxidative cycloetherification; Chiral hypoiodite catalyst; Oxidative umpolung; α,β-Unsaturated carbonyl; γ-Selective functionalization

α,β-不飽和カルボニル化合物は求核剤と 1,4-付加反応を起こすが、そのγ位の脱プロトン化に伴い生成する共役ジエノラートはγ位で求電子剤とビニロガス反応を起こす。これまでに、酸・塩基触媒を用いるα,β-不飽和カルボニル化合物の求電子剤とのビニロガス型反応は数多く報告されている。一方、酸化的手法では、求核種の極性転換を伴うため求核剤とのビニロガス型γ位カップリング反応が原理的に可能であり、従来の酸・塩基触媒では合成が困難な生成物が得られる。しかし、一般的に、α,β-不飽和カルボニルは脱プロトン化される前に、求核剤との 1,4-付加反応が容易に進行するため、その反応制御は容易でない。実際、α,β-不飽和カルボニル化合物のγ位選択的酸化的カップリング反応は未だ報告例はない。

既に、当研究室では第四級アンモニウムヨウ化物と過酸化水素またはアルコールの過酸化物から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩を触媒活性種とする分子内エナンチオ選択的酸化的α-カップリング反応を開発している [1)]。今回、我々は本手法をα,β-不飽和カルボニル化合物のγ位選択的酸化的カップリング反応に拡張した。触媒や反応条件、基質を検討した結果、1,4-付加体 **3** の生成が抑制され、γ-カップリング体 **2** を選択的に得ることに成功した。



1) a) M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara, *Science* **2010**, *328*, 1376. b) M. Uyanik, H. Hayashi, K. Ishihara, *Science* **2014**, *345*, 291.

© The Chemical Society of Japan

キラルビスハロニウム塩の開発と応用

（千葉大院工）○舟久保　宏道・吉田　泰志・三野　孝・坂本　昌巳

Development of Chiral Bis(halonium) Salts and Their Catalytic Applications

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Hiromichi Funakubo, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

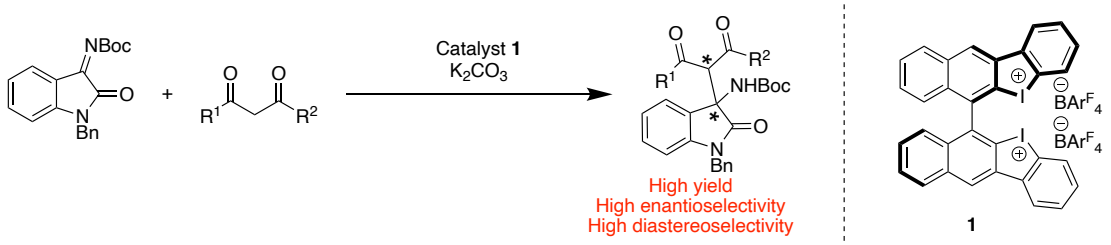
Halogen bond (XB) is a non-covalent interaction with soft Lewis acidity and highly directional character. In recent years, XB has been utilized in organic synthesis, however, their applications in asymmetric catalysis have been limited. Previously, we have developed chiral halonium salts with amide moiety and successfully applied them to several reactions as asymmetric catalysts.[1)] In this study, we developed a chiral bis(halonium) salt **1** with two halonium salt moieties as halogen bond donors and was applied as a catalyst to achieve highly enantioselective reactions.

Chiral bis(halonium) salt **1** was prepared from commercial (*R*)-BINAM in 5 steps and was applied in the 1,2-addition reaction of 1,3-dicarbonyl compounds with isatin-derived imines as a catalyst, which provided products in highly stereoselective fashion.

Keywords : Halogen Bond; Asymmetric Catalysis; Chiral halonium Salts

ハロゲン結合は Lewis 酸性や高い指向性といった特徴を有し，有機合成や結晶工学などの多岐の分野にわたって利用される非共有結合性相互作用である。一方で，不斉有機触媒分野におけるハロゲン結合の応用例は限られていた。当研究室ではこれまでアミド部位を有するキラルハロニウム塩を開発し，その不斉ハロゲン結合触媒としての応用に成功している[1)]。本研究では，これまでのハロゲン結合触媒では困難であった嵩高い基質や求核剤を用いる不斉反応を達成するために，分子内に 2 つのハロニウム塩部位をハロゲン結合供与体として導入したキラルビスハロニウム塩 **1** を開発し，その協調的作用による不斉触媒としての応用を目的とした。

キラルビスハロニウム塩 **1** は，市販品である(*R*)-BINAM を出発原料として 5 段階の反応で合成した。得られた **1** をイサチン由来のイミンと嵩高い置換基を持つ 1,3-ジケトンを用いた 1,2-付加反応において適用したところ生成物が高立体選択的に得られた。本発表では，基質適用範囲の調査や反応機構に関する考察に関しても報告したい。



1) a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2519; b) Y. Yoshida *et al*. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028; c) Y. Yoshida *et al*. *Molecules*, **2023**, *28*, 384.

© The Chemical Society of Japan

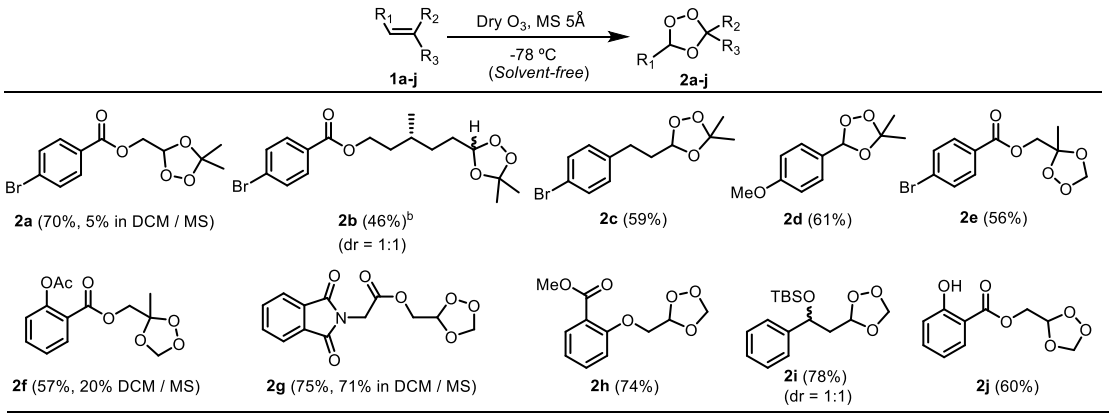
Synthesis of Ozonides Mediated by Molecular Sieve Under Solvent-Free Condition

([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,* [2]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Mansoura University, Egypt,* [3]*Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama University*) ○Mohamed R. El-kholany[1,2], Nana Kishimoto[1], Kenta Tanaka[3], Hiroyoshi Takamura[1], and Isao Kadota[1]

Keywords: Alkenes, Ozonides, Molecular Sieve, Solvent-free

In our previous work, we found that the reaction of terminal alkenes and ozone in CH_2Cl_2 solution in the presence of molecular sieve provided the corresponding ozonides, as stable products, in good yields.[1] However, applying this method to multi-substituted alkenes gave poor results due to the steric hindrance between the reactant's substituents.

In continuation of our project concerned with the synthetic study of ozonides, we wish to present our synthetic improvement of ozonides under solvent-free conditions. The dried molecular sieve was mixed with Et_2O solution of olefins **1a-j**. After removal of the solvent under reduced pressure, the olefins loaded over the molecular sieve were treated with ozone at -78 °C. After the extraction of the formed compounds using ethyl acetate followed by purification with column chromatography, the ozonides were afforded in reasonable yields as shown in Figure 1. The details of the study including the role of the solid supporters e.g. molecular sieve will be discussed in the presentation.



[a]Yields shown in parenthesis are the isolated yields, [b]Not detected in CH_2Cl_2 / MS condition.

Figure 1. Ozonation of various alkenes under solvent-free conditions .[a]

1) Mohamed R. El-kholany, Nana Kishimoto, Kenta Tanaka, Hiroyoshi Takamura, and Isao Kadota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1316-1318.

© The Chemical Society of Japan

キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的テトラヒドロフラン環形成

（兵庫県大院理）○板床 拓海、露口 結子、中西 泰己、三宅 由寛、下垣 実央

Enantioselective formation of tetrahydrofuran skeletons through α-oxidation of ketones with chiral hypervalent iodine(III). (*Graduate School of Science*, *University of Hyogo*) ○Takumi Itadoko, Yuko Tsuyuguchi, Taiki Nakanishi, Yoshihiro Miyake, Mio Shimogaki

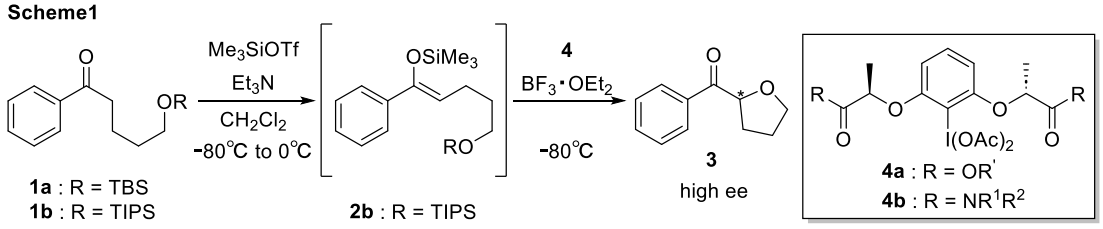
Hypervalent iodine compounds are widely used in organic synthesis as environmentally friendly oxidants. We have previously achieved the oxidative lactonization and arylation of alkenes using a lactate-based chiral hypervalent iodine(III), where the silyloxy group of the substrate was found to promote the oxidative cyclization and enhance the enantioselectivity. Herein, we report the α-oxidation of ketones using the silyloxy groups as nucleophilic centers providing tetrahydrofuran skeleton. Reaction of ketones having triisopropylsilyl group with lactamide-based chiral hypervalent iodine(III) via enol silyl ether proceeds smoothly to give the desired product in high yield with high enantioselectivity.

Keywords : hypervalent iodine; oxidative cyclization; asymmetric synthesis

超原子価ヨウ素試薬は、穏和な条件下で酸化反応を進行させる反応剤として、広く用いられている。当研究室では、乳酸を不斉源とするキラル超原子価ヨウ素試薬を開発し、アルケンの不斉酸化反応を行っている。その中で、基質に組み込んだシリルオキシ基が有効な求核種となり、収率や位置および立体選択性を向上させることを明らかにしている [1,2]。本研究ではこの反応性を利用し、分子内環化を経由した立体選択的なテトラヒドロフラン環形成を試みた。

側鎖のヒドロキシ基を *tert*-ブチルジメチルシリル(TBS)基で保護した **1a** をモデル基質に用い、反応を行った。**1a** をジクロロメタン中、乳酸側鎖末端がエステル構造であるキラル超原子価ヨウ素試薬 **4a** と反応させたところ目的生成物 **3** は得られたが、収率、エナンチオ選択性共に低い結果となった。そこで種々の反応条件を検討した結果、トリイソプロピルシリル(TIPS)基を導入した基質 **1b** から系中でエノールシリルエーテル **2b** を発生させ、その後、末端がアミド構造であるキラル超原子価ヨウ素 **4b** を用いた反応において、高収率かつ高エナンチオ選択性で目的物 **3** が得られた（Scheme 1）。

Scheme1



1) Fujita, M.; Mori, K.; Shimogaki, M.; Sugimura, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1294–1297.
2) Shimogaki, M.; Fujita, M.; Sugimura, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15797–15801.

© The Chemical Society of Japan

担持白金触媒を用いるエステル類のアルコールへの水素化反応

（東大院理[1]・東大院理 GSC 社会連携講座[2]）石谷暖郎[2]・○坂本梨緒[1]・笹谷将洋[1]・小林 修[1,2]

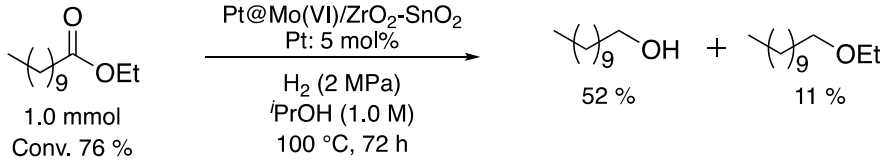
Hydrogenation of Esters to Alcohols using Supported Platinum Catalysts

(*[1]School of Science, [2]GSC Social Cooperation Laboratory, The Univ.of Tokyo*)
Haruro Ishitani[2], ○Rio Sakamoto[1], Masahiro Sasaya[1], Shū Kobayashi[1,2]

Catalytic hydrogenation of esters to alcohols is an important task not only in synthetic organic chemistry but also in the chemical industry. Compared to conventional reduction using metal hydrides, this reaction is economically and environmentally advantageous. However, high temperatures and pressures are often required due to the low reactivity of esters. Several heterogeneous platinum catalysts have been investigated for this process, with some emphasizing strong support effects such as highly acidic metal oxides.[1] Motivated by our previous studies into the potent catalytic activities of mixed metal oxide-based solid acids for several acid-catalyzed reactions,[2] we have explored the catalytic potential of platinum-supported mixed metal oxide-based solid acids for the selective hydrogenation of esters to alcohols. Through experimentation with different preparation methods, reagents, and loading amounts, we identified a specific Pt catalyst prepared using molybdenum-modified Zr/Sn mixed oxide, that efficiently converts esters to corresponding alcohols over 50% yield, accompanied by a minor amount of ether formation.

Keywords: *Heterogeneous Platinum Catalyst; Ester; Hydrogenative Conversion; Alcohol; Composite Metal Oxide*

エステルのアルコールへの還元反応は、有機合成化学において重要な官能基変換法である。しかし、一般にエステルは触媒的水素化に対し不活性であるため、金属水素化物による化学量論的な還元法が適用される。近年、強い酸特性を示す無機担体に固定化した白金触媒を用いたエステル水素化が報告されているが[1]、アルコールへの選択水素化を温和な条件で達成した例はほとんどない。最近演者らは、複合金属酸化物ベースの固体酸が種々の酸触媒反応に高い機能を有することを見出した[2]。本研究ではそれを基盤とし、エステルのアルコールへの水素化に高機能を示す白金担持触媒の開発に取り組んだ。複合金属酸化物の構成元素、修飾元素や前駆体等を種々検討した結果、モリブデン修飾型の Zr-Sn 複合酸化物を用いて調製した白金触媒を用いると、1 MPa 程度の水素圧条件下、100 ℃で対応するアルコール体が主生成物として得られ、最適条件では収率は 50%以上に達することを見出した。



1) R. Qu, M. K. Junge, M. Beller, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 1103.

2) H. Ishitani, M. Sasaya, S. Kobayashi, *ACS Sus. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 5826.

© The Chemical Society of Japan

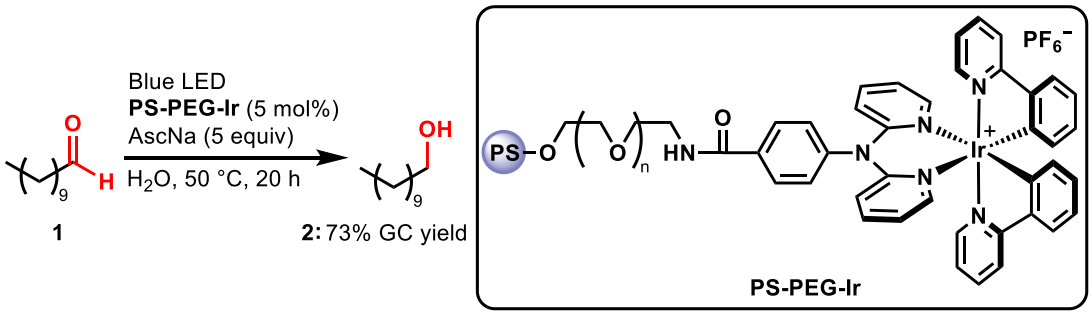
両親媒性高分子担持イリジウム光触媒による脂肪族アルデヒドおよびケトンの還元

(分子研[1]・総研大[2]) ○奥村 慎太郎[1,2]・田澤 文[1]・鳥居 薫[1]・魚住 泰広[1,2]

Photocatalytic Reduction of Aliphatic Aldehydes and Ketones by an Amphiphilic Resin-Supported Iridium Complex ([1]*Institute for Molecular Science*, [2]*SOKENDAI*) ○ Shintaro Okumura,[1,2] Aya Tazawa,[1] Kaoru Torii,[1] Yasuhiro Uozumi[1,2]

Photocatalytic reductions are an attractive means of organic transformations conducted with light as an energy source. However, visible-light-induced photoredox catalyses only can operate with a restricted range of substrates. Compared to the well-investigated photocatalytic reduction of aromatic aldehydes and ketones, that of less reactive aliphatic carbonyls has been little studied. Herein, we have developed a novel heterogeneous iridium complex (PS-PEG-Ir), prepared by immobilization of an iridium photoredox catalyst on amphiphilic polystyrene-poly(ethylene glycol) resin. PS-PEG-Ir exhibited the high reducing ability in water, catalyzing the reduction of undecanal (**1**) in the presence of sodium ascorbate under visible light irradiation to give 1-undecanol (**2**) in 73% GC yield.
Keywords : Photoredox Catalysis; Heterogeneous Catalyst; Aliphatic Carbonyl Compounds; Reactions in Water

光触媒還元は光をエネルギー源として実施できる魅力的な手法である。しかし、可視光で作用する既存の光酸化還元触媒は還元力が乏しく、還元できる基質は限られている。特にカルボニル化合物のアルコールへの光還元は、芳香族アルデヒド・ケトンに限定されており、反応性の低い脂肪族カルボニル化合物の光還元はほとんど知られていない。本研究では、汎用的な光触媒であるイリジウム錯体を両親媒性ポリスチレン-ポリエチレングリコール共重合レジンに担持することで不均一光触媒 PS-PEG-Ir を開発し、これが水中で高い還元力を示すことを見出した。PS-PEG-Ir 光触媒は、アスコルビン酸ナトリウム存在下、可視光照射によって水中でウンデカナール **1** を還元し、ウンデカノール **2** を 73%収率で与えた。



© The Chemical Society of Japan

ヒドリド転位型 C(sp^3)-H 結合官能基化を利用した第四級不斉中心含有テトラリン/スピロオキシインドールハイブリッド構造の高ジアステレオ選択的合成

(東農工大院工) ○酒井　暖・森 啓二

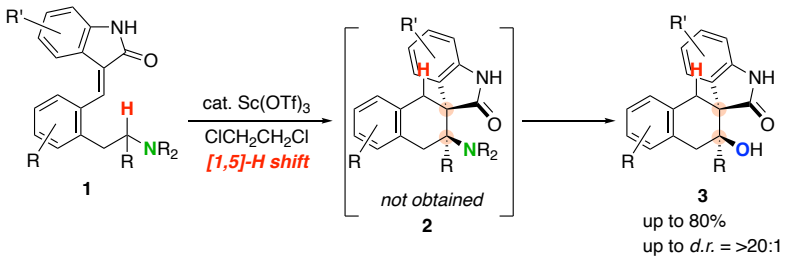
Highly diastereoselective synthesis of tetralin-fused spirooxindoles having contiguous quaternary stereocenters via Lewis acid-catalyzed C(sp^3)-H bond functionalization

(*Graduate School of Engineering*, *Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Dan Sakai, Keiji Mori

Herein we want to report the highly stereoselective synthesis of tetralin-fused spirooxindoles having contiguous quaternary stereocenters. When benzylidene oxindoles having adjacent to nitrogen atom were treated with 10 mol% of $Sc(OTf)_3$ in refluxing $ClCH_2CH_2Cl$, key [1,5]-hydride shift/cyclization process proceeded smoothly to afford tetralin-fused spirooxindoles having contiguous quaternary stereocenters in good chemical yields with excellent diastereoselectivities. Interestingly, replacement of nitrogen atom to oxygen atom occurred in this reaction, which indicates the present transformation realized a pseudo oxygen atom induced hydride shift/cyclization process.

Keywords: C(sp^3)-H bond functionalization, Spirooxindoles, Diastereoselective Synthesis

我々の研究室では、分子内のヒドリド転位を介する C-H 結合官能基化法（分子内 redox 反応）を駆使する骨格構築法の開発を推進している。特に近年では、生物活性物質中に散見される構造を併せ持つハイブリッド構造に興味を抱いて研究を進めており、これまでに合成例の少ないテトラリン含有スピロオキシインドールの簡便合成法の開発に成功している [1]。本手法は当該化合物群の高ジアステレオ選択的合成を可能とする有力な合成法ではあったが、連続第四級不斉中心含有構造の構築には至っていなかった。今回、窒素原子の隣接位にアルキル基を持つ基質 **1** を用いることで、標的構造を持つ化合物 **3** の高ジアステレオ選択的合成に成功した。本反応は、反応の前後で窒素原子が酸素原子に置き換わっているため、形式的なヒドロキシ基によるヒドリド転位が進行しているとみなすことができる興味深い反応である [2]。講演では、この現象に関する考察についても述べる。



1) Machida, M.; Mori, K. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 868.
2) Sakai, D.; Machida, M.; Mori, K. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *83*, 153408.

© The Chemical Society of Japan

トレースレス活性化基を用いた分子内 redox 反応/ヘテロ Diels-Alder 反応の連続系による多環式骨格の構築

（東農工大工）○小松 夏旗・髙須賀 (川崎) 智子・森 啓二

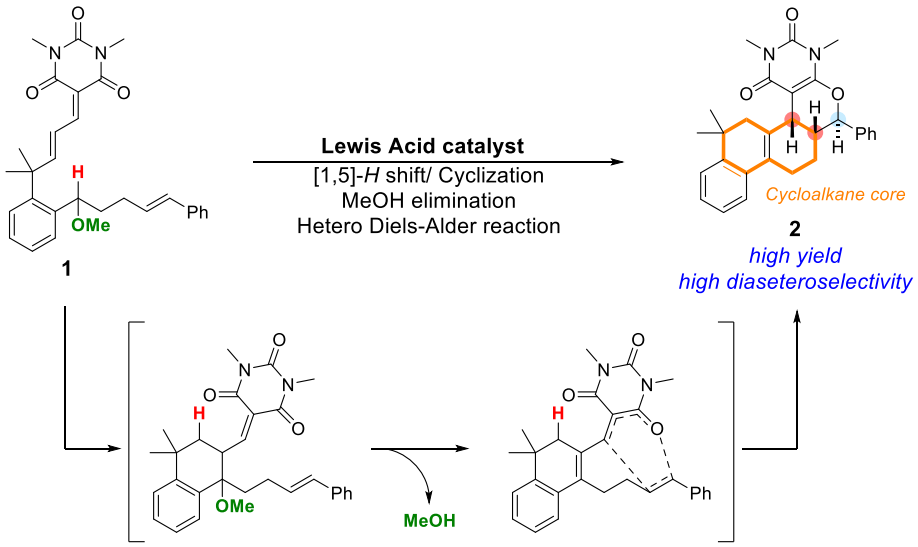
Innovation of Internal redox reaction by traceless activating group strategy: construction of polycyclic framework by internal redox reaction/hetero Diels-Alder reaction sequence

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Natsuki Komatsu, Tomoko Kawasaki-Takasuka, Keiji Mori

Recently, we have successfully developed hydride shift mediated C-H bond functionalization/hetero Diels-Alder reaction sequence. Although this strategy enables concise and highly diastereoselective synthesis of tricyclic compounds, it was limited to the construction of heterocycles. Here we report the highly diastereoselective construction of all-carbon framework by utilization of traceless activating group strategy.

Keywords : Hydride shift; redox process; C-H functionalization; Hetero Diels-Alder reaction

これまでに当研究室では、ヒドリド転位を鍵とする C-H 官能基化とヘテロ Diels-Alder 反応の連続系の開発に成功している。本手法は三環性骨格の短段階、かつ高立体選的合成を可能とする合成法だが、ヘテロ環構築に限定的であった。今回、アルコキシ基をヒドリド転位の駆動力として用いた後に脱離させる戦略(トレースレス活性化基戦略)を採用することで、従来の設計では困難であった炭素原子のみで構成された多環式構造の構築に成功した。すなわち、末端にスチリル部位、ベンジル位にメトキシ基を持つアルケニリデンバルビツレート **1** に対し、触媒量の Lewis 酸を添加して加熱条件下で反応を行ったところ、[1,5]-ヒドリド転位による六員環形成に続いて、ベンジル位のメトキシ基の脱離、バルビツール酸部位とスチレン部位の間でのヘテロ Diels-Alder 反応が進行した五環式化合物 **2** が良好な収率、かつ高いジアステレオ選択性で得られた。



© The Chemical Society of Japan

ヒドリド転位型 C(sp^3)-H 結合官能基化を駆使する炭素環合成とその応用

（東農工大院工）○大川広登・森啓二

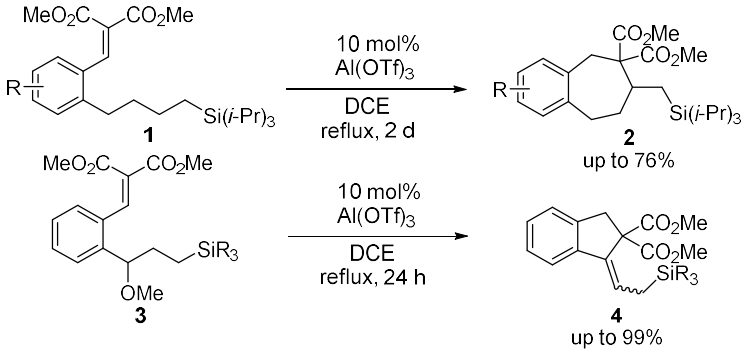
Construction of fused-carbocycles via hydride shift-mediated C(sp^3)-H bond functionalization at a position of aliphatic methylene group (*Graduate School of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Hiroto Okawa, Keiji Mori

Recently, we have developed a novel synthetic method, namely, hydride shift-mediated C(sp^3)-H bond functionalization (internal redox reaction). Because an electronic assistance from the neighboring groups such as heteroatoms and aromatic groups was important for the promotion of hydride shift process, the corresponding reactions at aliphatic methylene position were remained to be difficult problem. Although we have realized this tough reaction by using the substrates having β-silicon-group to the reacting point, this reaction was limited to formation of six-membered carbocycles. Herein, we want to report the application of this reaction to rare [1,6]-hydride shift/cyclization process for the formation of seven-membered carbocycles. In addition, formation of indane derivatives having allylsilane moiety, which would act as a handle for further transformation, will also be discussed.

Keywords : Hydride Shift; Aliphatic Methylene Group; C(sp^3)-H Bond Functionalization

我々の研究グループでは、分子内 redox 反応を利用したヒドリド転位型 C(sp^3)-H 結合官能基化法の開発研究に精力的に取り組んでいる。本反応の鍵であるヒドリド転位の進行には近傍からの電子的補助が重要であるため、過去の報告例のほとんどがヘテロ原子隣接位の官能基化に関するものであった。近年になり、近傍にヘテロ原子を持たないベンジル位や脂肪族メチン部位、さらには反応点のβ位のケイ素原子を必要とするものの、脂肪族メチレン部位でも反応が実現できることを見出していた。

今回、六員環形成に限定的であった脂肪族メチレン部位での反応の拡張を目指して研究を進めた結果、炭素鎖を伸長した基質 **1** を用いると困難な[1,6]-ヒドリド転位が進行し、七員環生成物 **2** が良好な収率で得られることを見出した。さらに得られるケイ素原子含有生成物の高度利用を目指した検討の過程で、ベンジル位にメトキシ基を持つ基質 **3** を用いると、さらなる変換が可能なアリルシラン部位を持つインダン誘導体 **4** が得られることを見出したので併せて報告する。



1) K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 296.

© The Chemical Society of Japan

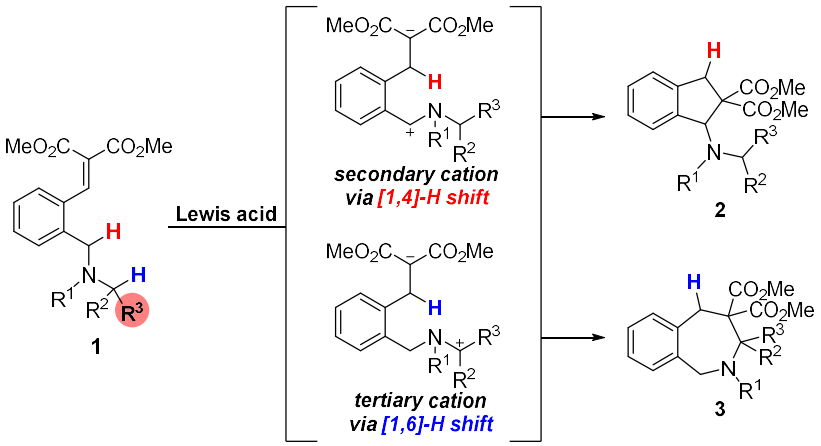
ヒドリド転位型 C-H 結合官能基化による骨格多様化合成

（東農工大工 [1]）○安東 蒼一 [1]・高須賀（川崎）智子 [1]・森 啓二 [1]
Divergent synthesis via hydride-shift mediated C(sp^3)-H bond functionalization ([1] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*)
○Sosuke Ando,[1] Tomoko Kawasaki-Takasuka ,[1] Keiji Mori[1]

Recently, C(sp^3)-H bond functionalization by a hydride shift/cyclization process, namely, “internal redox process”, has attracted much attention because of following unique features: no need of external oxidants and transition metal catalysts. Herein we want to report a divergent synthesis based on a controlling of two hydride shift mode ([1,4]- and [1,6]-hydride shift). When a solution of benzylamine derivative having methylene malonate moiety at *ortho*-position in 1,2-dichloromethane was heated to reflux in the presence of 30 mol% of Lewis acid catalysts, both [1,4]- and [1,6]-hydride shift occurred to give an indane derivative (five-membered carbocycle) and a benzazepine derivative (seven-membered azacycle), respectively, in moderate chemical yields.

Keywords : hydride shift; C-H bond functionalization; heterocyclic compound; Lewis acid catalyst; diastereoselective

骨格多様化合成法は、ある共通の化合物から複数の構造の異なる化合物を与える手法として近年注目を集めている。今回、近年我々の研究グループで精力的に取り組んでいる、ヒドリド転位を介する C(sp^3)-H 結合官能基化反応 [1]による骨格多様化合成法の開発に成功した。すなわち、オルト位にメチレンマロナート部位を持つベンジルアミン類 **1** のジクロロエタン溶液に対して 30 mol%のルイス酸触媒を加えて加熱還流すると、[1,4]-ヒドリド転位による五員環形成のみならず、これまでベンジルアミン誘導体の反応では実現できていなかった[1,6]-ヒドリド転位による七員環形成が起こることを見出した。講演では、反応基質や反応条件の検討結果の詳細のみならず、本現象の発見の端緒となった研究についても併せて報告する。



1) Mori, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2022**, *95*, 296-305.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 E1142(11号館 [4階] 1142)

[E1142-1vn] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：山下 賢二、梅宮 茂伸

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1142-1vn-01]
スルホンアミド基を導入した一級アミン触媒の開発と不斉アルドール反応への応用
○日川 涼雅[1]、下垣 実央[2]、加納 太一[1] (1. 東農工大院工、2. 兵庫県立大院理)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1142-1vn-02]
嵩高い置換基を有するキラルハロニウム塩の開発とその触媒的応用
○田中 舜起[1]、青野 真穂[1]、吉田 泰志[1]、三野 孝[1] (1. 千葉大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1142-1vn-03]
Brønsted塩基触媒およびLewis塩基触媒としての両機能を有するキラル有機塩の設計
○古下 荘治朗[1]、南川 慶二[1,2]、荒川 幸弘[1] (1. 徳島大院理工、2. 徳島大教養)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1142-1vn-04]
新規チオウレア光触媒を用いたα-クロロアミドの脱クロロ化反応の開発
○原口 卓巳[1]、小林 史尚[1]、江上 寛通[1]、濱島 義隆[1] (1. 静岡県立大学)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1142-1vn-05]
シンコナアルカロイド由来有機分子触媒を用いたナフトエ酸誘導体の不斉脱芳香族的臭素化反応
○大前 皓平[1]、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[E1142-1vn-06]
キラルジカルボン酸触媒を用いたオキシインドール類の3位の不斉フッ素化反応
○杉田 陽渡[1]、堀木 郁里[1]、三宅 由寛[1]、下垣 実央[1] (1. 兵庫県立大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[E1142-1vn-07]
キラルリン酸アミド触媒を用いた嵩高いアルデヒドを基質とする不斉アリル化反応の開発
○大坂 聡太郎[1]、品川 尚弥[1]、梅宮 茂伸[1]、寺田 眞浩[1] (1. 東北大院理)

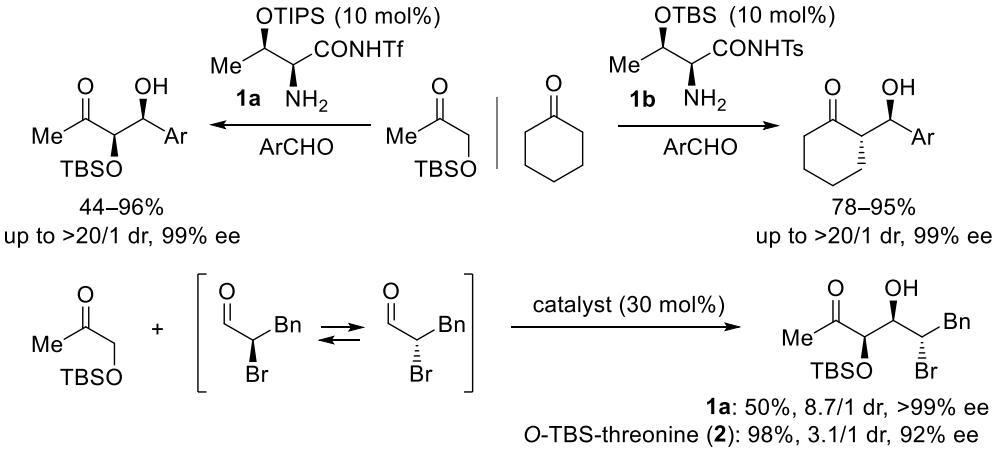
© 2024 公益社団法人日本化学会

スルホンアミド基を導入した一級アミン触媒の開発と不斉アルドール反応への応用

（東農工大院工[1]・兵庫県立大院理[2]）○日川 涼雅[1]・下垣 実央[2]・加納 太一[1]
Design of Amino Sulfonamide Organocatalysts for Highly Stereoselective Aldol Reactions ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,* [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Ryoga Hikawa,[1] Mio Shimogaki,[2] Taichi Kano[1]

The aldol reaction is one of the most important carbon-carbon bond forming reactions and is widely used in organic synthesis. In this research, several threonine-derived aminosulfonamide organocatalysts **1** were developed and applied to the asymmetric aldol reactions. The reactions using cyclohexanone provided *anti*-aldol adducts in good yields and high stereoselectivities, whereas *syn*-aldol adducts were obtained with α-siloxyketones. Also, **1a** showed higher stereoselectivity than *O*-TBS-threonine (**2**) in the aldol reaction of α-siloxyketones with α-bromoaldehydes through the dynamic kinetic resolution.
Keywords: Sulfonamide, Primary Amine Catalyst, Asymmetric Aldol Reaction

アルドール反応は重要な炭素－炭素結合形成反応として有機合成において汎用されている。本研究では L-スレオニンのカルボキシ基に種々のスルホンアミドを導入した触媒 **1** を合成し、不斉アルドール反応に適用した [1)]。シクロヘキサノンを用いた反応では、*anti* 付加体を良好な収率と高い立体選択性で得た。一方、α-シロキシケトンを用いた反応では *syn* 付加体を立体選択的に得た。また最近、**1** の前駆体である TBS 保護した L-スレオニン **2** を触媒として用いた α-シロキシケトンと α-ブロモアルデヒドとの動的速度論的分割を経た不斉アルドール反応を報告した [2)]。そこで本反応にも **1** を適用したところ、**2** を上回る立体選択性で目的の反応が進行した。



1) R. Hikawa, M. Shimogaki, T. Kano, *Asian. J. Org. Chem*. **2023**, e202300113.
2) R. Hikawa, M. Shimogaki, T. Kano, *Chem. Commun*. **2023**, *59*, 8424.

© The Chemical Society of Japan

嵩高い置換基を有するキラルハロニウム塩の開発とその触媒的応用

（千葉大院工）○田中　舜起・青野　真穂・吉田　泰志・三野　孝

Developments and Applications of Chiral halonium Salts with Bulky Substituents

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Shunki Tanaka, Maho Aono, Yasushi Yoshida, Takashi Mino

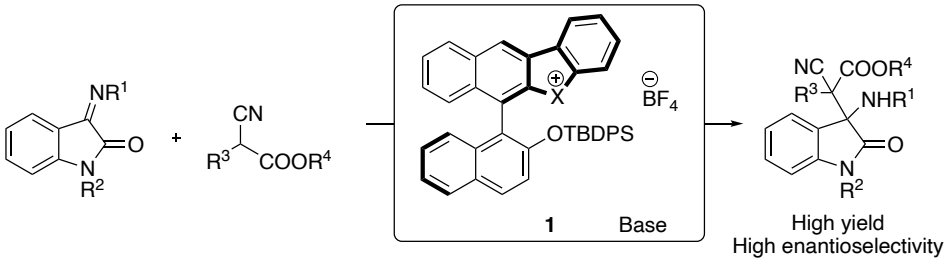
Halogen bond (XB) is a non-covalent interaction with soft Lewis acidity and high directional character. In recent years, XB has been utilized in organic synthesis, however, its applications in asymmetric catalysis have been limited. Previously, we have developed chiral halonium salt catalysts with amide or *N*-nitrosamine moieties and applied them several reactions as asymmetric catalysts.[1)] In this study, we developed chiral halonium salt catalysts with bulky substituents such as *tert*-butyldiphenylsilyloxy group to achieve highly enantioselective reactions.

Chiral halonium salts **1** was prepared from commercial (*R*)-NOBIN in 7 steps and applied them to Mannich reaction of isatin-derived ketimines with cyanoesters. The adducts were obtained in high yield with high enantioselectivity.

Keywords : Halogen Bond; Asymmetric Catalysis; Chiral Halonium Salts; Lewis Acid

ハロゲン結合はソフトな Lewis 酸性と高い指向性を有する非共有結合性相互作用である。近年では、その特徴的な活性化能から有機合成化学分野で盛んに利用されているものの、不斉触媒への応用例は未だ限られている。当研究室では、アミド部位やニトロソアミン部位を有するキラルハロニウム塩を開発しており、それらを不斉触媒として応用してきた [1)]。本研究ではハロゲン結合触媒の基質適用範囲拡大を目的に、嵩高い置換基を導入したキラルハロニウム塩触媒 **1** を開発し、不斉反応への応用を試みた。

市販品である(*R*)-NOBIN から 7 段階の反応を経て **1** を合成した。得られた **1** を塩基性条件下でイサチン由来のケチミンとシアノエステルの Mannich 反応に適用したところ高収率かつ高エナンチオ選択的に進行した。本発表では、立体選択性向上を目的として種々検討を行った結果に関しても報告する予定である。



1) a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2519; (b) Y. Yoshida *et al*. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028; (c) Y. Yoshida *et al*. *Molecules*, **2023**, *28*, 384.

© The Chemical Society of Japan

Brønsted 塩基触媒および Lewis 塩基触媒としての両機能を有するキラル有機塩の設計

(徳島大院理工[1]・徳島大教養[2]) ○古下　荘治朗[1]・南川 慶二[1,2]・荒川 幸弘[1]

Design of Chiral Organic Salts That Function as Both Brønsted and Lewis Base Catalysts

([1]*Department of Applied Chemistry*, [2]*Institute of Liberal Arts and Sciences*, *Tokushima University*) ○Sojiro Koshimo,[1] Keiji Minagawa,[1,2] Yukihiro Arakawa[1]

We introduce a new type of organic salt composed of a chiral β-aminoguanidine and an achiral phosphoric acid diester, which can efficiently catalyze asymmetric conjugate addition reactions of both malonates to nitroolefins based on a Brønsted base noncovalent activation mode and aldehydes to maleimides based on a Lewis base covalent activation mode.

Keywords: Chiral Organic Salt; Organocatalyst; Base Catalysis; β-Aminoguanidine; Phosphoric Acid Diester

当研究室では、二塩基性キラルβ-アミノグアニジン **1** のアミノ基をアキラルなリン酸ジエステル（PAD）との酸塩基相互作用を介して非共有結合的に修飾する分子設計により、一方の遊離グアニジノ基を活性中心とするキラルBrønsted塩基触媒を開発している（Figure 1a）[1]。このアミノ基選択的な非共有結合修飾は、隣接するグアニジノ基の塩基性を相対的に弱く設計することで実現するが、代償として酸性度の低い基質（マロン酸エステルなど）の適用が困難であった。

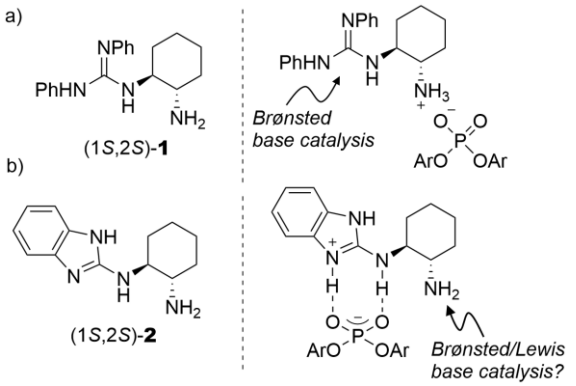


Figure 1.キラルβ-アミノグアニジンとアキラルな PAD から成るキラル有機塩触媒：(a)従来型，(b) 本研究

そこで本研究では、二塩基性キラル β-アミノグアニジン **2**（Figure 1b）とアキラルなPADから成るキラル有機塩を新規設計した。計算化学の手法に依れば **2** のグアニジノ基は隣接アミノ基よりも塩基性が強く、PAD との二重水素結合によって強固に修飾され得るため、一方の遊離アミノ基を活性中心とする Brønsted ならびに Lewis 塩基触媒作用の発現を期待した（Figure 1b, right)。検討の結果、(1*S*,2*S*)-**2** とPADから成る有機塩がマロン酸エステルとニトロオレフィンとの共役付加反応において不斉Brønsted塩基触媒として機能すること、またアルデヒドとマレイミドとの共役付加反応において不斉 Lewis 塩基触媒として機能することをそれぞれ明らかにした。PAD の存在と選定が立体選択性の制御に重要であり、上記二つの反応ではリン酸水素ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)を適用した場合に 90% ee 程度のエナンチオマー過剰率でそれぞれの目的生成物を与えることがわかった。

1) Hara, M.; Ogawa, A.; Minagawa, K.; Imada, Y.; Arakawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2022**, *95*, 553–555.

© The Chemical Society of Japan

新規チオウレア光触媒を用いたα-クロロアミドの脱クロロ化反応の開発

（静岡県大院薬[1]）○原口 卓巳[1]・小林 史尚[1]・江上 寛通[1]・濱島 義隆[1]

Development of dechlorination of α-chloroamides catalyzed by novel thiourea photocatalysts

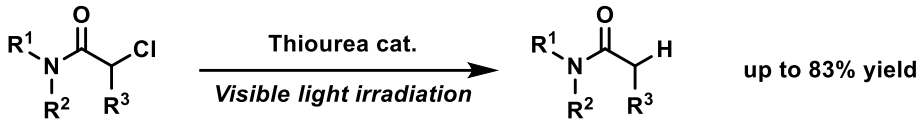
([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*) ○ Takumi Haraguchi,[1] Fumihisa Kobayashi,[1] Hiromichi Egami,[1] Yoshitaka Hamashima[1]

Sulfur-containing molecules have been reported as photocatalysts for various organic transformations and thus have attracted much attention in recent years. We have revealed that thiobenzoic acid can serve as a photocatalyst under visible light irradiation and reported the regioselective C–H arylation of benzylamines. As we considered that this reactivity would arise from the thiocarbonyl (C=S) structure within its resonance form, we became interested in the photo-chemical reactivity of thioureas (TUs), expecting that the modification of the TU structure is easy and the TUs can activate substrates through hydrogen bonds. To prove this idea, we examined reduction of an α-chloroamide with Schreiner's TU under UV irradiation. As we hoped, the dechlorination proceeded, clearly indicating that the TU has a photocatalytic activity. The screening of the TU catalysts revealed that thioureas having a benzothiazole unit were highly active even under visible light irradiation. An optimized TU catalyst were applicable to various α-chloroamides. Furthermore, the radical intermediate derived from α-chloroamides successfully reacted with an alkene to form a new C–C bond. The details will be discussed in this presentation.

Keywords : Thiourea; Visible light irradiation; Benzothiazole; Photocatalyst; α-Chloroamide

硫黄化合物は光照射下において様々な変換反応を触媒することが近年報告されており、注目を集めている[1)]。当研究室においてもチオ安息香酸が可視光照射下で光触媒として作用することを見出し、ベンジルアミン類の位置選択的 Cα–H アリール化反応を報告している[2)]。この反応性はチオ安息香酸イオンの共鳴構造式によって描かれるチオカルボニル構造に由来していると考えられることから、今回我々はチオウレアの光触媒活性に関心を持った。チオウレアは構造修飾が容易であるうえ、水素結合を介して基質を活性化することができるため優れた光触媒となりうると期待した。

市販の Schreiner チオウレアを用いて紫外光照射下、α-クロロアミドの還元を検討したところ、脱クロロ化が進行し、チオウレアが光触媒活性をもつことが明らかとなった。そこで触媒構造を探索したところ、ベンゾチアゾール骨格を有するチオウレアが可視光照射下においても高い活性を有していた。最適化されたチオウレア触媒を用いることで、様々な基質を本反応に適用することができた。さらに生じたラジカルをオレフィンで捕捉することにも成功した。詳細を本発表にて議論する。



1) H. Li, Y. Liu, S. Chiba, *JACS Au,* **2021**, *1*, 2121-2129.
2) F. Kobayashi, M. Fujita, T. Ide, Y. Ito, K. Yamashita, H. Egami, Y. Hamashima, *ACS Catal*., **2021**, *11*, 82-87.

© The Chemical Society of Japan

シンコナアルカロイド由来有機分子触媒を用いたナフトエ酸類の不斉脱芳香族的臭素化反応

（兵庫県大院理）○大前　皓平・三宅　由寛・下垣　実央

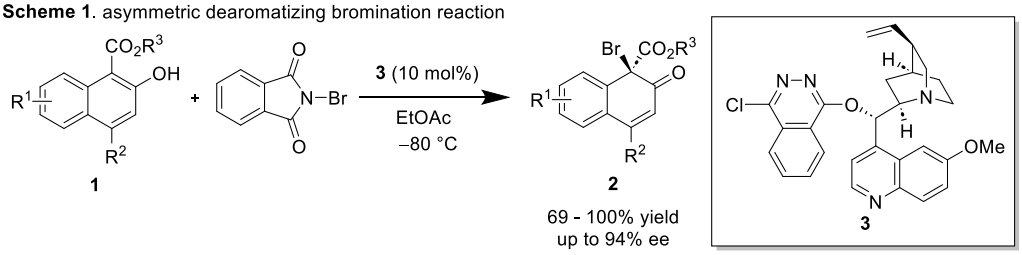
Asymmetric Brominative Dearomatization of 2-Hydroxy-1-Naphthoate Derivatives Using Cinchona Alkaloid-Based Organocatalysts (*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Kouhei Omae, Yoshihiro Miyake, Mio Shimogaki

Asymmetric dearomatization reaction of arenes is a powerful strategy to construct readily functionalizable three-dementional structures. Herein, we report an enantioselective dearomatizing bromination of 2-hydroxy-1-naphthoate catalyzed by cinchona alkaloid-based organocatalysts, providing chiral naphthalenones with quaternary stereocenter. In order to achieve the high enantioselectivity, it is necessary to suppress the background reaction without catalysts providing the racemic products. As a result of the investigation, we have found appropriate brominating agent and catalyst. Moreover, this reaction showed a wide range of substrate applicability.
Keywords：Asymmetric Reaction, Organocatalysts, Dearomatization

フェノールおよびナフトール誘導体の不斉脱芳香族化反応は、得られる四級炭素中心を有する環状エノンが天然物や生理活性化合物の合成における有用なビルディングブロックであるため注目されている。その中で不斉脱芳香族的ハロゲン化反応はその有用性にも関わらず報告例は少ない。特に不斉脱芳香族的臭素化反応は、臭素化剤の反応性が高く、触媒が関与しないバックグラウンド反応が進行するため、高いエナンチオ選択性を達成したのは金属触媒を用いた一例に限られている [1]。本研究では、適切な臭素化剤と触媒を含む反応条件を検討し、メタルフリー条件下での高エナンチオ選択的な脱芳香族的臭素化反応を開発した。

不斉源としてシンコナアルカロイドの一種であるキニジン部位をもつ触媒が有効に作用した。触媒骨格を種々検討した結果、触媒 **3** の存在下、2－ナフトエ酸類 **1** と *N*-ブロモフタルイミドとを酢酸エチル中、－80℃で反応を行ったところ、高収率かつ高エナンチオ選択的に生成物 **2** が得られた（Scheme 1）。本触媒系は様々な基質に適用可能であり、いずれも高いエナンチオ選択性で脱芳香族化生成物を得た。発表では、触媒構造とエナンチオ選択性の相関を調べ、遷移状態を考察する予定である。

Scheme 1. asymmetric dearomatizing bromination reaction



1) Wang, Y.–F.; Shao, J.–J.; Wang, B.; Chu, M.–M.; Qi, S.–S.; Du, X.–H.; Xu, D.–H. *Adv. Synth. Catal*. **2018**, *360*, 2285–2290.

© The Chemical Society of Japan

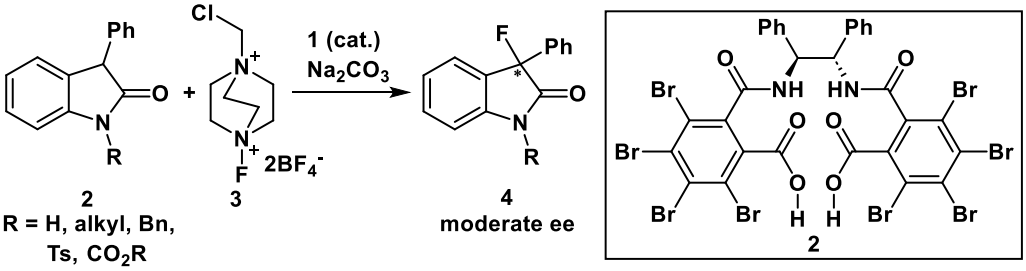
キラルジカルボン酸触媒を用いたオキシインドール類の 3 位の不斉フッ素化反応

（兵庫県大院理）○杉田　陽渡・堀木　郁里・三宅　由寛・下垣　実央
Asymmetric fluorination using a novel dicarboxylic acid catalyst for synthesis of 3-fluorooxindole(*Graduate School of Science*, *University of Hyogo*) ○Haruto Sugita, Ayari Horiki, Yoshihiro Miyake, Mio Shimogaki

Chiral organofluorine compounds are known to be useful due to their metabolic stability and pharmacologically activity. Recently, we have developed a novel chiral dicarboxylate phase-transfer catalyst which is useful for asymmetric fluorinative dearomatization of phenols. Herein, we describe the asymmetric fluorination of oxindoles using our dicarboxylate catalyst. So far, we have found that the reaction of N-carbamoyl protected oxindoles gives the corresponding fluorinated products in high yield with moderate enantioselectivity.
Keywords：Asymmetric Reaction, Fluorination reaction , Organocatalysts

キラル含フッ素化合物は、代謝の安定化や薬理活性の効果があるため有用である。しかし、天然にはほとんど存在しないため、有機合成による効率的なフッ素原子の不斉導入法が望まれている。当研究室では最近、キラルジカルボキシラート相間移動触媒 **1** を開発し、フェノール類の脱芳香族的不斉フッ素化反応において、高いエナンチオ選択性で目的物が得られることを見出している[1]。本研究では、**1** を用いたオキシインドール類の 3 位の不斉フッ素化反応を検討した。

触媒 **1** 存在下、窒素上に種々の置換基を導入したオキシインドール **2**、フッ素化剤 **3**、炭酸ナトリウムを酢酸エチル中で反応を行ったところ、いずれの場合も高収率で目的物 **4** が得られた。窒素上の置換基が種々のカルバメート基の時、中程度のエナンチオ選択性が発現した。また、溶媒の種類、反応温度、塩基の種類などがエナンチオ選択性に影響することもわかっており、より高いエナンチオ選択性を目指して、現在反応条件の検討を行っている。



[1] 松林祐希、下垣実央、藤田守文、三宅由寛、日本化学会第 103 春季年会、K703-4am-10

© The Chemical Society of Japan

© The Chemical Society of Japan

キラルリン酸アミド触媒を用いた嵩高いアルデヒドを基質とする不斉アリル化反応の開発

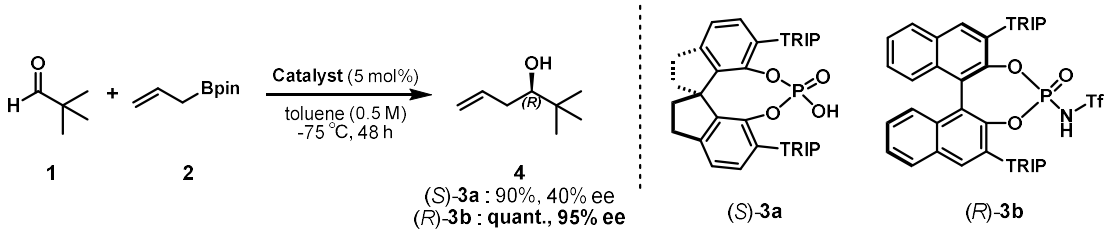
（東北大院理）○大坂 聡太郎・品川 尚弥・梅宮 茂伸・寺田 眞浩

Chiral Phosphoramide Catalyzed Enantioselective Allylation Reaction with Sterically Hindered Aldehydes (Grad. School of Science, Tohoku Univ.) ○ Sotaro Osaka, Naoya Shinagawa, Shigenobu Umemiya, Masahiro Terada

Enantioenriched homoallylic alcohols are important chiral building blocks used as synthetic intermediates for various natural products and pharmaceuticals. Although catalytic asymmetric allylation reactions using chiral phosphoric acids are one of the best methods for the efficient synthesis of enantioenriched homoallylic alcohols,[1)] it has been difficult to use aldehydes with bulky substituents at the α-position. In the present study, we developed an enantioselective allylation reaction with pivalaldehyde (**1**) and allylboronic acid pinacol ester (**2**) to give the desired product in high yield with excellent enantioselectivity by using a phosphamide catalyst (*R*)-**3b** derived from BINOL. In addition, the reaction can be applied to aldehydes with various functional groups.

Keywords: Organocatalyst, Catalyst, Chiral Phosphoramide, Asymmetric Allylation, Asymmetric Synthesis

光学活性ホモアリルアルコールは様々な天然物・医薬品の合成中間体として利用されている重要なキラルビルディングブロックである。キラルリン酸を用いた触媒的不斉アリル化反応は光学活性ホモアリルアルコールを効率的に合成する優れた手法の一つであるが [1)]、α位に嵩高い置換基を有するアルデヒドを基質に用いることは困難であった。実際にピバルアルデヒド(**1**)とアリルボロン酸ピナコールエステル(**2**)との反応において SPINOL 型触媒(*S*)-**3a** を用いた場合、40% ee とその立体選択性は低いものであった。今回我々は、BINOL から誘導したリン酸アミド触媒(*R*)-**3b** を用いることで **1** と **2** との反応が円滑に進行し、高収率かつ高立体選択的に目的物が得られることを見出した。



1) a) P. Jain, J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11884-11886.
b) C.-H. Xing, Y.-X. Liao, Y. Zhang, D. Sabarova, M. Bassous, Q.-S. Hu, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1115-1118.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 E1143(11号館 [4階] 1143)

[E1143-1vn] 15. 有機化学—脂肪族・脂環式化合物，新反応技術

座長：北之園 拓、渕辺 耕平

日本語
15:55 ~ 16:05
[E1143-1vn-01]
1,1-ジフルオロシクロプロパンの選択的炭素－フッ素結合活性化を利用するモノフルオロアルケンの合成法

○中山 博文[1]、松尾 太郎[1]、市川 淳士[2]、渕辺 耕平[1] (1. 筑波大学、2. 相模中央化学研究所)

日本語
16:05 ~ 16:15
[E1143-1vn-02]
5,5’位にルイス塩基性置換基を有するキラルビス（オキサゾリン）配位子の設計

○西山 智稀[1]、續木 雄大[1]、安部 岳、溝口 玄樹[1]、坂倉 彰[1] (1. 岡山大学)

日本語
16:15 ~ 16:25
[E1143-1vn-03]
二官能性アミノ-チオウレア触媒を用いたアズラクトン類のヒドラジンによる不斉開環反応とそれに伴う優先富化現象

○向野 友稀[1]、河合 靖貴[1]、市川 聖人[1]、山本 英治[1]、吉澤 明菜[1]、徳永 信[1] (1. 九大)

日本語
16:25 ~ 16:35
[E1143-1vn-04]
水中で不安定なルイス酸塩を触媒として用いるためのSWNT活用戦略

○田中 理史[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学大学院)

日本語
16:35 ~ 16:45
[E1143-1vn-05]
水に難溶な希土類塩を用いる水中での炭素－炭素結合形成反応の開発

○長田 理那[1]、久田 智也[1]、北之園 拓[1]、山下 恭弘[1]、小林 修[1] (1. 東京大学大学院)

英語
16:45 ~ 16:55
[E1143-1vn-06]
ボロンLewis酸複合型キラルBrønsted酸触媒を用いるエナンチオ選択的カスケードカルボニル–エン環化反応

○Jianhao Huang[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

英語
16:55 ~ 17:05
[E1143-1vn-07]
メチル（メタ）アクリレートの位置選択性的エステル交換反応に有効なマグネシウム(II)及びナトリウム(I)ビスフェノキシド触媒の開発

© 2024 公益社団法人日本化学会

○Chengyi Shan[1]、今 利真[1]、石原 一彰[1] (1. 名古屋大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

1,1-ジフルオロシクロプロパンの選択的炭素–フッ素結合活性化を利用するモノフルオロアルケンの合成法

(筑波大数理[1]・相模中研[2]) ○中山 博文[1]・松尾 太郎[1]・市川 淳士[2]・渕辺 耕平[1]
Synthesis of Monofluoroalkenes by Single C–F Bond Activation of 1,1-Difluorocyclopropanes
([1]*Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Sagami Chemical Research Institute*)
○Hirofumi Nakayama,[1] Taro Matsuo,[1] Junji Ichikawa,[2] Kohei Fuchibe[1]

The synthesis of monofluoroalkenes by the single activation of C–F bonds in 1,1-difluorocyclopropanes was achieved on treatment of 1,1-difluorocyclopropanes, readily prepared from vinyl ethers, with Me_2AlCl in the presence of nucleophiles such as arenes. Fluoride abstraction and subsequent cyclopropane ring opening generated α,β-unsaturated oxycarbenium ions, whose Friedel–Crafts-type reaction afforded the products. Due to the instability of vinyl cations, further fluoride abstraction was suppressed, leading to selective C–F bond activation.

Keywords : Activation; Bioisostere; Carbocation; Fluoroalkene; Fluorocyclopropane

モノフルオロアルケンは、その構造的および電子的類似性から、アミドの生物学的等価体として働く。我々は、炭素–フッ素結合の選択的活性化[1)]を利用し、1,1-ジフルオロシクロプロパンからモノフルオロアルケンを合成することに成功した。

ビニルエーテルから容易に調製できる 1,1-ジフルオロシクロプロパン **1** に対し、ジクロロメタン中塩化ジメチルアルミニウムの存在下で、アレーン(Table 1)等の求核剤を作用させた。これにより求核剤の 2-フルオロアリル化を達成し、モノフルオロアルケン **2** の一方の幾何異性体を選択的に高収率で得た。フッ素置換基と酸素官能基のα-カルボカチオン安定化効果により、**1** からのフッ化物イオンの引き抜きとシクロプロパン環の開環でα,β-不飽和オキシカルベニウムイオン **A** が生じ、この位置選択的 Friedel–Crafts 型反応で **2** が生成している。ビニルカチオンは不安定であるため、**2** からフッ化物イオンの再引き抜きは進行せず、炭素–フッ素結合の選択的活性化を実現できている。

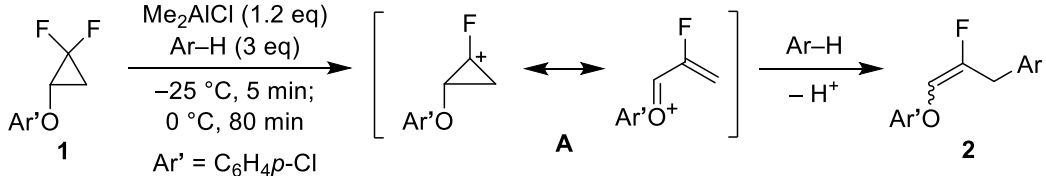


Table 1.

Entry	Ar–H	**2** / % (isomer ratio)
1	toluene	70, **2a** (66:34)[a]
2	*p*-xylene	80, **2b**
3	mesitylene	86, **2c**

Isolated yield. *a*: Para isomer was obtained dominantly.

1) Fuchibe, K.; Hatta, H.; Oh, K.; Oki, R.; Ichikawa, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5890; Fuchibe, K.; Oki, R.; Hatta, H.; Ichikawa, J. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17932; Fuchibe, K.; Fushihara, T.; Ichikawa, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2201.

© The Chemical Society of Japan

5,5'位にルイス塩基性置換基を有するキラルビス(オキサゾリン)配位子の設計

(岡山大院環境生命自然[1]) ○西山 智稀[1]・續木 雄大[1]・安部 岳・溝口 玄樹[1]・坂倉彰[1]

Design of chiral bis(oxazoline) ligands with Lewis basic substituents at the 5,5'-positions

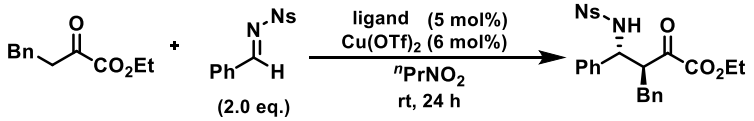
([1]*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Tomoki Nishiyama,[1] Yudai Tsuzuki,[1] Takeru Abe, Haruki Mizoguchi,[1] Akira Sakakura,[1]

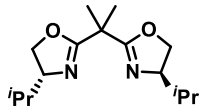
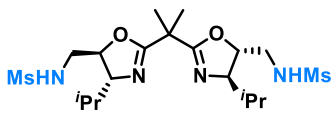
Chiral bis(oxazoline)s are widely used as ligands for Lewis acid catalysts in asymmetric synthesis. In this study, we designed new bis(oxazoline) ligands bearing Lewis basic substituents at the 5,5'-positions. Their copper(II) complexes successfully catalyzed direct Mannich reaction of α-ketoester and Diels–Alder reaction of acryloyloxazolidinone. Very interestingly, it was found that the enantioselectivities of the products were opposite to those expected from the stereochemistry at the 4,4'-positions of the bis(oxazoline) ligands. Especially, in the direct Mannich reaction of α-ketoester with a ligand bearing sulfonamide groups at the 5,5'-positions, the target product was obtained with high enantioselectivity and diastereoselectivity.

Keywords : Bis(oxazoline); Asymmetric synthesis; Lewis acid catalyst; Lewis basic substituent; Copper(II) complex

キラルなビス(オキサゾリン)配位子は不斉合成におけるルイス酸触媒の配位子として汎用される。我々は、5,5'位にルイス塩基性置換基をもつ新規ビス(オキサゾリン)配位子を設計した。それらの銅(II)錯体を用いて、α-ケトエステルの直截的 Mannich 反応や、アクリロイルオキサゾリジノンの Diels–Alder 反応を行ったところ、良好な触媒活性が発現した。興味深いことに、ビス(オキサゾリン)配位子の 4,4'位の立体化学から想定されるものとは逆のエナンチオ選択性を示す事を見出した。特に、5,5'位にスルホンアミド基を持つ配位子を用いた α-ケトエステルの直截的 Mannich 反応において、高いエナンチオ選択性とジアステレオ選択性で目的物が得られた。

Direct Mannich reaction of α-ketoester



entry	ligand	yield (%)	*anti*:*syn*	ee (%)
1		46	6:1	84
2		35	13:1	–90

© The Chemical Society of Japan

二官能性アミノ-チオウレア触媒を用いたアズラクトン類のヒドラジンによる不斉開環反応とそれに伴う優先富化現象

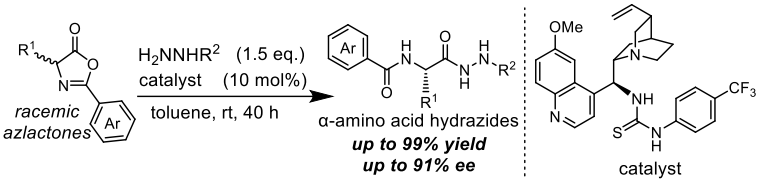
(九大院理[1]) ○向野 友稀[1]・河合 靖貴[1]・市川 聖人[1]・山本 英治[1]・吉澤 明菜[1]・徳永 信[1]

Bifunctional Amino-Thiourea Catalyzed Asymmetric Ring-Opening Reaction of Azlactones with Hydrazines and Associated Preferential Enrichment ([1]*Graduate School of Science, Kyushu University*) ○ Yuki Kono,[1] Yasutaka Kawai,[1] Masato Ichikawa,[1] Eiji Yamamoto,[1] Akina Yoshizawa,[1] Makoto Tokunaga[1]

α-Chiral amino acid hydrazides are known as an important structural motif in drugs, and the development of efficient synthetic methods is required. The method via asymmetric Strecker reaction is one of the conventional methods. However, this method requires multi-step synthesis to obtain α-chiral amino acids. The asymmetric ring-opening reaction with hydrazine nucleophiles using easily prepared azlactones is a promising reaction to give α-chiral amino acid hydrazides. Herein, we report bifunctional amino-thiourea catalyzed asymmetric ring-opening reaction of azlactones with hydrazine nucleophiles. In addition, we have observed that recrystallization of the products can lead to preferential enrichment, affording almost pure optically active products without significant loss of the yield.

Keywords : Dynamic Kinetic Resolution; Bifunctional Amino-Thiourea catalyst; α-chiral amino acid hydrazides; Azlactones; Preferential Enrichment

光学活性アミノ酸ヒドラジドは小分子医薬品の重要な部分構造であり、その効率的な合成法の開発が求められている。従来の合成法の１つとして不斉ストレッカー反応を利用したキラルアミノ酸合成経由型の方法が知られている。しかしながら、この合成法ではキラルなアミノ酸を得るまでに多段階合成を必要とするためそれに伴う労力や廃棄物量が増えてしまう点が課題であった。また、容易に調製可能なアズラクトンを基質としたヒドラジン求核剤による不斉開環反応は、この光学活性アミノ酸ヒドラジドを与える有力な反応であるが、窒素求核剤を用いるアズラクトン類の不斉開環反応は報告例がほとんど無く、基質適用範囲も特殊な窒素求核剤に限られている。そこで本研究では、二官能性アミノ−チオウレア触媒を用いることでヒドラジン求核剤によるアズラクトン類の不斉開環反応を行ったところ、高収率かつ良好なエナンチオ選択性で光学活性アミノ酸ヒドラジドを得ることに成功した(***Scheme 1***)。さらに得られた目的物を再結晶したところ、液相中で目的のエナンチオマーが濃縮する優先富化現象が発生することを確認した(***Fig. 1***)。



Scheme 1. Asymmetric Ring-Opening Reaction of Azlactones with Hydrazine Nucleophiles

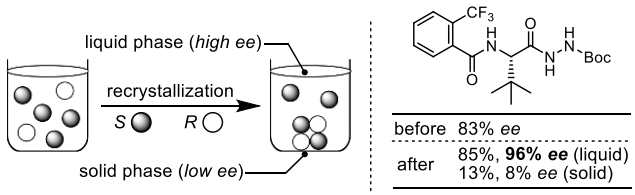


Fig. 1. Preferential Enrichment

© The Chemical Society of Japan

2024 春季年会予稿 D2 田中理史

水中で不安定なルイス酸塩を触媒として用いるための SWNT 活用戦略

（東大院理）○田中理史・北之園拓・山下恭弘・小林修

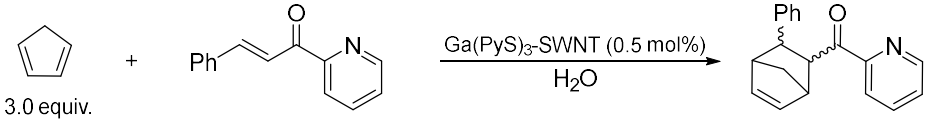
Strategies Using SWNTs as Supports for Lewis Acids Catalysts Unstable in Water

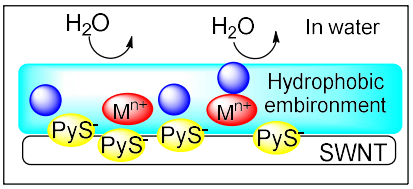
(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Satoshi TANAKA, Taku KITANOSONO, Yasuhiro Yamashita, Shū KOBAYASHI

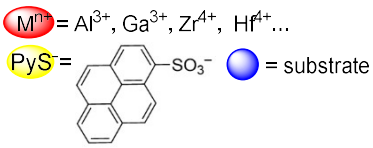
Catalytic reactions in water have attracted significant attention due to their unique reactivity not observed in organic solvents.[1] Lewis acid catalysts, commonly employed in chemical industries, are often water-sensitive, limiting their applicability in aqueous reactions. Scandium salts represent a rare exception. Herein, we report the development of single-walled carbon nanotube-supported catalysts derived from easily water-decomposing Lewis acids. These supported catalysts demonstrated remarkable activity and reusability in water for Diels-Alder reactions, even without organic solvents or surfactants. Notably, supported gallium catalysts ($Ga(PyS)_3$-SWNT) exhibited approximately 1.5-fold higher yields in Diels-Alder reactions compared to $Ga(PyS)_3$ alone.

Keywords: Reaction in Water; Lewis Acid Catalyst; Supported Catalyst; Single-Walled Carbon Nanotubes; Non-Covalent Immobilization

有機溶媒中の反応と比べ、特異な反応性を持つ水中触媒反応が着目されている[1]。ルイス酸は工業的に多用される重要な触媒であるが、水によって加水分解してしまい、その回収・再使用が難しいことも多い。そのため、水中ルイス酸反応に適用できる触媒は、希土類金属塩など一部の水中で安定なルイス酸に限られている。今回、演者らは、単層カーボンナノチューブ(SWNT)の疎水性表面がルイス酸触媒の加水分解を防止すると期待し、SWNT を担体として用いた非共有結合的固定化法を用いて、水中で不安定なルイス酸からなる固定化触媒を開発した。固定化触媒を用いて Diels-Alder 反応を行ったところ、有機溶媒や界面活性剤を用いない水中であっても高い活性を示し、特に固定化ガリウム触媒は SWNT に固定化していない場合と比べて約 1.5 倍もの収率で生成物を与え、回収・再使用性も示した。







1) Kitanosono T.; Kobayashi S. Water-Compatible Chiral Lewis Acids in *Chiral Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2017**, 299-344.

© The Chemical Society of Japan

水に難溶な希土類塩を用いる水中での炭素－炭素結合形成反応の開発

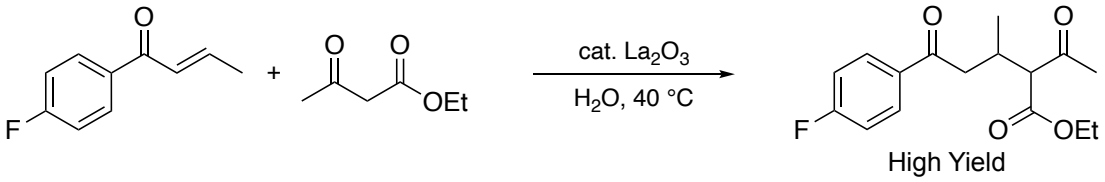
(東大院理) ○長田 理那・久田 智也・北之園 拓・山下 恭弘・小林 修

Development of Carbon–Carbon Bond Formation Reaction in Water Using Water-Insoluble Rare Earth Salts (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Rina OSADA, Tomoya HISADA, Taku KITANOSONO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Water offers significant advantages for organic synthesis due to its low cost and safety. Additionally, organic reactions in water can sometimes exhibit unique reactivities not observed in organic solvents. In recent years, there has been growing interest in catalytic reactions conducted in water without the use of surfactants or organic solvents.[1)] This study explored the use of water-insoluble rare earth salts as catalysts for organic reactions in water. We demonstrated that some rare earth salts effectively catalyzed the addition reactions of β-ketoesters with α,β-unsaturated ketones in water, with lanthanum oxide exhibiting the highest activity. Notably, these reactions proceeded smoothly even with water-insoluble substrates and catalysts. Furthermore, the addition of phenanthroline derivatives showed a remarkable influence on reactivity depending on the nucleophiles.

Keywords: Rare Earth Metal, Reaction in Water, Lewis Acid-Brønsted Base Hybrid Catalyst, Carbon-Carbon Bond Formation Reaction, 1,10-Phenanthroline

水中有機合成は、水が安価で安全であることから、経済的・環境的な負担を軽減でき、また有機溶媒中ではみられないユニークな反応性が期待できる。近年では、有機溶媒も界面活性剤も用いない水中触媒反応が注目されている[1)]。演者らは、水に難溶な希土類塩に注目し、水中有機反応の開発を行っている。α,β−不飽和ケトンへのβ−ケトエステルの付加反応について検討を行ったところ、いくつかの希土類塩が水中反応の触媒として有効に機能し、特に酸化ランタンが高い触媒活性を示した。興味深いことに、反応基質と触媒が水に不溶であるにもかかわらず、反応は円滑に進行した。さらに、求核剤によっては、フェナントロリン誘導体の添加により、活性の顕著な向上が見られることがわかった。また、求核剤の適用範囲を検討した。本講演では、これらの検討について報告する。



1) Kitanosono, T.; Kobayashi, S. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 739.

© The Chemical Society of Japan

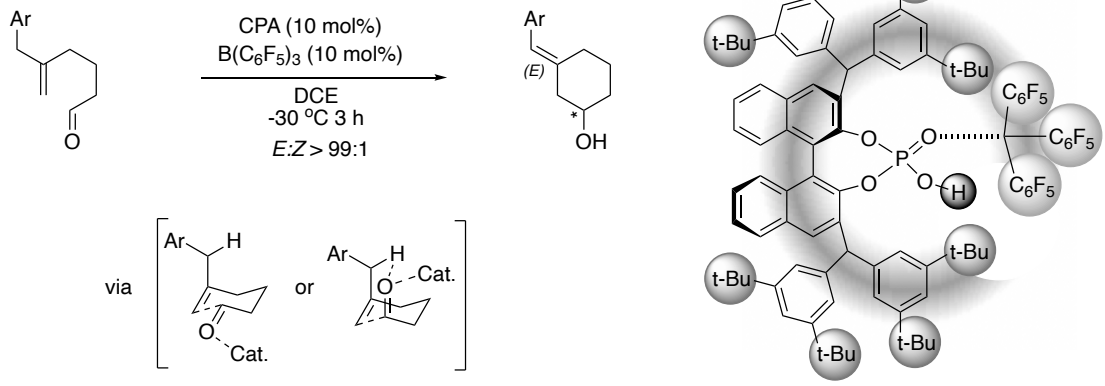
Enantioselective Carbonyl–Ene Cascade Cyclization Reaction Catalyzed by Boron Lewis Acid-assisted Chiral Brønsted Acid

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Jianhao Huang, Kazuaki Ishihara

Keywords: Carbonyl–Ene Reaction; Cascade Cyclization; Chiral phosphoric Acid Catalyst; Boron Lewis Acid Catalyst; Brønsted Acid

Stereoselective polyene cyclization induced by activation of the terminal alkenyl moiety or other functional groups is one of the most powerful methods for rapid construction of molecular complexities and effective synthesis of several bioactive molecules or pharmaceutical intermediates. Previously, we have reported stereo- and enantioselective carbonyl-ene cyclization/acetalization reactions of alkenyl aldehydes with the use of chiral supramolecular phosphoric acid catalysts,[1] which are prepared *in situ* from sterically hindered chiral phosphoric acids and tris(pentafluorophenyl)borane.

Here we report a new enantioselective carbonyl–ene cyclization which could proceed in this catalytic system. We are optimizing the reaction conditions to explore the reactivity and stereoselectivity for this cyclization. Further, based on the results of single ring-formation, we would like to expand the catalytic system to cascade polyene cyclization reaction.



1. H. Ishihara, J. Huang, T. Mochizuki, M. Hatano, K. Ishihara *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6121–6127.

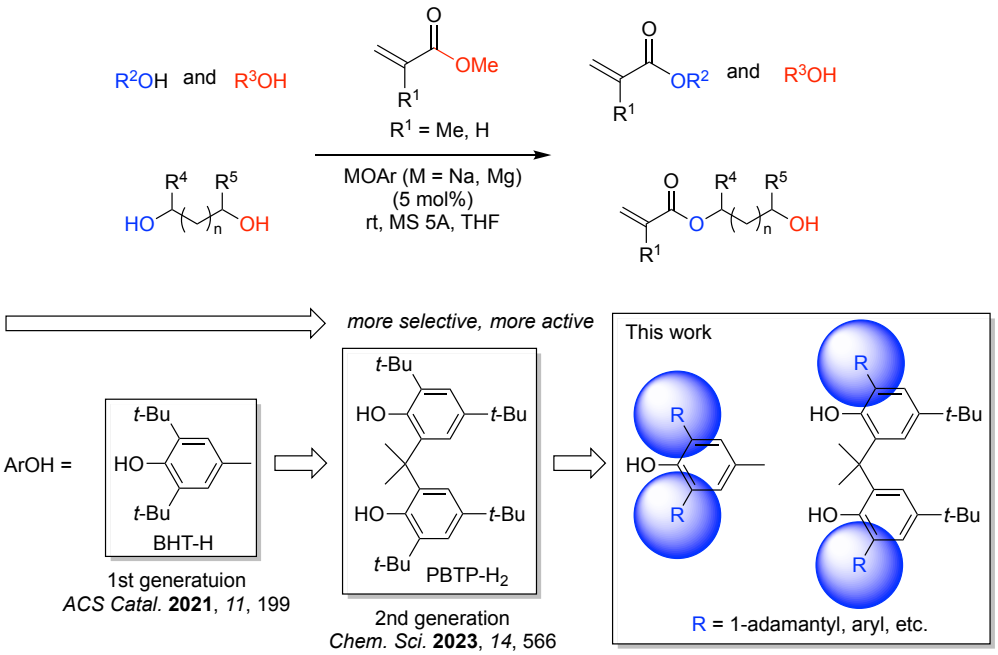
© The Chemical Society of Japan

Site-selective Transesterification of Methyl (Meth)acrylates Catalyzed by Sodium(I) or Magnesium(II) Aryloxides

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Chengyi Shan, Kazumasa Kon, Kazuaki Ishihara

Keywords: Site-selective; Transesterification; Catalysis; Sodium; Magnesium

Methyl (meth)acrylates (MMA and MA) are crucial as monomeric raw materials for polymer synthesis, and various monomers can be synthesized through the transesterification reaction. It is demanded to develop catalysts that selectively promote transesterification reactions while suppressing side reactions such as Michael addition and polymerization. Since 2021, we developed 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol (BHT)-derived NaOAr and $Mg(OAr)_2$ as catalysts for the transesterification of MA and MMA to overcome these challenges.[1)] These catalysts were effective for a variety of primary and secondary alcohols, diols, and triols. In 2023, we developed bisphenol (PBTP)-derived NaOAr and $Mg(OAr)_2$, which have demonstrated higher activity than the BHT-derived catalysts. This work aims not only to solve the issue of side reactions but also to achieve site-selectivity when reacting with polyols. Based on magnesium(II) and sodium(I) aryloxide catalysts which have been previously developed by us, sterically more bulky substituents were introduced to the ligands, which led to high site-selectivity (up to >99%) and high yields (up to >99%).



1) Jie, Q. N.; Arima, H.; Mochizuki, T. A.; Toh, K.; Matsui, K.; Ratanasak, M.; Hasegawa, J. Y.; Hatano, M; Ishihara, K. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 199–207.

2) Zhao, X.; Ratanasak, M.; Kon, K.; Hasegawa, J. Y.; Ishihara, K. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 566–572.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-1am] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：加治 拓哉、中村 文彬

英語
9:00 ~ 9:10
[H935-1am-01]
Genetic Variation of Silica Content in Diploid and Tetraploid Rice

○Thet Htar San[1], Fernando Arteaga Arteaga[1], Yohei Koide[1] (1. Hokkaido University)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H935-1am-02]
実験と機械学習の組み合わせによるリグニンの光分解反応の予測

○弦間 麟太郎[1]、杉山 朋寛[1]、日浅 和馬[1]、佐藤 玄[1,2,3] (1. 山梨大院総合、2. JSTさきがけ、3. MEXT卓越研究員)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H935-1am-03]
*Zymomonas mobilis*が生産するバクテリオホパンポリオール生合成におけるサイクリトール部位の構築に関わる酵素の機能解析

○金子 黎音[1]、佐藤 秀亮[1]、Michel Rohmer[2]、江口 正[1]、工藤 史貴[1] (1. 東京工業大学、2. ストラスブール大学)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H935-1am-04]
センナリヅタ由来のkynurenine産生阻害剤caulerpinの単離および機能解析

○上野 航太郎[1]、小岩井 優[1]、坂田 優希[1]、照屋 俊明[2]、松野 研司[3]、大野 修[1] (1. 工学院大学先進工学部、2. 琉球大学教育学部、3. 安田女子大学薬学部)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H935-1am-05]
栄養飢餓選択的な細胞死誘導活性が期待されるpanaxcerol Bおよびエピマー体の合成研究

○金窪 爽音[1]、長屋 裕貴[1]、松野 研司[2]、坂田 優希[1]、大野 修[1] (1. 工学院大、2. 安田女子大)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H935-1am-06]
LC-Ramanを用いた新規分析手法による新規天然化合物の探索

○京谷 拓磨[1]、中島 琢自[2]、安藤 正浩[2]、竹山 春子[1,2,3,4] (1. 早大院・先進理工、2. 早大・ナノライフ創新研、3. 産総研・早大CBBD-OIL、4. 早大・生命動態研)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H935-1am-07]
大島新曽根産ドレッジ混獲物からの有用海洋天然化合物の探索

© 2024 公益社団法人日本化学会

○青柳 智也[1]、中村 文彬[2]、中尾 洋一[1,2,3] (1. 早大先進理工、2. 早大院先進理工、3. 早大理工総研)

日本語

10:10 ~ 10:20

[H935-1am-08]

鹿児島県産海綿からのヒストン修飾調節活性成分の探索

○佐藤 圭[1]、喜納 惟斗[2]、中尾 洋一[1,2] (1. 早大先進理工、2. 早大理工総研)

10:20 ~ 10:30

休憩

日本語

10:30 ~ 10:40

[H935-1am-09]

血液内での人工金属酵素を用いた重合メタセシス反応

○中田 悦人[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

10:40 ~ 10:50

[H935-1am-10]

がん細胞内でのポリアミン選択的アミド化による生体内抗がん活性分子の合成研究

○松浦 淳紘[1]、江河 泰子[2]、張 宗哲[1]、プラディプタ アンバラ[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

10:50 ~ 11:00

[H935-1am-11]

PDOとPDXがんモデルにおける生体内合成化学治療

○中村 亜希子[1]、張 宗哲[2]、田中 克典[1,2] (1. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室、2. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系)

日本語

11:00 ~ 11:10

[H935-1am-12]

糖鎖アルブミン分子の化学反応スイッチによるがん細胞間での移動検討

○小林 達也[1]、山田 健士郎[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語

11:10 ~ 11:20

[H935-1am-13]

植物ホルモンの構造進化の鍵を握る異性化反応

○野澤 慧[1]、加治 拓哉[2]、吉松 幸徳[2]、西里 祐宇保[2]、Andrea Chini[3]、Roberto Solano[3]、上田 実[2,4] (1. 東北大・理、2. 東北大院・理、3. CNBC・植物分子遺伝、4. 東北大院・生命)

日本語

11:20 ~ 11:30

[H935-1am-14]

cis-OPDA-アミノ酸縮合体の合成と機能解析

○加治 拓哉[1]、西里 祐宇保[1]、齊藤 里菜[2]、Federica Brunoni[3]、Jitka Široká[3]、Miroslav Strnad[3]、Ondřej Novák[3]、上田 実[1,2] (1. 東北大学大学院理学研究科、2. 東北大学大学院生命科学研究科、3.

© 2024 公益社団法人日本化学会

Czech Academy of Sciences & Palacký University)

日本語
11:30 ~ 11:40
[H935-1am-15]
植物オキシリピン生合成を標的とした*in silico*/*in vitro*ケミカルスクリーニング
○西山 康太郎[1]、鈴木 泰輝[2]、瀬戸 義哉[1] (1. 明大農、2. 明大院農)

© 2024 公益社団法人日本化学会

Genetic Variation of Silica Content in Diploid and Tetraploid Rice

([1]*Graduate School of Agriculture, Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Science, Hokkaido University,* [3]*Institute for the Advancement of Higher Education, Hokkaido University*) ○Thet Htar San,[1] Fernando Arteaga Arteaga,[2,3] Yohei Koide[1]
Keywords: Silica; Polyploidy; Rice

Silicon is deposited in plant tissues in the form of amorphous silica, enhancing cell wall strength and acting as a defense mechanism against pests and diseases. Rice absorbs silicon in the form of silicic acid (H_4SiO_4) and accumulates it as hydrated silica ($SiO_2 \cdot nH_2O$). Diploid cultivated rice, with two sets of 12 chromosomes (2n = 2x = 24), has been widely studied for its silica content. On the other hand, tetraploid rice, with four sets of 12 chromosomes (2n = 4x = 48), has not been documented to the best of our knowledge. The objective of this study is to identify and compare the silica content between diploid and tetraploid rice in the Japonica variety by using two different methods, namely Molybdenum Blue Colorimetry (MBC), and the calcination process. A notable difference in silica content between them was observed in this study. Diploid rice shows a higher silica content compared to its tetraploid counterpart for the same biomass (Fig.2a). However, tetraploid shows higher silica content compared to diploid for the same number of seeds (Fig.2b). The surface morphology of the rice husk under SEM analysis shows a larger cell size in tetraploid (Fig.1b) compared to diploid (Fig.1c). Larger cells can have more space for storing silica in their cell walls or phytoliths, which can increase their silica content. This study provides some bases for understanding silica content in polyploidization, and further investigations are needed to elucidate the genetic mechanisms leading to variations in the silica accumulation process.

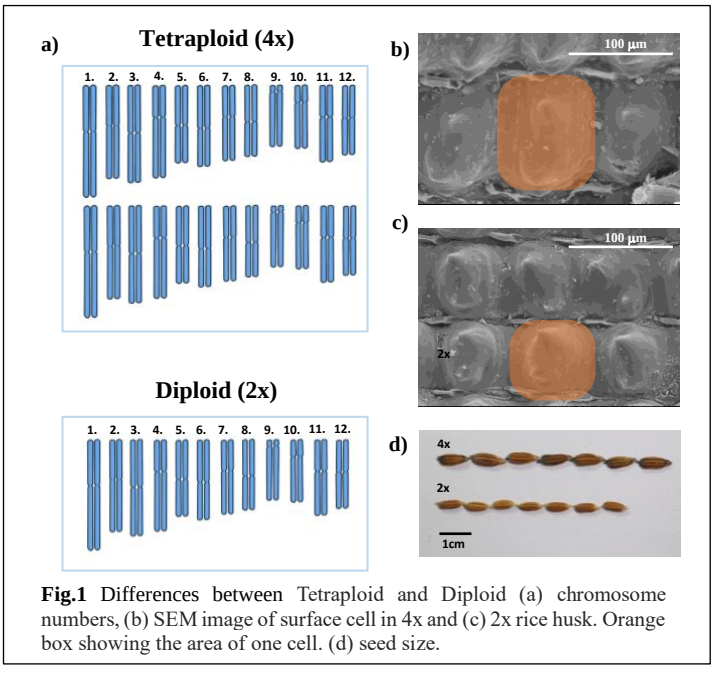


Fig.1 Differences between Tetraploid and Diploid (a) chromosome numbers, (b) SEM image of surface cell in 4x and (c) 2x rice husk. Orange box showing the area of one cell. (d) seed size.

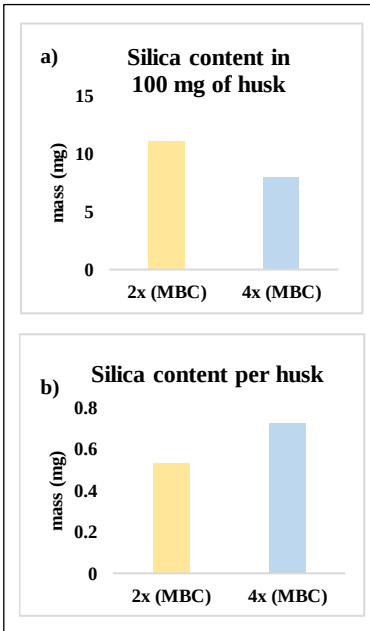


Fig.2 Comparison of silica content

© The Chemical Society of Japan

実験と機械学習の組み合わせによるリグニンの光分解反応の予測

（山梨大院総合[1]・JST さきがけ[2]・MEXT 卓越研究員[3]）○弦間 麟太郎[1]・杉山 朋寛[1]・日浅 和馬[1]・佐藤 玄[1,2,3]
Prediction of Photoredox Reactions of Lignin by Combination of Experiments and Machine Learning ([1]*Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences School of Engineering, Yamanashi University*, [2]*Precursory Research for Embryonic Science and Technology*, [3]*Leading Initiative for Excellent Young Researchers*) ○Rintaro Gemma,[1] Tomohiro Sugiyama,[1] Kazuma Hiasa,[1] Hajime Sato[1,2,3]

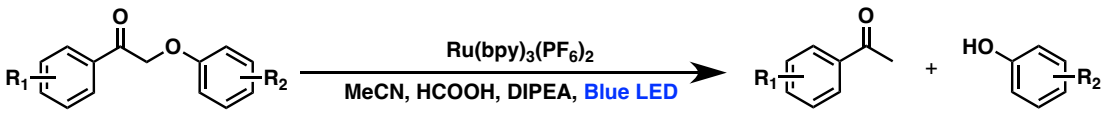
Despite advances in computers and computational theory, the computational cost of DFT calculations is still enormous. It is difficult to investigate the reaction energies of a large number of compounds by DFT calculations within a realistic time frame. In this study, we intend to establish a method to predict whether a photolysis reaction can proceed or not in a short time by combining machine learning, experimental results, and DFT calculations. In the present study, we took the photoredox decomposition reaction[1)] of the β-O-4 bond involved in the lignin skeleton as a model reaction.

We considered combinations of R_1 and R_2 as data sets, and prepared a total of several hundreds model substrates. DFT calculations were performed for the two states before and after photolysis, and the bond dissociation energy (BDE)[2)] was calculated from the difference between the two states. The BDEs were then combined with the results of the photolysis experiments to form a predictor for the photolysis reactions of lignin derivatives. In this presentation, we will discuss the results of the machine learning and the experimental results of the photolysis reactions in detail.

Keywords : Lignin; Photoredox; Machine-Learning; DFT; BDE

計算機や計算理論が進歩した現代でも DFT 計算の計算コストは依然として膨大である．現実的な時間内で DFT 計算を用いて多数の化合物の反応エネルギーを調べることは容易ではない．今回我々は，光分解反応の実験結果と DFT 計算結果を入力データとして機械学習を行い，光分解反応の反応が進行し得るかどうかを短時間で予測可能な方法を確立することを目的とし，研究に着手した．本研究では，リグニン基本骨格に含まれる β-O-4 結合の光レドックス分解反応 [1)]をモデル反応として取り上げ，光分解反応の予測器について検討した．

データセットとして置換基 R_1 と R_2 の組み合わせを検討し，数百種のモデル基質を用意した．それぞれ分解前，分解後 2 つの状態について DFT 計算を行い，その差から結合解離エネルギー（BDE）[2)] を求めた．さらにこれらを光分解実験の結果と合わせ機械学習させ，リグニン誘導体の光分解反応の予測の検討を行った．本発表では，機械学習の検討と，光分解反応の実験の詳細について議論を行う．



1) Nguyen, J. D.; Matsuura, B. S.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1218.
2) Nakajima, M.; Nemoto, T. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 20207.

© The Chemical Society of Japan

Zymomonas mobilis が生産するバクテリオホパンポリオール生合成におけるサイクリトール部位の構築に関わる酵素の機能解析

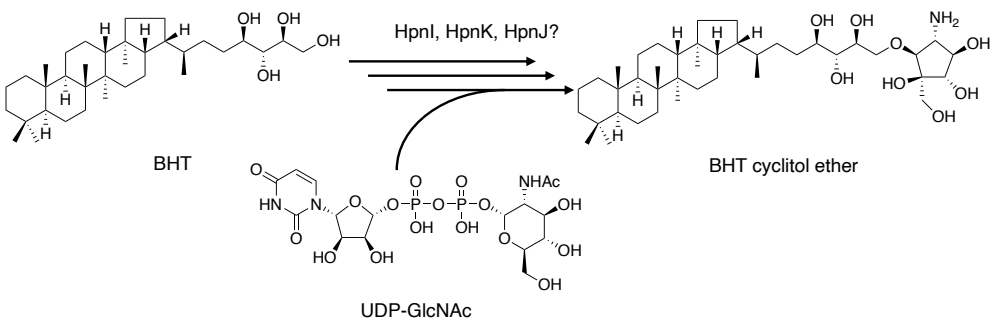
(東工大理[1]・ストラスブール大[2]) ○金子 黎音[1]・佐藤 秀亮[1]・Michel Rohmer[2]・江口 正[1]・工藤 史貴[1]
([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Institut de Chimie de Strasbourg, Université de Strasbourg/CNRS*) ○Reon Kaneko,[1] Shusuke Sato,[1] Michel Rohmer,[2] Tadashi Eguchi,[1] Fumitaka Kudo[1]

Bacteriohopanepolyols (BHPs) comprise a group of compounds characterized by an additional C_5 side chain linked to a C_{30} hopane skeleton, a pentacyclic triterpene. They serve as membrane lipid components in numerous bacterial species. Our research aims to delve into the structural diversity of BHPs and their biosynthesis. Specifically, this study focuses on unraveling the construction mechanism responsible for the unique cyclitol moiety present in bacteriohopanetetrol cyclitol ether (BHT cyclitol ether), a significant BHP produced by various bacteria, including the ethanol-producing bacterium *Zymomonas mobilis*.

Gene disruption experiments targeting the biosynthetic genes of BHPs in *Burkholderia cenocepacia* suggest the involvement of the putative glycosyltransferase HpnI, the putative deacetylase HpnK, and the radical SAM enzyme HpnJ—predicted to catalyze radical reactions—in cyclitol moiety construction. In this study, we employed recombinant enzymes derived from *Z. mobilis*, conducting *in vitro* characterizations of these putative BHPs biosynthetic enzymes.

Keywords : bacteriohopanepolyols; cyclitol; biosynthesis; glycosyltransferase

バクテリオホパンポリオール（BHP）は、五環性トリテルペンである C_{30} のホパン骨格に C_5 の側鎖が結合した化合物群の総称であり、多くの細菌の膜脂質成分として知られている。当研究室では BHP の構造多様性に興味を持ち、その生合成研究を進めている。本研究では、エタノール産生菌 *Zymomonas mobilis* など多くの細菌が生産するメジャーな BHP であるバクテリオホパンテトロール サイクリトール エーテル（BHT cyclitol ether）の特徴的なサイクリトール部位の構築機構に着目した。*Burkholderia cenocepacia* の BHP 生合成遺伝子破壊実験から、推定糖転移酵素 HpnI、推定脱アセチル化酵素 HpnK、ラジカル反応を触媒すると推定されるラジカル SAM 酵素 HpnJ が、サイクリトール部位の構築に関わることが示唆されていた。そこで当研究室で保有している *Z. mobilis* を遺伝子源として組換え酵素を調製し、in vitro にて酵素機能解析を行った。



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

センナリヅタ由来の kynurenine 産生阻害剤 caulerpin の単離および機能解析

（工学院大先進工 [1]・琉球大教育 [2]・安田女子大薬 [3]）○上野 航太郎 [1]・小岩井 優・坂田 優希 [1]・照屋 俊明 [2]・松野 研司 [3]・大野 修 [1]

Isolation and functional analysis of caulepin, an inhibitor of kynurenine production from *Caulerpa racemose*. ([1]*School of Advanced Engineering, Kogakuin University*, [2]*Faculty of Education, University of the Ryukyus,* [3]*Faculty of Pharmacy, Yasuda Woman's University*)
○Kotaro Ueno[1], Yu Koiwai, Yuki Sakata[1], Toshiaki Teruya[2], Kenji Matsuno[3], Osamu Ohno[1]

Kynurenine (KYN) is a metabolite of tryptophan and is correlated to the cancer immune tolerance. Compounds that inhibit KYN production are expected to be applied to a novel anti-cancer drug. In this study, we searched for KYN production inhibitors from extracts derived from marine organisms. We found potent KYN production inhibitory activity in a MeOH extract of the green alga *Caulerpa racemosa* collected in Okinawa Prefecture, and isolated caulerpin as the active compound. Analysis of the mechanism of action of caulerpin on KYN production suggested that caulerpin inhibited indoleamine 2,3-dioxygenase in cancer cells.
Keywords : Kynurenine; Tryptophan; IDO; Caulerpa rasemosa; caulerpin

Tryptophan (Trp) の代謝物である kynurenine (KYN) は免疫寛容に寄与することが知られており、KYN 産生を抑制する化合物は新規免疫療法剤への応用が期待される。本研究では、沖縄県本部町産の緑藻センナリヅタ *Caulerpa rasemosa* の MeOH 抽出物から、強力かつ低毒性の KYN 産生阻害物質として caulerpin を単離した。ヒト扁平上皮がん由来細胞株 A431 細胞を用いた解析により、caulerpin は Trp 代謝酵素である IDO に作用することで KYN の産生を抑制していることが示唆された。一方、*in vitro* において IDO に対する阻害活性を示さなかったことから、細胞内で生じた caulerpin の代謝物が活性本体である可能性が考えられた。IDO と同様に KYN 産生に寄与する酵素である TDO には作用しなかったことから、caulerpin による KYN 産生阻害活性は IDO に特異的なものであることが判明した (Fig. 1) 。

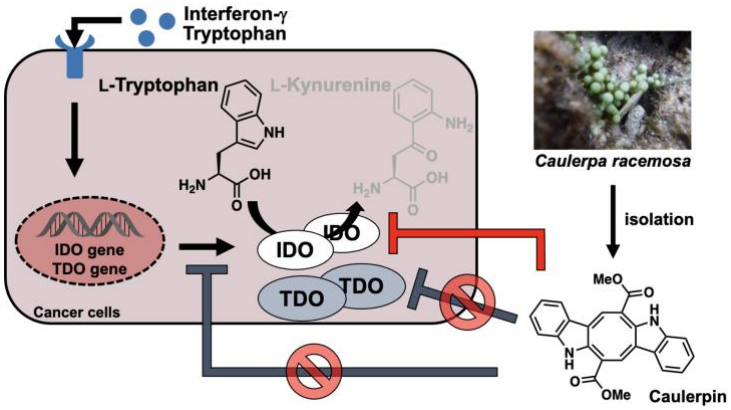


Fig. 1 Caulerpin による KYN 産生阻害機構

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

栄養飢餓選択的な細胞死誘導活性が期待される panaxcerol B およびエピマー体の合成研究

（工学院大[1]・安田女子大[2]）○金窪 爽音[1]・長屋 裕貴[1]・松野 研司[2]・坂田 優希[1] 大野 修[1]

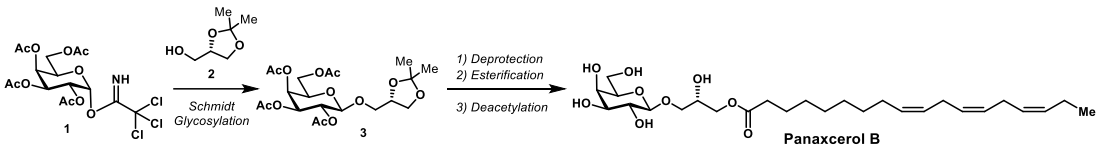
Synthesis of panaxcerol B and epimer with expected nutrient starvation-selective cell death-inducing activity

([1]*Kogakuin Univ.,* [2]*Yasuda Women's Univ.*) ○ Akine Kanakubo,[1] Yuki Nagaya,[1] Kenji Matsuno,[2] Yuki Sakata,[1] Osamu Ohno[1]

Solid tumors generally contain regions of nutrient starvation. Therefore, compounds that selectively induce cell death under nutrient starvation are expected to be applied as novel anticancer drugs. The component with nutrient starvation-selective cell death-inducing activity isolated from the marine cyanobacterium *Lyngbya* sp. was estimated to be panaxcerol B based on previous studies. However, the specific rotations of the isolated compounds did not match the known reported. Therefore, it was necessary to determine the molecular structure and configuration by chemical synthesis. Herein, we synthesized panaxcerol B and an epimer of the hydroxyl moiety in the glycerol structure.

Keywords : Solid cancer; Nutritional starvation; Panaxcerol B; Glycoside fatty acid glycerides

固形がんは、急増するがん細胞に血管新生が追いつかず、局所的に栄養飢餓状態となりやすい。そのため、栄養飢餓状態に選択的な細胞死誘導物質は、新規抗がん剤リード化合物としての応用が期待される。先行研究より、海洋シアノバクテリア *Lyngbya* sp.から単離された栄養飢餓選択的な細胞死誘導活性を有する成分は、panaxcerol B であると推定された[1]。しかし、単離された化合物の比旋光度は既知の報告例と一致しなかったため、分子構造および立体配置を改めて確認する必要があった。そこで本研究では、panaxcerol B およびグリセロール部位の水酸基の立体配置を反転させたエピマーの合成に取り組んだ。具体的には、市販の D-(+)-galactose から誘導したイミデート **1** と *S* 体の glycerol 誘導体 **2** を Schmidt グリコシド化法により連結した後、アセトナイドの除去、エステル化、脱アセチル化を順次行うことにより panaxcerol B の合成に成功した[2)]。また、*R*体の glycerol 誘導体を用い、同様の経路でエピマーの合成にも成功した。



1) 長屋裕貴 (2018) 工学院大学修士論文

2) (a) E. Manzo, M. L. Ciavatta, D. Pagano, A. Fontana, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 879. (b) X. Liu, T. Dong, Y. Zhou, N. Huang, X. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14330.

© The Chemical Society of Japan

LC-Raman を用いた新規分析手法による天然化合物の探索

（早大院・先進理工 [1],早大・ナノライフ創新研 [2],産総研・早大 CBBD-OIL[3],早大・生命動態研 [4]）○京谷拓磨 [1,]・中島琢自 [2]・安藤正浩 [2]・竹山春子 [1,2,3,4]

New analysis approach by using LC-Raman for natural compound discovery ([1]*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda Univ.,* [2]*Res. Org. Nano Life Innov.,* [3]*CBBD-OIL, AIST-Waseda Univ.,* [5]*Inst. Adv. Res. Biosyst. Dyn., Waseda Res. Inst. Sci. Eng., Waseda Univ.*) ○Takuma Kyotani,[1] Takuji Nakashima,[2] Masahiro Ando,[2] Haruko Takeyama[1,2,3,4]

Microbial secondary metabolites, characterized by their diverse structures and activities, play important roles as a source of pharmaceuticals. However, conventional methods based on biological activity for compound identification require significant time and effort. Additionally, these methods often result in the rediscovery of known substances, highlighting the need for more efficient screening methods for novel compounds. Raman spectroscopy, which can obtain molecular structure information from the vibrational spectrum of molecules, allow for structure-selective compound exploration.

In this study, we used a novel analytical instrument, the LC-Raman, which combines liquid chromatography (LC) and Raman spectroscopy. We verified a process for purifying target compounds using characteristic Raman spectra as indicators. This process consists of (1) screening of new compound candidates using LC-Raman, (2) purifying target compounds guided by Raman spectra, and (3) estimating the structure of the purified compound. These steps demonstrated the potential of LC-Raman as a new method for novel natural compound discovery.

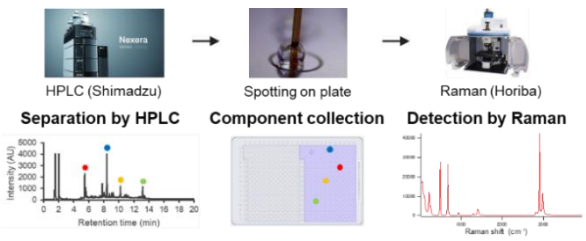
Keywords : Raman spectroscopy; LC-Raman; Natural product; Actinomycetes

微生物の二次代謝産物は多様な構造と活性を持ち、医薬品の供給源として重要な役割を果たしている [1)]。しかし、従来の生物活性に基づく探索手法では、化合物同定に多くの時間と労力を要していた。さらに既知物質であることも多く、新規物質の効率的なスクリーニング方法が求められている。ラマン分光法は分子の振動スペクトルから分子構造情報を取得できるため、構造選択的に化合物の探索が可能となる。そこで、本研究では液体クロマトグラフィー（LC）とラマン分光法を組み合わせた新規分析機器 LC-Raman を用いて、特徴的なラマンスペクトルを指標として目的物質を精製するプロセスを検証した。

①LC-Raman を用いた新規化合物候補のスクリーニング、②ラマンスペクトルを指標とした目的物質の精製、③精製物の構造推定からなるプロセスを実証し、新たな化合物探索手法としての可能性を示した。

本研究は内閣府ムーンショット型農林水産研究開発事業（JPJ009237、管理法人：生研支援センター）によって実施されました。共同で LC-Raman の開発を進めている島津製作所、堀場製作所に感謝します。

1) D. J. Newman, G. M. Cragg, *J. Nat. Prod.*, **2020**, *83*, 3, 770-803.



© The Chemical Society of Japan

大島新曽根産ドレッジ混獲物からの有用海洋天然化合物の探索

（早大先進理工[1]・早大院先進理工[2]・早大理工総研[3]）○青柳 智也[1]・中村 文彬[2]・中尾 洋一[1,2,3]

Search for drug leads from a mixture of marine organisms collected by dredging ([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University,* [3]*Research Institution for Science and Engineering, Waseda University*) ○Tomoya Aoyagi,[1] Fumiaki Nakamura,[2] Yoichi Nakao[1,2,3]

Organisms in the deep sea is mainly collected by dredging, but most of them are crushed during the collection process, resulting in a large amount of unclassifiable small fragment mixture. Therefore, with the aim of making effective use of the large amount of small fragment mixture samples generated, we searched for natural compounds that could be used as pharmaceutical materials from these extracts.[1)]

The mixture (13 kg) collected by dredging at Oshima-Shinsone, Kagoshima prefecture, was extracted with MeOH and the bioassay guided fractionation of the extract was done following the cytotoxicity against HeLa human cervical cancer cells and P388 mouse leukemia cells. The extract was partitioned between H_2O and $CHCl_3$, the former of which was further extracted with *n*-BuOH, and the obtained organic layers were combined and subjected to the Kupchan procedure[2)] to yield *n*-hexane, $CHCl_3$, and 60% MeOH layers. The $CHCl_3$ layer showing cytotoxicity was fractionated by ODS flash column chromatography into six fractions. The fraction showing cytotoxicity was further purified.

Keywords : Marine Natural Compounds; Deep-Sea Animal

深海生物の採集は主にドレッジ法が用いられるが、採集過程においてサンプルが破砕され、分類不能な小断片が大量に生じる。そこで、その小断片混合物サンプルを有効活用することを目的として、[1)]この抽出液から、医薬品素材となりうる天然化合物の探索を行った。

本発表では、鹿児島県大島新曽根で採集したドレッジ混獲物（13 kg）の MeOH 抽出物に対し、ヒト子宮頸癌細胞株 HeLa およびマウス白血病細胞株 P388 に対する細胞毒性を指標として天然化合物の探索を行った。この抽出物を H_2O と $CHCl_3$ で二層分配し、さらに、H_2O 層を *n*-BuOH で抽出し、$CHCl_3$ 層と *n*-BuOH 層を合一して得られた有機層を Kupchan 分画[2)]に付し、*n*-hexane 層、$CHCl_3$ 層、60% MeOH 層を得た。活性が認められた $CHCl_3$ 層を ODS フラッシュカラムクロマトグラフィーに付して分画を行い、6 画分を得た。得られた活性画分についてさらに精製を進め、活性本体の同定を試みたので報告する。

1) Machida, K.; Abe, T.; Arai, D.; Okamoto, M.; Shimizu, I.; de Voogd, N. J.; Fusetani, N.; Nakao, Y. *Org. Lett.* , **2014**, *16*, 1539−1541.

2) Kupchan, S. M.; Briton, R. W.; Ziegler, M. F.; Sigel, C. W., *J. Org. Chem.* , **1973**, *38*, 178-179.

© The Chemical Society of Japan

鹿児島県産海綿からのヒストン修飾調節活性成分の探索

（早大先進理工[1]・早大理工総研[2]）○佐藤 圭[1]・喜納 惟斗[2]・中尾 洋一[1,2]

Search for bioactive compounds affecting histone modifications in HeLa and EA.hy926 cells

([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Waseda Research Institute for Science and Engineering*) ○Kei Sato,[1] Yuto Kina,[2] Yoichi Nakao,[1,2]

Histone proteins which function as the histone core of nucleosomes are also involved in gene expression through their chemical modifications (methylation, acetylation, phosphorylation, etc.). Since compounds with regulatory activity for histone modification are expected to be lead compounds for pharmaceuticals, we conducted a screening using the originally developed assay system[1)] for cell-based histone modification activity using the extract library of marine organisms.

Extracts of marine sponge (S12137) from Kagoshima Prefecture, Japan, that emerged in the screening were fractionated by ODS flash column chromatography to obtain five fractions [H_2O, 50% MeOH, 70% MeOH, MeOH, $CHCl_3$/MeOH/H_2O (6:4:1)]. The results of the assay monitoring changes in 24 histone modifications in HeLa cells showed that there was enhancing activities of H3K27me, H4K20me2, and H4K20me, and inhibitory activities of H3K27me2, H3K36me2, and H3K36me3. Purification and structure analysis of the active components will be presented.

Keywords : Marine natural products; Histone modification

ヒストンタンパク質は八量体を形成することでヌクレオソームの核として機能するだけでなく、その化学修飾 (メチル化、アセチル化、リン酸化など) が遺伝子発現に関与していることが知られている。ヒストン修飾の調節活性を有する化合物は医薬品のリード化合物として期待されるため、海洋生物抽出物ライブラリーを用いて独自に開発したセルベースヒストン修飾活性試験[1)]によるスクリーニングを行った。

スクリーニングで浮かび上がった鹿児島県中之島産海綿 (S12137) の抽出物を、ODS フラッシュカラムクロマトグラフィーによって分画し、5 つの画分[H_2O、50% MeOH、70% MeOH、MeOH、$CHCl_3$/MeOH/H_2O (6:4:1) 溶出画分]を得た。得られた画分に対して HeLa ヒト子宮頸がん細胞における 24 種類のヒストン修飾レベルの変化を調べた結果、H3K27me・H4K20me2・H4K20me レベルの亢進活性、H3K27me2・H3K36me2・H3K36me3 レベルの抑制活性が認められた。これらの活性を指標として活性本体の精製を試みたので報告する。

1) Epigenetics of the depressed brain: role of histone acetylation and methylation. Sun, H., Kennedy, P. J., Nestler, E. J., *Neuropsychopharmacology* **2013**, *38*, 124-137.

© The Chemical Society of Japan

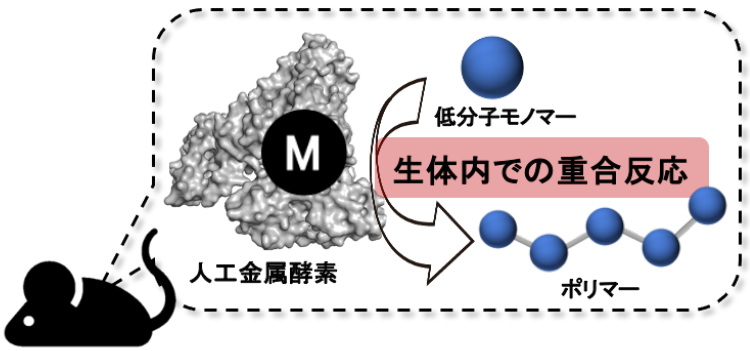
血液内での人工金属酵素を用いた重合メタセシス反応

(東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]) ○中田 悦人[1]・プラディプタ アンバラ[1]・張 宗哲[1]・田中 克典[1,2]
In vivo polymerization using artificial metalloenzymes ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Yoshito Nakada,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Tsung-Che Chang,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

Polymeric materials have extensive applications in the medical field, including drug delivery and tissue engineering scaffolds. However, their low biocompatibility and solubility pose challenges for intravenous injection. We studied here in vivo polymerization reaction of low-molecular-weight monomers using artificial metalloenzymes to address this issue.[1,2] Our technique has a potential to various polymer-based applications.

Keywords: Polymerization, Artificial metalloenzymes, Metathesis, In vivo synthesis, Ruthenium

高分子化合物は、薬物送達や組織形成を含む医療分野での応用が期待されている。しかし、生体適合性や溶解性に関する課題があり、これらの物質を静脈注射で生体内に導入することには困難が伴う。一方で、低分子モノマーは生体適合性および溶解性に優れている。本研究では、静脈注射した低分子モノマーを生体内で重合させ、高分子化合物に変化するプロセスを利用して、高分子化合物の生体内への導入を試みた。具体的には、我々が開発した人工金属酵素による生体内重合反応を検討した[1,2]。さらに本法を用いた止血療法について検討を行ったので、これらの経緯について報告する。



1) I. Nasibullin, H. Yoshioka, A. Mukaimine, A. Nakamura, Y. Kusakari, T.-C. Chang, K. Tanaka, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11033.
2) S. Eda, I. Nasibullin, K. Vong, N. Kudo, M. Yoshida, A. Kubangalieva, K. Tanaka, *Nature Catal.* **2019**, *2*, 780.

© The Chemical Society of Japan

がん細胞内でのポリアミン選択的アミド化による生体内抗がん活性分子の合成研究

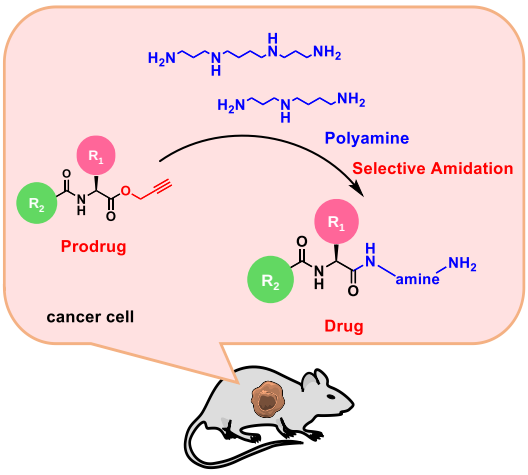
（東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]）○松浦 淳紘[1]・江河 泰子[2]・張 宗哲[1]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

Synthesis of anti-tumor compounds by polyamine selective amidation in cancer cells ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Atsuhiro Matsuura,[1] Yasuko Egawa,[2] Tsung-Che Chang,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

We have previously reported that propargylic esters can selectively react with over-expressed polyamines in cancer cells. Based on these findings, we aimed to use this reaction to synthesize drugs containing polyamines directly within cancer cells. This method is expected to be advantageous as the drug is synthesized only in the cancerous area, which could reduce or eliminate potential side effects.

Keywords: Cancer therapy; Polyamine; Propargylic ester; Prodrug; In vivo synthesis

当研究室では以前、グリシン骨格を持つプロパルギルエステル分子とスペルミンやスペルミジンといったポリアミンとが、水中もしくは有機溶媒中で縮合剤や触媒を必要とすることなく、選択的にアミド結合を形成することを見出した[1,2]。そこでこの反応を用いて抗がん活性を持つ薬剤分子をがん細胞現地で合成することで副作用の少ない抗がん剤治療を行うことができると考えた。すなわち、末端にポリアミン構造を持つクモ毒由来の天然毒性分子誘導体を含む複数のプロドラッグを合成した。これらを水中または有機溶媒中でポリアミンと反応させることでポリアミン選択的にアミド化し、毒性分子に変換することに成功したので報告する。



1) K. K. H. Vong, S. Maeda, K. Tanaka. *Chem. Eur.* J. **2016**, *22*, 18865.
2) K. K. H. Vong, K. Tsubokura, Y. Nakao, T. Tanei, S. Noguchi, S. Kitazume, N. Taniguchi, K. Tanaka. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 8403.

© The Chemical Society of Japan

PDO と PDX がんモデルにおける生体内合成化学治療

（理研 開拓研究本部 田中生体研 [1]・東工大物質理工 [2]）○中村 亜希子 [1]・張 宗哲 [2]・田中 克典 [1,2]

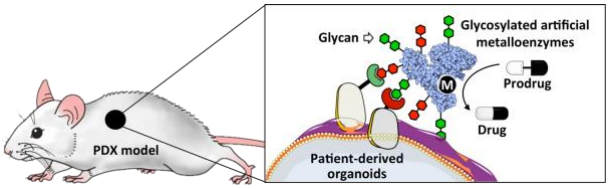
Targeted cancer therapy in PDO and PDX models using therapeutic in vivo synthetic chemistry

([1]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN,* [2]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Akiko Nakamura,[1] Tsung-Che Chang,[2] Katsunori Tanaka[1,2]

The direct synthesis of drugs at disease sites in vivo, named as "*Therapeutic In Vivo Synthetic Chemistry*"[1-5] enables drugs to treat diseases without causing side effects in healthy tissues. One of the major components that drives cell-to-cell interactions is glycan recognition with lectins. Since most types of malignant cells compared to healthy cells have altered their lectin patterns, this represents a potential targeting mechanism for cancers. Here we have identified a glycoalbumin that can specifically target cancer in patient-derived organoids (PDO) and patient-derived xenografts (PDX) models. By adapting the targeting glycoalbumin to become a glycosylated artificial metalloenzyme (GArM), in vitro and in vivo results demonstrated that our "*Therapeutic In Vivo Synthetic Chemistry*" could induce a significant inhibition of cancer cells growth in the PDO and PDX models.

Keywords： *Glycotargeting; PDO; PDX; Therapeutic in vivo synthetic chemistry*

我々が開発した生体内合成化学治療を用い、生体内のがん組織で直接薬剤を合成することで、正常な組織に副作用を与えることなく治療することが可能になると考えられる。細胞間相互作用を促進する主要な要素の一つが、レクチンによる糖鎖認識である。正常細胞と比較して、悪性細胞の多くはレクチンのパターンが変化していることから、がんのターゲティング標的として期待されている。我々は、患者由来腫瘍オルガノイド(PDO)及び患者由来異種移植(PDX)モデルを効果的にターゲティングできる糖鎖アルブミンを同定し、これを基に糖鎖修飾人工金属酵素(GArM) を合成した。GArM を用いた生体内合成化学治療が PDO および PDX モデルにおいてがん細胞の増殖を有意に抑制することを示すことができたのでこれらの経緯について報告する。



1) S. Eda, I. Nasibullin, K. Vong, N. Kudo, M. Yoshida, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Catal.* **2019**, *2*, 780. 2) K. Vong, T. Tahara, S. Urano, I. Nasibullin, K. Tsubokura, Y. Nakao, A. Kurbangalieva, H. Onoe, Y. Watanabe, K. Tanaka, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabg4038. 3) I. Nasibullin, I. Smirnov, P. Ahmadi, K. Vong, A. Kurbangalieva, K. Tanaka, *Nature Commun.* **2022**, *13*, 39. 4) M. Kurimoto, T.-C. Chang, Y. Nishiyama, T. Suzuki, N. Dohmae, K. Tanaka, S. Yokoshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205541. 5) I. Nasibullin, H. Yoshioka, A. Mukaimine, A. Nakamura, Y. Kusakari, T.-C. Chang, K. Tanaka, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11033.

© The Chemical Society of Japan

糖鎖アルブミン分子の化学反応スイッチによるがん細胞間での移動検討

（東工大物質理工 [1]・理研 開拓研究本部 田中生体研 [2]）○小林 達也 [1]・山田 健士郎 [1]・プラディプタ アンバラ [1]・張 宗哲 [1]・田中 克典 [1,2]

Cancer cell-to-cell translocation of glycosylated albumin by chemical switch ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory*, *Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Tatsuya Kobayashi,[1] Kenshiro Yamada,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Tsung-Che Chang,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

The glycan patterns on cell surfaces are made up of different glycan molecules, which enable selective recognition of cells. In our previous studies, we prepared glycoalbumins by conjugating various *N*-glycans onto human serum albumin and found that they could selectively target different cancer tissues in mouse models by recognizing their glycan receptors.[1)] In this study, we aimed to modify the glycan pattern of glycoalbumin *in vivo* through a chemical reaction in order to translocate it from one cancer to another. By modifying glycoalbumin to become glycosylated artificial metalloenzymes, prodrug could be activated only at cancer sites, treating multiple cancers without side effects. This could be a significant breakthrough in cancer treatment. The detail of this work will be discussed at the symposium.

Keywords: N-glycan; Glycan pattern recognition; Cell-to-cell transfer; Cancer; In vivo synthesis

細胞表面の糖鎖は、異なる糖鎖分子からなる様々な「糖鎖パターン」を形成しており、細胞間の認識において重要な役割を果たしている。我々の研究室では以前、ヒト血清アルブミンに様々な *N* 結合型糖鎖を結合させて糖鎖アルブミンを作成した。また、糖鎖アルブミンによりマウスモデルにおいてがん組織を同定し、標的化することに成功した [1)]。本研究では、糖鎖アルブミンの糖鎖パターンを in vivo で化学反応により変化させることで、糖鎖アルブミンをあるがんから別のがんへ移動させることを目指した。さらに、アルブミンに遷移金属触媒をはめ込み人工金属酵素として用いることで、植物毒をがんで選択的に合成し、がんを治療することにも挑戦したので、これらの詳細について報告する。

1) K. Vong, T. Yamamoto, K. Tanaka, *Small*, **2020**, 1906890.

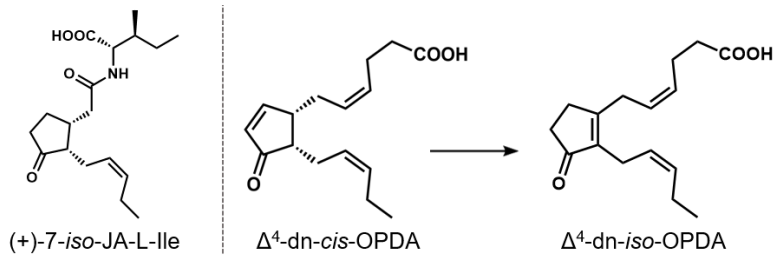
© The Chemical Society of Japan

植物ホルモンの構造進化の鍵を握る異性化反応

（東北大院・理[1]・CNBC・植物分子遺伝[2]・東北大院・生命[3]）○野澤 慧[1]、加治 拓哉[1]、吉松 幸徳[1]、西里 祐宇保[1]、Andrea Chini[2]、Roberto Solano[2]、上田 実[1,3]
Isomerization Reactions Key to Structural Evolution of Plant Hormones ([1]Graduate School of Sciences, Tohoku University, [2]Plant Molecular Genetics Department, National Centre for Biotechnology, [3]Graduate School of Life Sciences, Tohoku University) ○Kei Nozawa[1], Takuya Kaji[1], Hidenori Yoshimatsu[1], Yuho Nishizato[1], Andrea Chini[2], Roberto Solano[2], Minoru Ueda[1,3]

Marchantia polymorpha attracts attention as primitive model land plant. Especially, phytohormone signaling in *M. polymorpha* is important to understand the evolution of phytohormone. We have identified Δ^4-dn-*cis*/*iso*-OPDA, biosynthesized from C20 unsaturated fatty acid, as candidate molecules of primitive jasmonate ligand[1]. Herein, we demonstrated the isomerization of Δ^4-dn-*cis*-OPDA to Δ^4-dn-*iso*-OPDA in *M. polymorpha* using deuterium-labeled compound. In addition, Δ^4-dn-*iso*-OPDA showed higher affinity to *Mp*COI1-*Mp*JAZ co-receptor than Δ^4-dn-*cis*-OPDA. These results suggested that Δ^4-dn-*iso*-OPDA would be the primary active jasmonate in *M. polymorpha* and biosynthesized from Δ^4-dn-*cis*-OPDA[2]. Considering that this isomerization is not observed in higher plants, we speculate this isomerization might hold the key to the molecular evolution of jasmonate.
Keywords : Plant hormone; Jasmonic acid; Molecular evolution

近年、始原陸上植物のモデルとして、ゼニゴケが注目されている。特にゼニゴケにおける植物ホルモンシグナル伝達は、植物ホルモンの進化を解明する上で極めて重要である。我々は、植物ホルモン ジャスモン酸イソロイシン（JA-Ile）に対応する始原ホルモン候補分子として、C20 長鎖不飽和脂肪酸から生合成される Δ^4-dn-*cis*/*iso*-OPDA を同定した[1]。今回我々は、Δ^4-dn-*cis*-OPDA からΔ^4-dn-*iso*-OPDA への異性化反応が植物体内で容易に進行すること、ホルモン受容体への結合親和性を持つのは主としてΔ^4-dn-*iso*-OPDA であること、を発見した[2]。異性化反応は、重水素標識体の植物への投与と生成物分析によって確定された。この結果は、Δ^4-dn-*cis*-OPDA はホルモンの生合成前駆体であり、Δ^4-dn-*iso*-OPDA が真の活性型ホルモンであることを意味する。*cis*-OPDA から *iso*-OPDA への異性化は高等植物では起こらないことから、この反応の消失がホルモン分子構造の進化を促したと推定している。



(+)-7-*iso*-JA-L-Ile　Δ^4-dn-*cis*-OPDA　Δ^4-dn-*iso*-OPDA

1) Kneeshaw, S., *et al*., *PNAS*, **119**, 36 (2022).
2) 投稿準備中

© The Chemical Society of Japan

cis-OPDA-アミノ酸縮合体の合成と機能解析

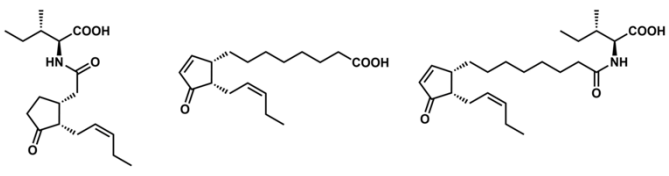
(1. 東北大院・理、2. 東北大院・生命、3. Czech Acad. Sci. & Palacký Univ.) ○加治拓哉[1]、西里祐宇保[1]、齊藤里菜[2]、Federica Brunoni[3]、Jitka Široká[3]、Miroslav Strnad[3]、Ondřej Novák[3]、上田 実[1,2]

Synthesis and functional evaluation of *cis*-OPDA-amino acid conjugates ([1] *Graduate School of Science, Tohoku University,* [2]*Graduate School of Life Science, Tohoku University,* [3] *Czech Academy of Sciences & Palacký University*)
○Takuya Kaji[1], Yuho Nishizato[1], Rina Saito[2], Federica Brunoni[3], Jitka Široká[3], Miroslav Strnad[3], Minoru Ueda[1,2]

The plant hormone (3*R*,7*S*)-jasmonoyl isoleucine (JA-Ile) regulates various bioactivities such as growth and defense responses, so called jasmonate (JA) responses. On the other hand, JA-Ile-independent bioactivity is also reported for 12-oxo-phytodienoic acid (*cis*-OPDA), one of a biosynthetic precursor of JA-Ile[1]. Recently, *cis*-OPDA-Ile, amino acid conjugate of *cis*-OPDA (*cis*-OPDA-AA), was discovered[2]. Herein, we examined the bioactivity of *cis*-OPDA-Ile. We analyzed *cis*-OPDA-Ile metabolism using *cis*-OPDA-*d5*-Ile and hydrolysis to *cis*-OPDA was observed. *cis*-OPDA-Ile treatment induced both JA- and OPDA-marker gene expression. Hydrolysis of *cis*-OPDA-AA was considered important for its bioactivity. *In vitro* analyses suggested that ILR1/ILL family enzymes would be involved in the hydrolysis.
Keywords : Plant hormone, Natural products chemistry, Mechanism of action, Metabolism

JA-Ile は、植物の防御と生長の制御に関わる植物ホルモンである。一方、その生合成前駆体 *cis*-OPDA について、JA-Ile 非依存的な生理活性（OPDA 応答）が報告されている[1]。近年、*cis*-OPDA に Ile が縮合した *cis*-OPDA-Ile が発見され[2]、*cis*-OPDA-アミノ酸縮合体が *cis*-OPDA の生理活性に関与している可能性が示唆された。今回我々は、*cis*-OPDA-アミノ酸縮合体を合成し、その生理活性について検討した。

cis-OPDA-Ile の重水素標識体 *cis*-OPDA-d_5-Ile を合成・投与し、植物中での代謝動態を解析した結果、*cis*-OPDA-Ile は *cis*-OPDA への加水分解を経由して JA-Ile へと変換された。*cis*-OPDA-Ile 投与時の遺伝子発現解析の結果、*cis*-OPDA-Ile は JA 応答と OPDA 応答のマーカー遺伝子発現をどちらも誘導した。*cis*-OPDA-Ile は COI1-JAZ 受容体に直接結合しなかったことから、植物体内で *cis*-OPDA, JA-Ile に変換されることで、OPDA 応答と JA 応答を生じると考えられる。また、*cis*-OPDA-アミノ酸縮合体から *cis*-OPDA への加水分解について、JA-Ile 加水分解酵素 ILR1/ILL ファミリーの関与を *in vitro* で検討したところ、実際に加水分解活性が見られた。本発表ではこれらの詳細について報告する。



1) Arnold, M., *et al*., *PLoS ONE*, **11**, 1-12 (2016).
2) Ondřej Novák., *et al*., *Phytochemistry*, **122**, 230-237 (2016).

© The Chemical Society of Japan

植物オキシリピン生合成を標的とした *in silico*/*in vitro* ケミカルスクリーニング

(1 明大農・2 明大院農) ○西山 康太郎 1・鈴木 泰輝 2・瀬戸 義哉 1

In silico/*in vitro* chemical screening targeting phyto-oxylipin biosynthesis

(1*School of Agriculture, Meiji University*, 2 *Graduate School of Agriculture, Meiji University*)
○Kotaro Nishiyama[1], Taiki Suzuki[2], Yoshiya Seto[1]

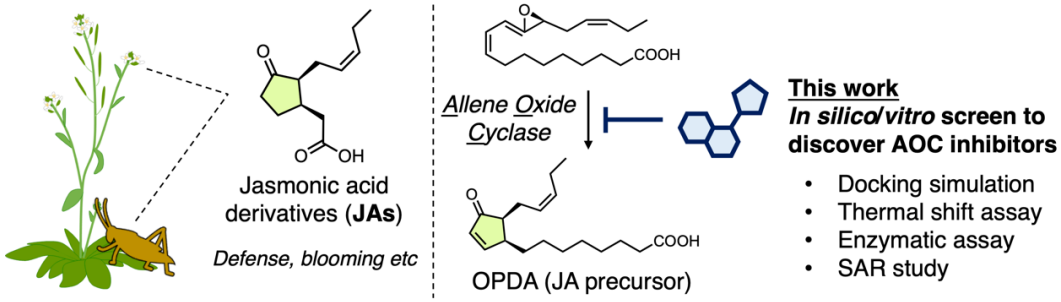
Jasmonic acid (JA) derivatives classified into oxylipins indicate various physiological functions such as defense responses and floral organs development. Insect damage quickly induces JA biosynthesis and defense signaling. However, the exact mechanism of this quick response has not yet been revealed.

Inhibitors that can control the timing of JA biosynthesis in specific organs are promising tools to understand the biological process. In this study, we searched inhibitor candidates against Allene Oxide Cyclase which is an essential enzyme for JA production. The candidates were screened by both *in silico* docking simulations and *in vitro* thermal shift assays, selecting several hit compounds successfully. In this meeting, we will also report the inhibitory effects against the enzyme activity and the structure-activity relationship studies.

Keywords : Phytohormone, Jasmonic acid, OPDA, Enzyme inhibitor, Chemical screening

オキシリピンの一種であるジャスモン酸（JA）類は、植物ホルモンとして防御応答や開花制御など、様々な生理機能に関わる。例えば、虫からの蝕害を受けたとき、JA 類は 30 秒ほどで生産され、防御シグナルを流す。しかし、その素早い生合成メカニズムは、未だ完全には理解されていない。

我々は、JA 生合成に対する阻害剤を開発することで、狙ったタイミングと部位で JA の生産を操作することが可能になり、未知の生合成メカニズムを解明するための優れたツールになると考えた。そこで本研究では、JA 生合成に必須なアレンオキシド環化酵素（AOC）を標的とした阻害剤を探索した。まず、阻害剤候補を選抜するため、ドッキングシミュレーションに基づく *in silico* スクリーニングと、タンパク質変性温度の変化を指標とした *in vitro* スクリーニングを併用した。それぞれのスクリーニングから、シロイヌナズナ由来の AOC を熱的に安定化させる化合物を複数得ることに成功した。本発表では、酵素活性に対する阻害効果や、構造活性相関研究についても報告する。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 H933(9号館 [3階] 933)

[H933-1vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：佐々木 要、真木 勇太

日本語
15:55 ~ 16:05
[H933-1vn-01]
γ-メルカプトイソロイシンの新規合成法の開発と糖ペプチド合成への適用

○光定 和紀[1]、阿部 純平[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、梶原 康宏[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大院理フォアフロント研究センター)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H933-1vn-02]
新規なβ―メルカプトヒスチジン誘導体合成法の開発

○藤岡 侑美[1]、阿部 純平[1]、松井 由美[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、梶原 康宏[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大院理フォアフロント研究センター)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H933-1vn-03]
糖タンパク質合成に向けたβメルカプトグルタミン酸の合成研究

○三輪 哲平[1]、阿部 純平[1]、真木 勇太[1,2]、岡本 亮[1,2]、梶原 康宏[1,2] (1. 阪大院理、2. 阪大院理フォアフロント研究センター)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H933-1vn-04]
ジセレニド結合を有するレクチンPhoSLアナログの化学合成

○長島 匡輝[1]、和泉 雅之[1] (1. 高知大 理工)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H933-1vn-05]
ホウ素媒介アグリコン転移反応を用いたアレルギー抑制活性糖質の創製研究

○内藤 優奈[1]、稲葉 和樹[1]、立花 実奈[1]、戸嶋 一敦[1]、高橋 大介[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H933-1vn-06]
可食性ポリフェノールクルクミンを活性化剤に用いた光*N*-グリコシル化反応の開発

○五井 里美[1]、高橋 大介[1]、戸嶋 一敦[1] (1. 慶應義塾大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H933-1vn-07]
2,6-ラクトン骨格を活用した1,7-ビスリン酸化D-グリセロ-D-マンノヘプトースの合成

○篠塚 佑太[1]、小川 皓平[1]、中島 理子[1]、滝瀬 楓[1]、佐々木 要 (1. 東邦大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
17:05 ~ 17:15
[H933-1vn-08]
exo-β-D-arabinofuranosidase の構造解析に向けたβ-D-アラビノフラノシド含有オリゴ糖の合成
○石渡 明弘[1]、田中 克典[1,2]、伊藤 幸成[1,3] (1. 理研、2. 東工大、3. 阪大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

γ-メルカプトイソロイシンの新規合成法の開発と糖ペプチド合成への適用

(阪大院理[1]・阪大院理フォアフロント研究センター[2])
○光定 和紀[1]・阿部 純平[1]・真木 勇太[1,2]・岡本 亮[1,2]・梶原 康宏[1,2]

A New Synthetic Strategy of γ-mercaptoisoleucine derivative and the Application for Glycopeptide Synthesis.

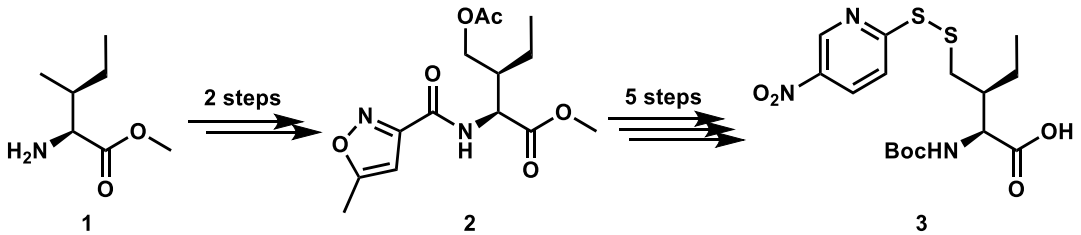
([1]*Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.,* [2]*FRC, Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.*)
○Kazuki Mitsusada[1], Junpei Abe[1], Yuta Maki[1,2], Ryo Okamoto[1,2], Yasuhiro Kajihara[1,2]

In the fields of the chemical protein synthesis, the mercapto group of cysteine has been used to ligate peptides. By installing the mercapto group, the other amino acids can obtain the same function and enable the ligation reactions at desirable position. In our study, we focused on isoleucine and examined a new route to synthesize large quantities of the γ-mercapto isoleucine derivative. Firstly, we prepared γ-acetoxy derivative **2** from isoleucine methyl ester **1** as previously reported. Then, the desired mercapto derivative **3** was synthesized by a newly established 5-step conversion steps. Additionally, we used the isoleucine derivatives for solid phase peptide synthesis and demonstrated ligation reactions with glycosylated asparagine derivatives.

Keywords : Amino Acid Derivative; Glycoprotein; Peptide Ligation

タンパク質の化学合成において、メルカプト基を鍵としたペプチド同士の連結反応は重要である。しかしメルカプト基を持つ天然のアミノ酸はシステインしか存在しないため、連結反応の可能な位置が限定されるという問題があった。これを解決するために、側鎖にメルカプト基を導入したアミノ酸を合成し、これをペプチドに組み込むという手法が開発されてきた。今回我々はγ位にメルカプト基を有するイソロイシン誘導体を大量合成できる新規合成法を検討した。

L-イソロイシンメチルエステル体 **1** を原料とし、報告例[1)] に従い、２工程でγ位をアセトキシ化した。続いて、目的のメルカプトイソロイシン **3** へと 5 工程で合成できる新規ルートを確立した。さらに、合成したイソロイシン誘導体 **3** を固相合成にてペプチドへと導入したのち、糖鎖-アスパラギン誘導体との連結反応を行うことで糖ペプチドを得ることに成功した。本発表では、メルカプトイソロイシンの新規合成法と糖ペプチド合成の詳細について述べる。



1 2 3

1) Pasunooti, K. K.; *et al.*, *Org. Lett*. **2016**, 18, 2696−2699.

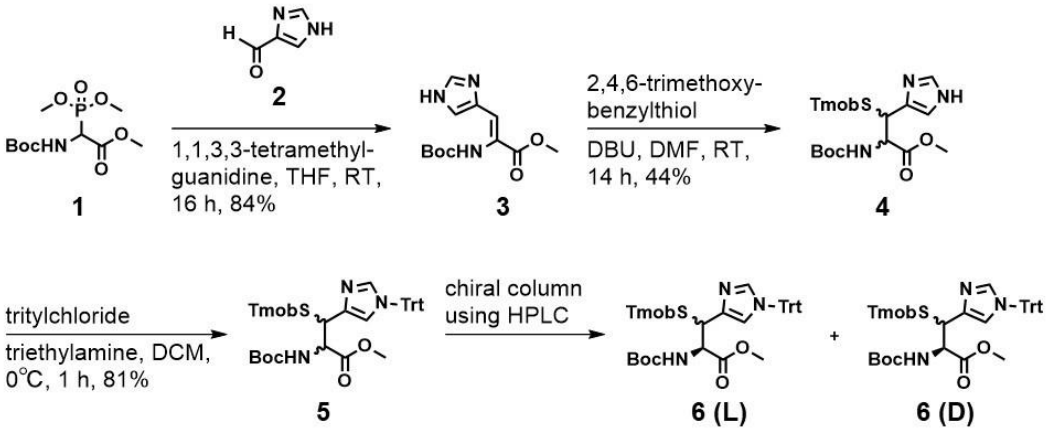
© The Chemical Society of Japan

新規なβ―メルカプトヒスチジン誘導体合成法の開発

(阪大院理[1]・阪大院フォアフロント研究センター[2]) ○藤岡　侑美[1]・阿部　純平[1]・真木　勇太[1,2]・岡本　亮[1,2]・梶原　康宏[1,2]
Development of the new synthetic method for β-mercaptohistidine derivatives (*[1]Grad. Sch. Sci., Osaka Univ., [2]FRC, Grad. Sch. Sci. Osaka Univ.*) ○Yumi Fujioka[1]・Jyunpei Abe[1]・Yuta Maki[1,2]・Ryo Okamoto[1,2]・Yasuhito Kajihara[1,2]

Amino acid derivatives having a mercapto group at β position have been utilized for total chemical synthesis of proteins employing ligation techniques such as Native chemical ligation[1] and thioacid capture ligation[2]. Efficient synthesis of β-mercaptoamino acids is necessary for the synthesis of various proteins. Herein, we developed a new synthetic method for β-mercaptohistidine derivative. We succeeded in the synthesis of racemic β-mercaptohistidine derivative **5** from glycylphosphonates **1** over three steps involving Horner-Wadsworh-Emmons reaction and Michael addition. Furthermore, we succeeded in the optical resolution of this racemic compound by chiral column chromatography.
Keywords：Amino acid synthesis; Peptide synthesis

β位にメルカプト基をもつアミノ酸誘導体は、Native chemical ligation[1] や Thioacid capture ligation[2] などのペプチド連結反応を鍵としたタンパク質化学合成に利用されている。標的タンパク質のアミノ酸配列に応じた、柔軟なペプチド連結戦略の立案のためには、多様なβ-メルカプとアミノ酸誘導体を効率的に合成する必要がある。本研究では、β位にメルカプト基を有するヒスチジン誘導体(β-メルカプトヒスチジン)の新規合成法の確立を目標とした。まずグリシルホスホナート **1** を出発原料とし、ホーナー・ワズワース・エモンズ反応やマイケル付加反応を利用し、3 ステップでラセミ体 **5** 合成に成功した。さらに、キラルカラムクロマトグラフィーにより、各光学活性体の分離することに成功した。本発表ではこれらの詳細について報告する



1) PE .Dawson,et al , Science. **1994**, 266, 776-779. 2) Tam, P. J. et al, Tetrahedron Lett. **1996**, 37, 933.

© The Chemical Society of Japan

糖タンパク質半合成に向けたβメルカプトグルタミン酸合成研究

(阪大院理[1]・阪大院理フォアフロント研究センター[2]) ○三輪 哲平[1]・阿部 純平[1]・真木 勇太[1,2]・岡本 亮[1,2]・梶原 康宏[1,2]

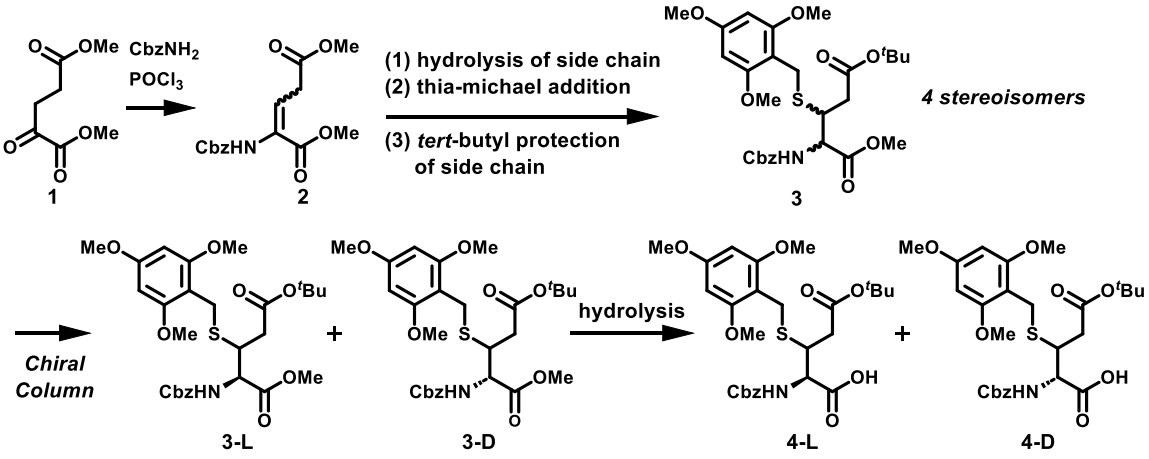
Synthetic study of β-mercaptoglutamic acid derivative for glycoprotein semisynthesis ([1] *Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.*, [2] *FRC, Grad. Sch. Sci. Osaka Univ.*) ○Teppei Miwa[1], Junpei Abe[1], Yuta Maki[1,2], Ryo Okamoto[1,2], Yasuhiro Kajihara [1,2]

Native chemical ligation (NCL) is a widely used peptide ligation reaction for protein synthesis. However, the ligation site of NCL is limited to cysteine or alanine residue. The use of β-mercaptoamino acid derivatives makes it possible to link peptides at various amino acid positions. In our laboratory, we have been studying the synthesis of β-mercaptoamino acid derivatives by thiomichael addition to α,β-dehydroamino acids. In this study, we investigated an efficient route for the synthesis of β-mercaptoglutamic acid derivatives, which has not yet been synthesised in our laboratory. We selected 2-oxoglutaric acid dimethyl ester as a starting substrate and we succeeded in the synthesis of β-mercaptoglutamic acid derivative in 5 steps as a racemic form. The enantiomers were successfully purified by chiral column chromatography. In this presentation, the detail of chemical synthesis and the determination of stereochemistry.

Keywords : β-mercaptoamino acid derivatives; glycoprotein

タンパク質合成に広く利用されるペプチド連結反応として native chemical ligation(NCL)がある。しかし NCL では連結箇所がシステインやアラニンに限定されるという問題がある。β-メルカプトアミノ酸誘導体を用いることで任意のアミノ酸位置でペプチド連結を行うことが可能になる。当研究室では α,β-デヒドロアミノ酸に対してチオマイケル付加を行うことで β-メルカプトアミノ酸誘導体の合成研究を進めてきた。そこで本研究では当研究室ではまだ取り組めていない β-メルカプトグルタミン酸誘導体の効率的な合成ルートを検討した。

出発基質として 2-オキソグルタル酸メチル **1** を選択し、β-メルカプトグルタミン酸誘導体 **4** をラセミ体として 5 段階で合成することに成功した。また、キラルカラムクロマトグラフィーによりエナンチオマー**3**-L および **3**-D を精製することに成功した。そして、ペプチド固相合成に利用できる **4**-L および **4**-D に変換することに成功した。本発表では、化学合成の詳細と立体化学の決定について紹介する。



© The Chemical Society of Japan

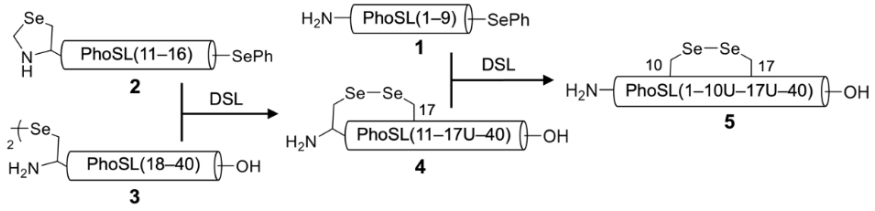
ジセレニド結合を有するレクチン PhoSL アナログの化学合成

（高知大理工）○長島 匡輝・和泉 雅之
Chemical Synthesis of a Lectin PhoSL Analog with Diselenide Bond (*Faculty of Science and Technology, Kochi University*) ○Masaki Nagashima, Masayuki Izumi

Core fucose-binding lectin PhoSL is composed of 40 amino acid residues and has a single disulfide bond. A PhoSL analog stable at reducing conditions might be developed by replacing the disulfide bond with a diselenide bond, which has a lower redox potential. We split the full-length polypeptide into three peptide segments at two cysteine positions and synthesized the peptides using selenazolidine (Sez),[1] which is a protected form of selenocysteine (U). PhoSL (1–9)-SePh **1**, PhoSL (10Sez–16)-SePh **2**, and PhoSL (17U–40) diselenide dimer **3** were synthesized by Fmoc solid phase peptide synthesis and subsequent chemical conversion. Then, we examined the ligation from the C-terminal to the N-terminal. After optimizing two diselenide selenoester ligation (DSL)[2] between **2** and **3**, and between **4** and **1**, we succeeded in the one-pot three-segment DSL to obtain the desired PhoSL analog with a diselenide bond **5**.
Keywords : Lectin; Diselenide bond; Redox potential; Chemical protein synthesis; Peptide ligation

タンパク質のジスルフィド結合をより酸化還元電位の低いジセレニド結合に置換することで、還元条件に安定なアナログに改変できる。本研究では、10 位、17 位にシステインを有するレクチン PhoSL のコアフコース糖鎖結合活性に影響を与えずに、還元条件下での安定性を向上させることを目的として、ジスルフィド結合をジセレニド結合に置換したレクチン PhoSL アナログの化学合成を行ったので報告する。

全長 40 残基の PhoSL ポリペプチド鎖は、セレノシステインを導入する 10 位と 17 位で 3 つのペプチドセグメントに分け、C 末端側から連結するストラテジーで合成することとした。10 位、17 位にはセレノシステインの保護体であるセレナゾリジン (Sez)[1] を導入した。PhoSL (1–9), PhoSL (10Sez–16)はC末端をヒドラジドとして固相合成し、セレノエステル **1**, **2** に変換した。固相合成した PhoSL (17Sez–40) は、セレナゾリジンを脱保護して二量体ジセレニド **3** に変換した。3 つのセグメントが用意できたので、まず、**2** と **3** のジセレニドセレノエステルライゲーション (DSL)[2] を検討した。すると、セレナゾリジンが脱保護され、分子内でジセレニド結合が形成されたライゲーション生成物 **4** が得られた。次に、このジセレニド **4** と **1** の DSL を行い、ジセレニド結合を有する目的物 PhoSL (1–10U–17U–40) **5** を得た。そして、**2** と **3** の DSL 終了後の反応液に **1** を加えることで、ワンポッドでの 3 セグメントの連結による PhoSL アナログ **5** の化学合成を達成した。



1) N. Metanis et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 992.
2) R. J. Payne et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14011.; *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1090.

© The Chemical Society of Japan

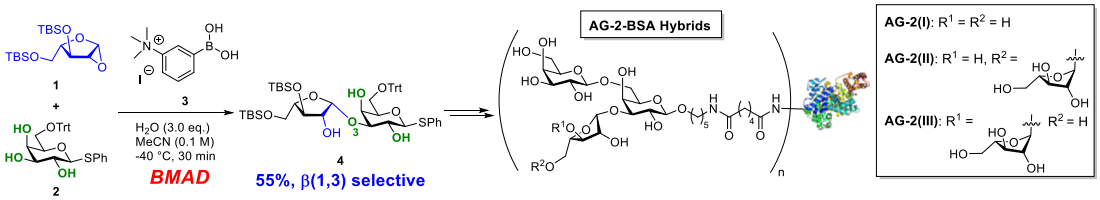
ホウ素媒介アグリコン転移反応を用いたアレルギー抑制活性糖質の創製研究

（慶大理工）○内藤 優奈・稲葉 和樹・立花 実奈・戸嶋 一敦・高橋 大介
Synthesis of Glycoconjugates with Allergy-Protective Activity by Boron-Mediated Aglycon Delivery and Their Biological Evaluation (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○ Yuna Naito, Kazuki Inaba, Mina Tachibana, Kazunobu Toshima, Daisuke Takahashi

Arabinogalactan AG-2 is a glycoprotein isolated from the pollen extract of Timothy grass and is expected to be a novel allergy-protective glycoprotein. In this study, we focused on boron-mediated aglycon delivery (BMAD) developed in our laboratory for the synthesis of substructures (I)-(III) of AG-2. It was found that the difficult-to-construct β-arabinofuranoside linkage of AG-2 was efficiently synthesized by BMAD reaction and desired **4** was obtained with complete stereoselectivity and good regioselectivity. Subsequently, the synthesis of AG-2(I)-(III)-BSA hybrids was accomplished by glycosylation, deprotection, and followed by complexation with BSA. The allergy-protective activity of the hybrids will be also reported in the presentation.
Keywords : β-Arabinofuranosylation; Boron-Mediated Aglycon Delivery; Arabinogalactan; Glycoconjugate; Allergy-Protective Activity

アラビノガラクタン AG-2 は、チモシーグラス花粉より単離された糖タンパク質であり、新規アレルギー抑制糖鎖として期待されている [1]。しかし、構築困難な β-L-アラビノフラノシド(Arb*f*)結合を有していることから、AG-2 の構造活性相関は未解明である。このような背景の中、当研究室ではホウ素媒介アグリコン転移(BMAD)反応を用いたβ-L-アラビノフラノシル化反応の開発に成功している [2]。そこで本研究では、BMAD 反応を用いた AG-2 の部分糖鎖 AG-2(I)-(III)の合成及びそれらとタンパク質 BSA とを連結した複合糖質の合成と機能評価を行った。

まず、ボロン酸触媒 **3** 存在下、1,2-アンヒドロドナー**1** とトリオール **2** との BMAD 反応を検討した結果、完全な立体選択性かつ良好な位置選択性で **4** が得られることを見出した。その後、グリコシル化反応、脱保護、及び BSA との複合化を経て、望む 3 種類の AG-2-BSA 複合糖質の合成を達成した。本講演では、これら複合糖質のアレルギー抑制活性についても報告したい。



1) Brecker, L. Wicklein, D.; Moll, H.; Fuchs, E. C.; Becker, W.-M.; Petersen, A. *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 657–663.
2) Inaba, K.; Naito, Y.; Tachibana, M.; Toshima, K.; Takahashi, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307015.

© The Chemical Society of Japan

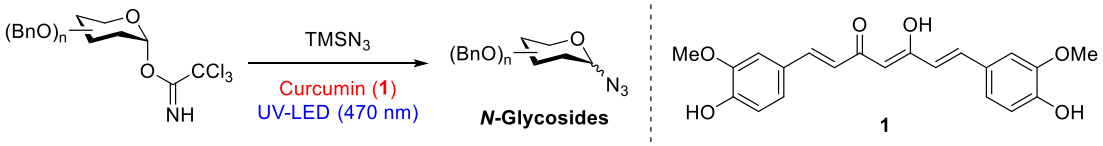
可食性ポリフェノールクルクミンを活性化剤に用いた光 *N*-グリコシル化反応の開発

（慶大理工）○五井 里美・高橋 大介・戸嶋 一敦
Photo-Induced *N*-Glycosylation Using an Edible Polyphenol, Curcumin. (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Satomi Goi, Daisuke Takahashi, Kazunobu Toshima

Novel environmentally benign and efficient glycosylations are required to establish green carbohydrate chemistry. In this study, we focused on an edible polyphenol, curcumin (**1**), as an environmentally benign activator. Photo-induced *C*-glycosylations of silyl enol ether and TMSCN, *S*-glycosylation of TMSSPh, and *N*-glycosylation of $TMSN_3$ with a glycosyl imidate using **1**, were examined under visible light photo-irradiation. It was found for the first time that although the photo-induced *C*- and *S*-glycosylations did not proceed effectively, *N*-glycosylation proceeded smoothly to provide the corresponding *N*-glycoside in high yield. In addition, the present method was widely applicable to several glycosylimidate donors.
Keywords : Photo-Induced Glycosylation; N-Glycosylation; Edible Polyphenol; Visible Light; Curcumin

医薬品や天然生物活性分子の中には、グリコシド結合を有する配糖体が数多く存在しており、それら配糖体を合成するためのグリコシル化反応が開発されてきた[1]。しかし、多くの従来法では、活性化剤として環境高負荷な試薬を必要としており、環境に低負荷かつ効率的に行える新たなグリコシル化反応の開発が強く求められている。このような背景の中、当研究室では、人体に無害な長波長紫外光の照射下で酸性を呈する有機光酸触媒及び可視光照射下で活性化可能な可食性ポリフェノールクルクミン(**1**)を用いた光 *O*-グリコシル化反応を開発してきた[2,3]。そこで本研究では、**1** を活性化剤に用いた光 *C*-, *S*-及び *N*-グリコシル化反応の開発を検討した。

まず、活性化剤として **1** を用い、470 nm の可視光照射下、グリコシルイミデートドナーとシリルエノールエーテル、トリメチルシリルシアニド(TMSCN)、トリメチルシリルチオフェニル(TMSSPh)、及びトリメチルシリルアジド($TMSN_3$)との光 *C*-, *S*-及び *N*-グリコシル化反応を検討した。その結果、光 *C*-及び *S*-グリコシル化反応は進行しなかったが、光 *N*-グリコシル化反応が速やかに進行し、対応する *N*-グリコシドが高収率で得られることを初めて見出した。さらに、本反応の基質一般性を検討した結果、本反応は、種々のイミデートドナーにも適応可能であり、本反応が、高い基質一般性を有することを見出した。



1) Demchenko, A. V. in *Handbook of Chemical Glycosylation: Advances in Stereoselectivity and Therapeutic Relevance* (Ed.: Demchenko, A. V.), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 1-27.
2) Account: Toshima, K.; Takahashi, D.; Isozaki, Y. *Synlett* **2023**, in press.
3) 五井里美、高橋大介、戸嶋一敦、第 42 回日本糖質学会年会 **2023**, 1A-05B.

© The Chemical Society of Japan

2,6-ラクトン骨格を活用した 1,7-ビスリン酸化 D-グリセロ-D-マンノヘプトースの合成

（東邦大理 [1]）○篠塚 佑太 [1]・小川 皓平 [1]・中島 理子 [1]・滝瀬 楓 [1]・佐々木 要 [1]
Synthesis of 1,7-bisphosphorylated D-*glycero*-D-*manno*-heptopyranose by leveraging mannurono-2,6-lactone structure ([1]*Toho University*) ○Yuta Shinotsuka[1], Kohei Ogawa[1] Riko Nakajima[1], Kaede Takise[1], Kaname Sasaki[1]

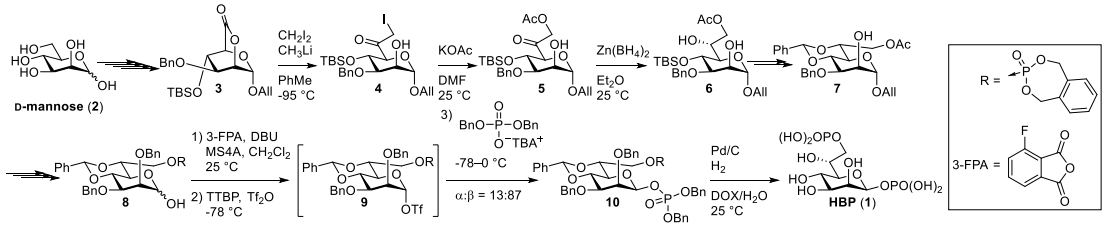
HBP (**1**) has been found in Gram-negative bacteria, recognized for its immunostimulatory properties. This study focuses on the construction of its D-*glycero*-D-*manno*-configured heptose skeleton from readily available D-mannnose (**2**).

The introduction of the seventh carbon was achieved by nucleophilic addition of ICH_2Li to lactone **3**, for which we have established a synthetic method in four steps from **2**, and the construction of the D-*glycero*-configuration at C-6 was accomplished by reduction of ketone **5**. In addition, the formidable construction of β-phosphate was achieved by stereoinverted substitution reaction of α-triflate **9** generated *in situ* by activating hemiacetal **8**. Finally, we achieved the synthesis of HBP (**1**) by deprotection of all protecting groups by catalytic hydrogenation.

Keywords : heptose; mannurono-2,6-lactone

1,7-ビスリン酸化 D-グリセロ-D-マンノヘプトース（HBP）は，グラム陰性菌のみが有する七炭糖であり，免疫賦活化物質として興味深い生理活性が報告されている [1]. そこで, 容易に入手可能な D-マンノースから合成を試みることとした（***Scheme 1***）.

実際に，市販の D-マンノース（**2**）から既報の 4 工程でラクトン **3** に誘導し [2]，系中で調製した ICH_2Li の求核付加により 7-位炭素を導入しケトン **4** を合成した．ヨウ素を足掛かりに酸素官能基を導入し **5** に誘導したのち, 還元することでジオール **6** を得た．さらに 2 工程でベンジリデン **7** に誘導した．この際，H-5 位と H-6 位のカップリング定数がアンチペリプラナー相当の 9.6 Hz であったことから，6-位は D-グリセロ配置であると判断した．続いて 3 工程でヘミアセタール **8** に変換したのち，α-トリフラート **9** への立体反転的求核置換によりβ-リン酸 **10** を立体選択的に得た．最後に接触水素還元により脱保護し，目的物である HBP（**1**）の合成を達成した．



Scheme 1. HBP (**1**)の合成.

1) Pachathundikandi K.; Backert S. *Gastroenterology*. **2018**, *154*, 778-783.
2) Hashimoto, Y.; Tanikawa, S.; Saito, R.; Sasaki, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 14840‐14843.

© The Chemical Society of Japan

exo-β-D-arabinofuranosidase の構造解析に向けた β-D-アラビノフラノシド含有オリゴ糖の合成

(理研 開拓研究本部　田中生体研 [1]・東工大物質理工 [2]・阪大院理 [3]) ○石渡明弘 [1]・田中克典 [1,2]・伊藤幸成 [1,3]

Synthesis of β-D-arabinofuranoside-containing oligoarabinoduranoside for structural analysis of GH116 exo-β-D-arabinofuranosidase ([1]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory,RIKEN Cluster for Pioneering Research,* [2]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [3]*Graduate School Science, Osaka University*) ○Akihiro Ishiwata,[1] Katsunori Tanaka, [1,2] Yukishige Ito[1,3]

For the X-ray crystal structural analysis of novel GH116 β-D-arabinofuranosidase as one of the mycobacterial arabinan degrading enzymes from *Microbacterium* sp., oligoarabinofuranoside containing β-D-arabinofuranoside was synthesized. We also report on the effects on the aglycone moiety to the oligosaccharide structure.

Keywords: D-Arabinuranoside; Stereoselective synthesis; D-Arabinan degrading enzyme; Bacterial enzyme.

Microbacterium sp. 由来の GH116 β-D-arabinofuranosidase (Ara*f*ase) は、結核菌などの抗酸菌の細胞壁成分ミコリルアラビノガラクタンペプチドグリカン複合体やリポアラビノマンナンなどに含まれる D-アラビナンを分解する酵素 [1] の一つである。D-アラビナンは α-D-アラビノフラノシド (Ara*f*) の α-(1→5) 結合を主鎖に持つ分岐多糖で、β-(1→2) 結合を非還元末端に有する。GH116 β-D-Ara*f*ase は非還元末端の β-D-Ara*f*-(1→2)-D-Ara*f* 構造を切断する酵素 [2,3] である。すでに本新規酵素の基質としてパラニトロフェニル β-D-Ara*f* を立体選択的に合成し、保持機構を推定し [4]、阻害剤の合成を行った [5] が、今回結晶構造解析のために、β-D-Ara*f* 含有オリゴアラビノフラノシドの合成を行った。アグリコン部のオリゴ糖構造への影響などについても報告する。

GH116 β-D- Ara*f*ase の結晶構造解析が進められ、アラビノースの結合構造が報告されている [3]。詳細な D-アラビナン基質の取り込み様式の検証のために、これまでに報告している分岐構造やなどの合成 [6,7] を参考に、非還元末端の β-D-Ara*f*-(1→2)-D-Ara*f* 構造を有する二糖、分岐七糖構造を構築した。鍵となる β-D-Ara*f* 結合の構築には 2-naphthylmethyl ether を介した分子内アグリコン転移 [6]、および環状保護基の効果による分子間グリコシル化の手法 [7] を用いた。還元末端の構造を変化させて合成した分岐七糖誘導体の構造解析を行い、非還元末端側 β-D-Ara*f*-(1→2)-D-Ara*f* 構造にその影響がほとんどないことを確認した。

参考文献: 1) Kotani, S. et al., *Biken J.* **1971**, *14*, 3796; Fujita K., et al., *Jp Patent Appl.* **2017**-141706; 2) Fujita K., *Jp Patent Appl.* **2021**-147456; 3) Shimokawa, M. et al., *Nature Commun*. **2023**, *14*, 5803; 4) Ishiwata, A. et al., 日本化学会第 102 回春季年会(2022)要旨集, B104-3vn-14; 5) Ishiwata, A. et al.,日本化学会第 103 回春季年会(2023)要旨集, D1443-1am-12; 6) Ishiwata, A.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2275; 6) Ishiwata, A. et al., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5525.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 H935(9号館 [3階] 935)

[H935-1vn] 16. 天然物化学・ケミカルバイオロジー

座長：堂浦 智裕、平山 祐

日本語
15:55 ~ 16:05
[H935-1vn-01]
フェロトーシス阻害効果を示す新規化学構造の開発

○河合 寛太[1]、平山 祐[1]、辻 美恵子[1]、永澤 秀子[1] (1. 岐阜薬科大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H935-1vn-02]
核内受容体RORγt活性とkynurenine産生機構の相関の解析

○長谷部 友花[1]、里中 彗伊太[1]、武田 翔太[1]、大野 修[1]、松野 研司[2] (1. 工学院大学先進工学部、2. 安田女子大学薬学部)

英語
16:15 ~ 16:25
[H935-1vn-03]
ジャスモン酸主要転写因子MYC に対する低分子阻害剤の探索と植物ホルモン間クロストークの人工制御

○劉 瑞琦[1]、李 奇[1]、三野 光識[2]、出井 晶子[2]、吉田 稔[2]、上田 実[1,3]、高岡 洋輔[1] (1. 東北大院理、2. 理研　環境資源科学研究センター、3. 東北大院生命科学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[H935-1vn-04]
植物ホルモン ジャスモン酸イソロイシンの代謝を担うトマトCYP94酵素の同定

○森川 真以[1]、齊藤 里菜[2]、武藤 俊哉[2]、齋藤 爽香[2]、加治 拓哉[3]、上田 実[2,3] (1. 東北大学理学部、2. 東北大学大学院生命科学研究科、3. 東北大学大学院理学研究科)

日本語
16:35 ~ 16:45
[H935-1vn-05]
イネのジャスモン酸受容体サブタイプ選択的な合成リガンドの開発

○三井 麻里有[1]、奥村 太知[2]、北島 紬[3]、加治 拓哉[2]、林 謙吾[2]、稲垣 秀生[4]、宮本 皓司[4]、岡田 憲典[5]、上田 実[2,3] (1. 東北大・理、2. 東北大院・理、3. 東北大院・生命、4. 帝京大院・理工、5. 東大院・農生科)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H935-1vn-06]
細胞外ループの構造情報に基づくドーパミン受容体のケモジェネティック制御

○原 隆史[1]、柏 俊太朗[1]、堂浦 智裕[1]、清中 茂樹[1] (1. 名古屋大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H935-1vn-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Loop-Swappingによるセロトニン5-HT_{2A}受容体に対する臨床薬の親和性制御

○井上 始[1]、堂浦 智裕[1]、清中 茂樹[1] (1. 名古屋大学)

日本語

17:05 ~ 17:15

[H935-1vn-08]

代謝型グルタミン酸受容体1のケモジェネティック制御および人工リガンドのin vivo動態解析

○近藤 匠[1]、堂浦 智裕[1]、山崎 友照[2]、藤永 雅之[2]、張 明栄[2]、清中 茂樹[1] (1. 名古屋大学、2. 量子科学技術研究開発機構)

© 2024 公益社団法人日本化学会

フェロトーシス阻害効果を示す新規化学構造の開発

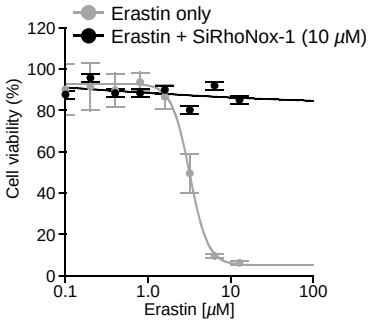
(岐阜薬科大学[1]) ○河合 寛太[1]・平山 祐[1]・辻 美恵子[1]・永澤 秀子[1]
Development of a new chemical structure inhibiting ferroptosis ([1]*Gifu Pharmaceutical University*) ○Kanta Kawai,[1] Tasuku Hirayama,[1] Mieko Tshuji,[1] Hideko Nagasawa[1]

In 2012, Stockwell *et al*. reported Ferroptosis, an iron-dependent programmed cell death through accumulation of damaged lipids resulting from radical chain reactions between ferrous ions and lipid peroxide. It is known that Ferroptosis is associated with several diseases. Therefore, inhibiting ferroptosis is expected to be a new therapeutic target for treating these diseases. In this work, we report on a new class of inhibitors of Ferroptosis.

Our group has reported a series of ferrous ion-selective fluorescent probes containing tertiary amine *N*-oxide moiety. We focused on the mechanism of the *N*-oxide chemistry, where ferrous ions are oxidized to ferric ions, and presumed and evaluated if *N*-oxide chemistry would be a new therapeutic strategy based on the oxidation of ferrous ions which is a key factor for Ferroptosis. We found that SiRhoNox-1, a deep-red *N*-oxide-based fluorescent probe, rescued erastin-treated cells from ferroptosis. We also analyzed the inhibitory effect of other *N*-oxide-based probes having other subcellular distribution profiles and found that the *N*-oxide probes accumulating in the endoplasmic reticulum and lysosome effectively inhibited Ferroptosis.

Keywords: Ferroptosis; N-oxide; Drug Discovery; Inhibitor

2012 年、Stockwell らにより鉄依存的プログラム細胞（フェロトーシス）が報告された(*Cell*, 2012, 149, 1060)。フェロトーシスの直接的な誘引機序は二価鉄と過酸化脂質とのラジカル連鎖反応であり、酸化損傷を受けた脂質が蓄積することで細胞死が引き起こされる。フェロトーシスは神経変性疾患や急性腎不全などの多様な疾患への関与が報告されていることから、フェロトーシス阻害剤の開発はこれら疾患に対する新規創薬戦略に成りうる。本発表では新たな機序に基づくフェロトーシス阻害剤について報告する。



当研究室ではこれまでに、第 3 級アミン *N*-オキシド(*N*-オキシド)構造を有する化合物が、二価鉄選択的に反応し、蛍光を示す蛍光プローブになることを報告してきた(*Free Rad. Biol. Med*., 2019, 133, 38)。*N*-オキシドと二価鉄の反応時、二価鉄は三価鉄へと酸化されることに着目し、二価鉄を減少させることで、フェロトーシスの阻害が可能になると考えた。いくつかの *N*-オキシド型蛍光プローブのフェロトーシス阻害効果を検証したところ、SiRhoNox-1 がフェロトーシス阻害活性を示し、既存のフェロトーシス阻害剤であるデフェロキサミンと比較しても高い阻害活性を示した。続いて、細胞内局在が異なる *N*-オキシド型蛍光プローブを用いて評価を行ったところ、小胞体とリソソーム局在性を示す *N*-オキシド型蛍光プローブにおいてのみ阻害活性が認められた。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

核内受容体 RORγt 活性と kynurenine 産生機構の相関の解析

（工学院大先進工[1]・安田女子大薬[2]）○長谷部 友花[1]・里中 彗伊太[1]・武田 翔太[1]・大野 修[1]・松野 研司[2]

Analysis of the correlation between nuclear receptor RORγt activity and kynurenine production

([1] *School of Advanced Engineering, Kogakuin University*, *Faculty of Pharmacy, Yasuda Woman's University*.) ○Yuka Hasebe,[1] Eita Satonaka,[1] Syota Takeda,[1] Osamu Ohno,[1] Kenji Matsuno[2]

Kynurenine (KYN) is highly expressed in cancer cells and inhibitors of KYN production are expected to be applied as novel immunotherapeutic agents for cancer. We searched for compounds that inhibit KYN production induced by IFN-γ in human squamous cell carcinoma A431 cells from our chemical library. As a result, an agonist of the nuclear receptor RORγt was found to inhibit KYN production. In addition, an inverse agonist of RORγ was found to promote KYN production.

Keywords : IDO; kynurenine; RORγt; inverse agonist; agonist

Kynurenine（KYN）は、一部のがん細胞で高発現している indoleamine 2,3-dioxygenase（IDO）などが tryptophan を異化することで産生される。KYN は免疫細胞の活性を抑制するため KYN 産生阻害剤は、がんの新規免疫療法剤としての応用が期待されている。

当研究グループでは、ヒト扁平上皮がん細胞（A431 細胞）において、IFN-γ誘導性 KYN 産生を阻害する化合物を化合物ライブラリーから探索し、更にヒット化合物の類縁体についても活性評価を検討した。その結果、核内受容体 RORγt の agonist として報告されている SR0987 に KYN 産生阻害活性があることを見出した（Fig.1 上）。作用機序を解析した結果、IDO と STAT1 の発現を阻害することが分かった。一方、RORγt の inverse agonist である XY018 で処理した際の KYN 産生量を評価した結果、IFN-γ誘導性 KYN 産生を促進することが示された（Fig.1 下）。

以上の結果より、A431 細胞において RORγt の活性化は KYN 産生機構を負に制御する一方、RORγt の抑制は上記の機構を正に制御するということを見出した。

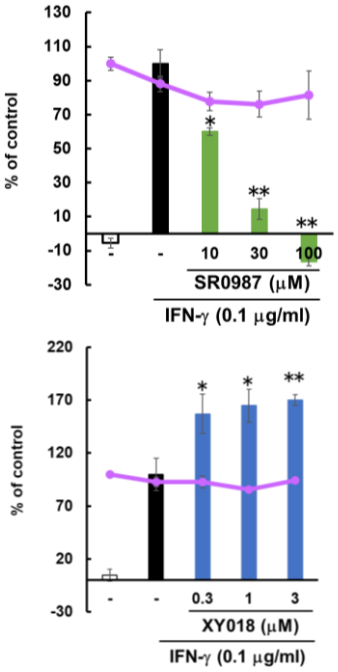


Fig.1 RORγt agonist および inverse agonist 処理した A431 細胞における KYN 産生量の評価結果（棒線：KYN 産生量、折れ線：生存細胞数、評価時間：24 h、検定法：対応のある t 検定、＊：$p < 0.05$, ＊＊：$p < 0.01$）

© The Chemical Society of Japan

Discovery of small-molecular inhibitors for the Jasmonate-related major transcription factor MYC and chemical regulation of plant hormone crosstalk

([1]*Graduate School of Science, Tohoku University*, [2]*RIKEN Center for Sustainable Resource Science,* [3]*Graduate School of Life Sciences, Tohoku University*) ○Ruiqi Liu,[1] Qi Li,[1] Koshiki Mino,[2] Akiko Idei,[2] Minoru Yoshida,[2] Minoru Ueda,[1,3] Yousuke Takaoka[1]

Keywords: Plant hormone; Protein-protein interaction; High-throughput screening; Transcription factor

Plant hormone-related transcription factors (TFs) are key regulators for plant life cycles including growth, differentiation, or defense. Since these TFs play pivotal roles, they are often genetically redundant to be robust against unexpected mutations. Furthermore, many TFs are involved in plant hormone crosstalk regulatory system, making analysis difficult. Therefore, selective chemical tools for plant TFs are expected to be effective in analyzing plant hormone signaling, although the molecular design of chemical tools has been challenging so far.

Jasmonoyl-L-isoleucine (JA-Ile) is an essential phytohormone in defense responses against insects or pathogens.[1] More than 25 TFs in the JA signaling are coded in the genome of the model plant *Arabidopsis thaliana* with a high genetic redundancy, although the details remain unclear.[2] We herein focus on a master regulator TFs MYCs in JA signaling, which regulates anti-insect responses as well as growth inhibition. MYCs are repressed by interactions with JAZ repressors and activated by transcriptional mediator MED25.[3] Based on these protein-protein interactions (PPIs), we established a high-throughput screening (HTS) system to identify MYC inhibitors, and successfully obtained 18 hit compounds for MYC3 from existing drug library (Figure 1). Subsequently, we conducted more refined assays *in vitro* as well as *in vivo*, and finally identified three efficient MYC3 inhibitor candidates. These inhibitors also showed similar inhibitory effects for MYC2/4, redundant homologues for MYC3, but not for other TFs such as EIN3, another master regulators for defense against pathogen infection in JA signaling. By using *in silico* docking study, we aimed to optimize the structure of one candidate. Our new endeavor should provide various useful tools for understanding plant signaling pathways in the future.

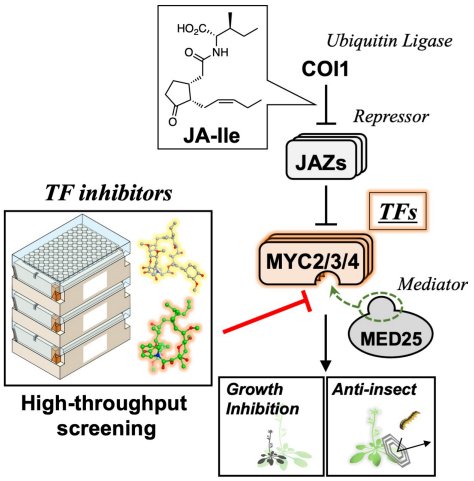


Figure 1. JA signaling pathway and the screening of MYC inhibitors.

1) Wasternack, C. and Hause, B., *Ann. Bot.* **111**, 1021 (2013). 2) Chini, A., *et al. Curr. Opin. Plant Biol.* **33**, 147–156 (2016). 3) Takaoka, Y., *et al. J. Biol. Chem.* **298**, 101504 (2022).

© The Chemical Society of Japan

植物ホルモン ジャスモン酸イソロイシンの代謝を担うトマト CYP94 酵素の同定

([1] 東北大理、[2] 東北大院生命、[3] 東北大院理)
○森川真以 [1]、齊藤里菜 [2]、武藤俊哉 [2]、齋藤爽香 [2]、加治拓哉 [3]、上田 実 [2,3]
Identification of the tomato CYP94 enzyme responsible for the catabolism of the plant hormone jasmonoyl-isoleucine. ([1]*Faculty of Science, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Life Science, Tohoku University,* [3]*Graduate School of Science, Tohoku University*)
○Mai Morikawa[1], Rina Saito[2], Toshiya Muto[2], Sayaka Saito[2], Takuya Kaji[3], Minoru Ueda[2,3]

The plant hormone (3*R*,7*S*)-jasmonoyl isoleucine (JA-Ile) is biosynthesized in response to attacks of enemies and induces defense responses. Since JA-Ile also causes growth inhibition, JA-Ile is oxidatively inactivated to 12-OH-JA-Ile and then to 12-COOH-JA-Ile by CYP94 enzymes. [1)-3)] However, the CYP94 enzymes have not been well characterized in plants other than *Arabidopsis thaliana*. We attempted to identify the CYP94 enzyme responsible for the oxidative catabolism of JA-Ile in tomato. We analyzed wound-induced genes expression and identified six candidate genes involved in JA-Ile catabolism. Next, we examined the activities of these CYP94 enzymes using the yeast heterologous expression system. As a result, we revealed that CYP94B18/B19 catabolize JA-Ile to 12-OH-JA-Ile and then to 12-COOH-JA-Ile.
Keywords : Tomato (Solanum lycopersicum), jasmonate, JA-Ile, catabolism, CYP94

植物ホルモン（3*R*,7*S*）-ジャスモン酸イソロイシン（JA-Ile）は、外敵からの攻撃に際して生合成され、防御応答を誘導する。JA-Ile は、生体内において CYP94 酵素によって 12-OH-JA-Ile 次いで 12-COOH-JA-Ile へと酸化的に不活性化される。[1)-3)] しかし、シロイヌナズナ以外の植物では、この酸化反応を触媒する CYP94 酵素の研究は余り進んでいない。我々はトマトにおいて JA-Ile の酸化的代謝を担う CYP94 酵素の同定を試みた。トマト葉に傷害を与えることで発現誘導された 6 つの *CYP94* ファミリー遺伝子を、JA-Ile 代謝に関わる候補遺伝子とした。これらの遺伝子の酵母異種発現系を構築し、*in vitro* での JA-Ile 酸化活性を評価した。その結果、CYP94B18/B19 が二段階の酸化反応を触媒し、JA-Ile を 12-OH-JA-Ile、さらには 12-COOH-JA-Ile へと酸化することを明らかにした。

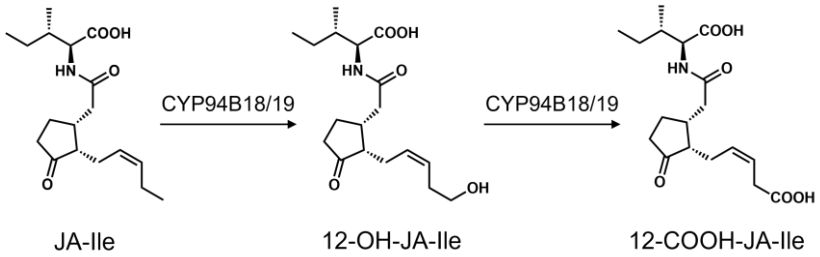


Figure 1. トマトにおける JA-Ile の代謝経路

1) Koo, A. J. *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*. **2011**, *108*, 9298. 2) Heitz, T. *et al. J. Biol. Chem.* **2012**, *287,* 6296. 3) Koo, A. J. *et al. J. Biol. Chem.* **2014**, *289,* 29728.

© The Chemical Society of Japan

イネのジャスモン酸受容体サブタイプ選択的な合成リガンドの開発

(東北大理[1]・東北大院理[2]・東北大院生命[3]・帝京大院理工[4]・東大院農生科[5])
○三井 麻里有[1]・奥村 太知[2]・北島 紬[3]・加治 拓哉[2]・林 謙吾[2]・稲垣 秀生[4]・宮本 皓司[4]・岡田 憲典[5]・上田 実[2,3]

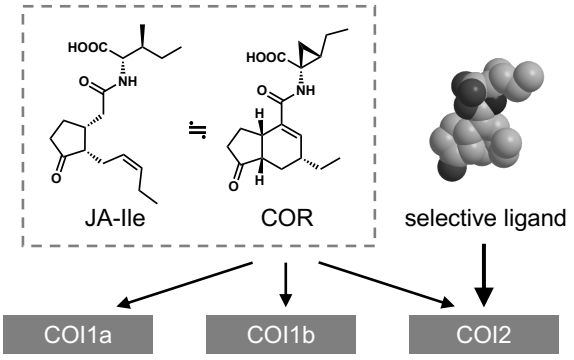
Development of rice jasmonate receptor subtype-selective synthetic ligands

([1]*Faculty of Science, Tohoku University*, [2]*Graduate School of Science, Tohoku University*, [3]*Graduate School of Life Sciences, Tohoku University*, [4]*Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University*, [5]*Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The Univ. of Tokyo*) ○Maria Mitsui,[1] Taichi Okumura,[2] Tsumugi Kitajima,[3] Takuya Kaji,[2] Kengo Hayashi,[2] Hideo Inagaki,[4] Koji Miyamoto,[4] Kazunori Okada,[5] Minoru Ueda[2,3]

The plant hormone jasmonoyl-L-isoleucine is perceived by COI-JAZ co-receptors and induces diverse biological responses. In the model monocot rice (*Oryza sativa*; *Os*), there are three *Os*COIs (*Os*COI1a/1b/2) and 15 *Os*JAZs, and their combination gives 45 *Os*COI-*Os*JAZ co-receptor subtypes. Three *Os*COIs regulate different responses[1)], so we expected subtype-selective synthetic ligands would be effective chemical tools. To develop such ligands, we have focused on the natural product coronatine (COR), a JA-Ile mimic. We have investigated the binding affinity of stereoisomers of COR to *Os*COI-*Os*JAZ subtypes[2)], and found that several stereoisomers selectively bind to *Os*COI2. Based on these structures, we synthesized analogs and successfully obtained a chemical tool with improved affinity to *Os*COI2-*Os*JAZ.
Keywords : plant hormone; jasmonate; coronatine; stereoisomer, rice

植物ホルモン ジャスモン酸イソロイシン（JA-Ile）は、COI-JAZ 共受容体に結合し多様な生物応答を誘導する。単子葉モデル植物イネ（*Oryza sativa*; *Os*）には、3 種の *Os*COI（*Os*COI1a/1b/2）と 15 種の *Os*JAZ から構成される 45 種の *Os*COI-*Os*JAZ 共受容体サブタイプが存在する。3 種の *Os*COI はそれぞれ異なる生物応答を制御することから [1)]、我々は特定の *Os*COI サブタイプに選択的に結合する合成リガンドが有効な化学ツールになると期待した。

リガンドの開発にあたり、JA-Ile のミミック天然物であるコロナチン（COR）に着目した。当研究室所有の COR 立体異性体ライブラリー[2)]を用いて、45 種の *Os*COI-*Os*JAZ 共受容体に対する親和性を網羅的に評価した結果、*Os*COI2 高選択的に結合する立体異性体を得た。さらに、その構造情報をもとに類縁体合成を展開し、*Os*COI2-*Os*JAZ との親和性が向上した化学ツールを得ることに成功した。



図：*Os*COI2 選択的リガンドの概念図

1) Miyamoto, K., Ueda, M., *et al.*, *Plant Cell Physiol.*, **2023**, *64*, 405-421.
2) Ueda, M. *et al.*, *Commun. Biol.*, **2023**, *6*, 320.

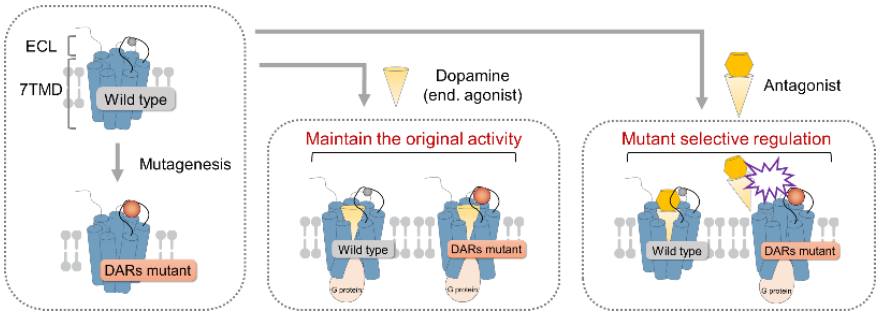
© The Chemical Society of Japan

細胞外ループの構造情報に基づくドーパミン受容体のケモジェネティック制御

（名大院工）○原 隆史・柏 俊太朗・堂浦 智裕・清中 茂樹
Chemogenetic regulation of dopamine receptors using structural information of the extracellular loops (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Ryuji Hara, Shuntaro Kashiwa, Tomohiro Doura, Shigeki Kiyonaka

Abnormalities in dopaminergic neurons are implicated in psychiatric disorders such as Parkinson's disease and schizophrenia. Thus, dopamine receptors are regarded as important drug targets, and their physiological functions are desirable to elucidate. Dopamine receptor antagonists are useful for elucidating the physiological functions of dopamine receptors. However, because of broad expression of dopamine receptors *in vivo*, it is hard to control dopamine receptors in a cell-type specific manner. To solve this problem, we worked to develop a chemogenetic method that can regulate dopamine D1 receptor (D1R), a class A GPCR, in a cell type-specific manner. The extracellular loops (ECLs) of D1R have little impact on binding of D1R to its endogenous ligand, dopamine, but are involved in binding to dopamine receptor antagonists. We introduced mutations in the ECLs of D1R and found a mutant with significantly higher 50% inhibitory concentration (IC_{50}) of dopamine receptor antagonists through cell-based screening. This result indicates that extracellular Loop-Engineered Chemogenetics (eLEC) is useful for controlling D1R in a cell-type specific manner.
Keywords : Chemogenetic regulation; Dopamine receptor; Extracellular loop; eLEC

ドーパミン作動性神経細胞の異常は、パーキンソン病や統合失調症などの中枢神経疾患に関与している。そのため、ドーパミン受容体は重要な創薬標的であり、その生理機能の解明が求められる。ドーパミン拮抗薬はドーパミン受容体の生理機能の解明に有用であるが、生体内のドーパミン受容体を広く阻害するため、ドーパミン受容体を細胞種選択的に制御することは困難である。この問題を解決するため、我々は class A GPCR の一つであるドーパミン D1 受容体（D1R）の細胞種選択的な制御を可能にする化学遺伝学的手法の開発に取り組んだ。D1R の細胞外ループ (ECL) は内在リガンドであるドーパミンとの結合への影響が小さい一方、ドーパミン拮抗薬との結合に関与している。D1R の ECL に変異を導入し、細胞応答に基づいたドーパミン拮抗薬に対するスクリーニングを実施した結果、ドーパミン拮抗薬の 50%阻害濃度（IC_{50}）が顕著に高濃度シフトした変異体を見出した。この結果は、細胞外ループ工学に基づくケモジェネティクス（extracellular Loop-Engineered Chemogenetics: eLEC）が D1R の細胞種選択的な制御に有用であることを示唆している。



© The Chemical Society of Japan

Loop-Swapping によるセロトニン 5-HT$_{2A}$ 受容体に対する臨床薬の親和性制御

（名大院工）○井上 始・堂浦 智裕・清中 茂樹

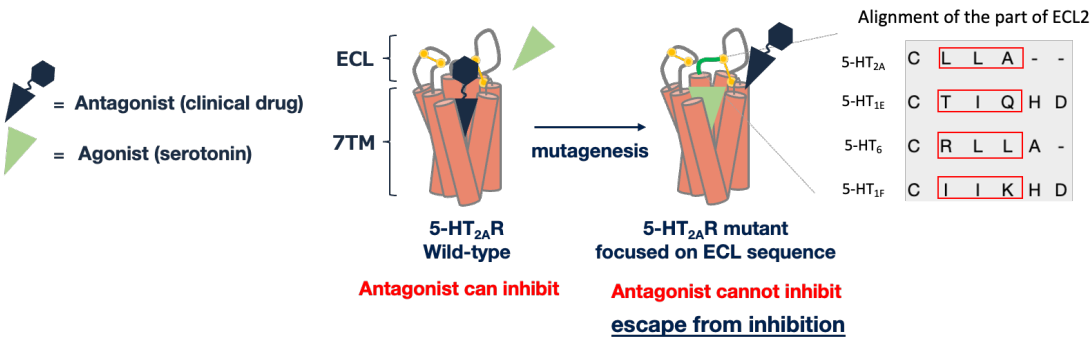
Affinity Control of Clinical Drugs for Serotonin 5-HT$_{2A}$ Receptor by the Loop-Swapping approach

(*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Hajime Inoue, Tomohiro Doura, Shigeki Kiyonaka

G protein-coupled receptors (GPCRs) are responsible for a variety of important physiological functions, and approximately one third of approved drugs target GPCRs. However, it is difficult to elucidate the functions of GPCRs expressed in specific cells using these drugs, because most GPCRs are widely expressed *in vivo*. To solve this problem, we have proposed extracellular-Loop Engineered Chemogenetics (eLEC). The eLEC is a chemogenetic method to control the affinity between GPCRs and synthetic ligands by introducing mutations in the extracellular loops (ECLs) away from the 7-transmembrane domain where endogenous ligand binds. Here, we applied eLEC to serotonin 5-HT$_{2A}$ receptor (5-HT$_{2A}$R), which is a target of many psychiatric drugs. We focused on the subtype-selectivity of clinical drugs targeting 5-HT$_{2A}$R, and prepared 5-HT$_{2A}$R mutants in which part of the ECLs of 5-HT$_{2A}$R is replaced that of other serotonin receptor subtypes. By introducing these mutations, we succeeded in shifting the IC$_{50}$ values of these drugs to approximately 200-fold higher concentration.

Keywords: Chemogenetics, GPCR, Serotonin 5-HT$_{2A}$ receptor, Clinical drug

G タンパク質共役型受容体（GPCR）は多岐にわたる重要な生理機能を担っており、承認薬の約 1/3 がこの種類の受容体を標的とする。しかし、GPCR の多くは生体内に広範に発現しているため、薬物を用いて特定細胞に発現している特定の GPCR の機能を解明することは困難である。この課題を解決するため、我々は extracellular-Loop Engineered Chemogenetics (eLEC)を提唱している。eLEC は、GPCR の活性化に重要だと考えられる 7 回膜貫通領域から離れた細胞外ループ（ECL）に変異を導入して GPCR と合成リガンドとの親和性を制御する化学遺伝学的手法である。今回我々は、統合失調症やうつ病をはじめとする多くの精神疾患の治療薬の標的となっているセロトニン 5-HT$_{2A}$ 受容体（5-HT$_{2A}$R）に eLEC を適用した。5-HT$_{2A}$R に対する臨床薬のサブタイプ選択性に着目し、5-HT$_{2A}$R の ECL の一部を他のセロトニン受容体サブタイプのものと入れ替えた変異体を作製した。この変異導入により 5-HT$_{2A}$R に対する臨床薬の 50%阻害濃度を約 200 倍高濃度シフトさせることに成功した。



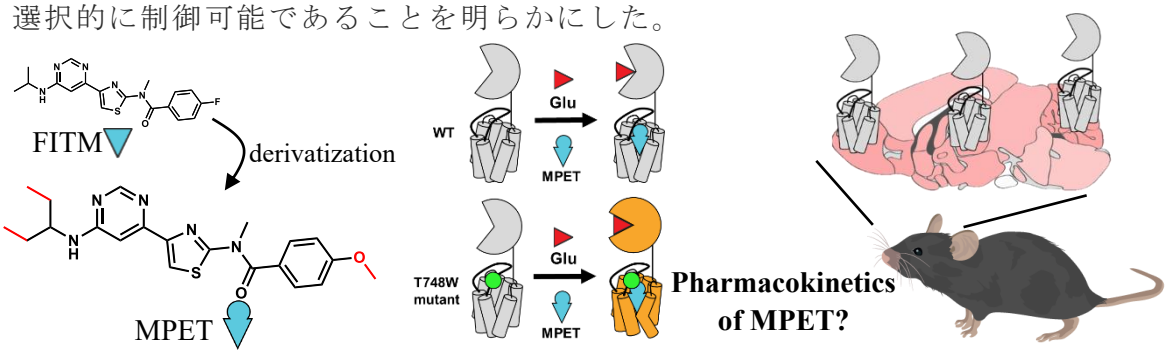
© The Chemical Society of Japan

代謝型グルタミン酸受容体 1 のケモジェネティック制御及び人工リガンドの in vivo 動態解析

(名大院工[1]・量子科学技術研究開発機構[2]) ○近藤 匠[1]・堂浦 智裕[1]・山崎 友照[2]・藤永 雅之[2]・張 明栄[2]・清中 茂樹[1]
Chemogenetic regulation of metabotropic glutamate receptor 1 and in vivo dynamics of the designer ligand ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*National Institutes for Quantum Science and Technology*) ○Takumi Kondo[1], Tomohiro Doura[1], Tomoteru Yamasaki[2], Masayuki Fujinaga[2], Ming-Rong Zhang[2], Shigeki Kiyonaka[1]

Metabolic glutamate receptor 1 (mGlu1) is a class C GPCR that is highly expressed in the cerebellum, thalamus and olfactory bulb, and is known to be involved in memory and learning. Since the physiological functions of mGlu1 differ among the expressing cell type, it is highly desired to control mGlu1 in a cell type-selective manner. By combining MPET derivatized from FITM, an allosteric inhibitor of mGlu1, and mGlu1 mutant (T748W) which is introduced a tryptophan (W) near the FITM binding site of mGlu1, we established the basis for a cell type-selective mGlu1 regulation method. For its in vivo applications, we analyzed the pharmacokinetics of MPET by positron emission tomography (PET). As a result, we found that MPET has characteristics suitable for in vivo applications, including penetrating the blood-brain barrier (BBB). Based on these findings, we conducted behavioral experiments using mice, and demonstrated that the developed method allows to control mGlu1 in a cell type-selective manner in vivo.
Keywords : mGlu1; Chemogenetics; pharmacokinetics

代謝型グルタミン酸受容体 1 (mGlu1)は class C GPCR の一種で、小脳や視床、嗅球に多く発現し、記憶や学習に関与することが知られている。しかし、mGlu1 の生理機能は発現細胞種ごとに異なっているため、細胞種選択的な制御法が求められている。我々は mGlu1 のアロステリック阻害剤である FITM を誘導体化した MPET と、mGlu1 の FITM 結合位置付近にトリプトファン(W)を変異導入した T748W 変異体を組み合わせることで細胞種選択的な mGlu1 制御系の基盤を構築した。その in vivo 適用に向けて、MPET の in vivo での薬物動態を PET(陽電子断層撮影法)により解析した。その結果 MPET には中枢移行性があることなど、in vivo に適した性質を持つことが分かった。これらの知見に基づいて、マウスを用いた行動実験を行い、開発した手法で mGlu1 を細胞種選択的に制御可能であることを明らかにした。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:20 H931(9号館 [3階] 931)

[H931-1am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：松尾 和哉、天池 一真

日本語
9:00 ~ 9:10
[H931-1am-01]
光照射により構造にねじれを生じる分子を活用する帯電分子の細胞内送達
○森 優一郎[1]、Wenting Huo[1]、三木 康嗣[1]、Huiying Mu[1]、大江 浩一[1] (1. 京都大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H931-1am-02]
ペリレン誘導体による哺乳類細胞へのタンパク質輸送
○清水 大輔[1]、天池 一真[2]、伊丹 健一郎[2,3] (1. 名古屋大学　理学部、2. 名古屋大学　理学研究科、3. トランスフォーマティブ生命分子研究所)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H931-1am-03]
5-FU 担持型ナノ炭素 DDS 製剤の開発および抗がん活性
○古川 杏珠[1]、掘 優香[1]、豊田 昌宏[2]、北岡 賢[3]、信岡 かおる[2] (1. 大分大学大学院工学研究科、2. 大分大学理工学部、3. 近畿大学工学部)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H931-1am-04]
シクロデキストリン修飾PAMAMデンドリマーの合成とその脳内移行に関する検討
○田中 美帆子[1]、中上 敦貴[1]、立川 桃菜[1]、有馬 英俊[2]、北岸 宏亮[1] (1. 同志社大学、2. 第一薬科大学)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H931-1am-05]
細胞膜透過を志向した臭素化ドデカボレートの新規修飾化法開発
○山本 哲士[1]、木村 睦[1,2]、北沢 裕[2] (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H931-1am-06]
ホウ素クラスターアニオンによる蛍光性核酸色素の膜透過性変化
○牧田 佳真[1]、平井 悠哉[1]、藤原 眞一[1] (1. 大阪歯科大学)

10:00 ~ 10:10
休憩

日本語
10:10 ~ 10:20
[H931-1am-07]
低酸素細胞で駆動する新規BNCT用薬剤：ニトロイミダゾール修飾BPAの合成と評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○小笹 達也[1]、水谷 美優[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
10:20 ~ 10:30
[H931-1am-08]
細胞内チオール種を超硫黄化する試薬の開発
○岡井 翔輝[1]、松尾 和哉[1]、和久 友則[1]、小堀 哲生[1] (1. 京都工芸繊維大学)

日本語
10:30 ~ 10:40
[H931-1am-09]
アクロレインを用いた標的タンパク質分解による選択的がん治療法の開発
○長谷川 佳奈[1]、プラディプタ アンバラ[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H931-1am-10]
がん代謝物アクロレインを原料とした生体内金属触媒反応の検討
○奥村 昂也[1]、プラディプタ アンバラ[1]、張 宗哲[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語
10:50 ~ 11:00
[H931-1am-11]
患者腫瘍移植モデルにおけるがん代謝産物との[3+2]付加環化反応とがん治療研究
○髙橋 ゆりあ[1]、寺島 一輝[1]、プラディプタ アンバラ[1]、田中 克典[1,2] (1. 東京工業大学・物質理工学院・応用化学系、2. 理化学研究所・開拓研究本部・田中生体機能合成化学研究室)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H931-1am-12]
細胞膜インナーリーフレットに特異的に局在する合成モチーフの開発
○王 笑桐[1]、澤田 隼佑[1]、吉川 優[1]、飯島 共女[1]、筒井 啓太[1]、築地 真也[1] (1. 名工大院工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H931-1am-13]
タンパク質局在移行誘導ツールを利用した上皮成長因子受容体（EGFR）活性化システムの開発
○大平 修也[1]、田原 海[2]、吉川 優[2]、築地 真也[2] (1. 名工大工、2. 名工大院工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

光照射により構造にねじれを生じる分子を活用する帯電分子の細胞内送達

(京大院工)○森優一郎・HUO WENTING・三木康嗣・MU HUIYING・大江浩一

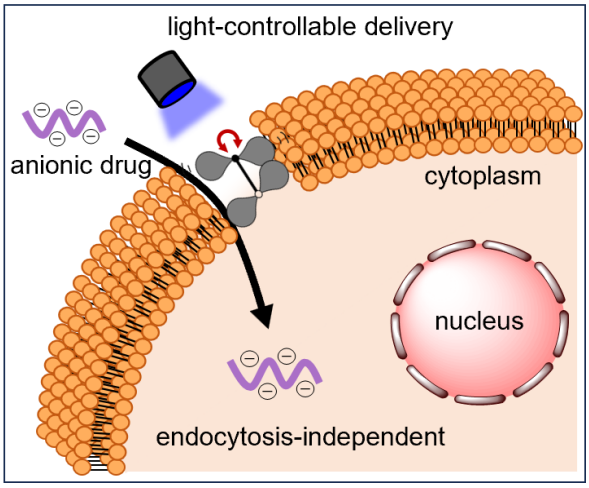
Light-Triggered Twistable Agents for Intracellular Delivery of Charged Molecules

(*Graduate School of Engineering. Kyoto University*) ○Yuichiro MORI, Wenting HUO, Koji MIKI, Huiying MU, Kouichi OHE

The delivery of negatively charged drugs like small interfering RNAs (siRNA) across cytoplasmic membrane are extremely difficult due to their size and hydrophilicity, and the electrostatic repulsion with cell membrane. Nevertheless, in the treatment of cancer, neurodegenerative diseases, and some rare diseases, such cell impermeable drugs have great potential. The increased cell uptake of negatively charged drugs is expected to dramatically promote the development of medicine and pharmacy. We developed a series of light-triggered twistable tetraphenylethene (TPE) derivatives which possess ionizable amino groups and hydrophobic alkyl chains to facilitate the intracellular delivery of charged molecules through disturbance of cell membrane. We investigated a role of the amino group and the length of hydrophobic alkyl chains in the attachment to the cell membrane.

Keywords : tetraphenylethene; cell membrane; light irradiation; drug delivery

siRNA のような負に帯電した薬剤は、がんや神経変性疾患の治療において大きな期待が寄せられているが、分子の大きさや親水性、負に帯電した細胞膜との静電反発などが原因で細胞内に送達することが極めて困難である。負に帯電した分子を細胞内に効率よく送達できれば医学や薬学の進歩につながると考えられる。当研究室では励起状態においてねじれた構造をとるテトラフェニルエチレン(TPE)に水溶液中で正に帯電するアミノ基と疎水性長鎖アルキル基を導入した TPE 誘導体(**TPE-C8-N**)を開発し、この **TPE-C8-N** が光照射下細胞膜を攪乱することで負に帯電した分子を細胞内へ送達できることを見出した。アミノ基の有無やアルキル鎖の長さの違いが送達効率に及ぼす影響を報告する予定である。



© The Chemical Society of Japan

ペリレン誘導体による哺乳類細胞へのタンパク質輸送

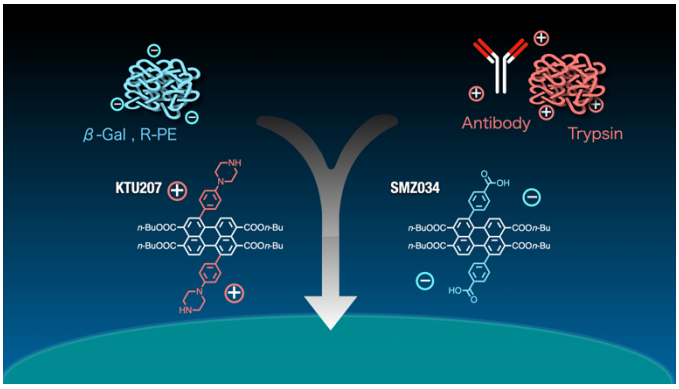
（名大理[1]・名大院理[2]・名大 WPI-ITbM[3]）○清水大輔[1]・天池一真[2]・伊丹健一郎[2,3]
Protein Delivery by Perylene derivatives into Mammalian cells ([1]*School of Science, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [3]*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○ Daisuke Shimizu[1], Kazuma Amaike[2], Kenichiro Itami[2,3]

Proteins have attracted much attention in recent years as pharmaceuticals and genome editing tools. However, due to their large size and complex surface charge, it is difficult to introduce them into cells. Delivery methods using cell-penetrating peptides[1], lipid nanoparticles[2], and polymers[3] have been reported, but there are still issues about safety and low delivery efficiency. Therefore, there is a need for the development of completely new delivery carriers.

In this study, we discovered perylene derivatives for protein delivery into mammalian cells. In this method, either cationic or anionic perylene derivatives according to the isoelectric point of a protein of interest were employed. The delivered proteins maintained their function, indicating that this method does not impair the biological activity of the protein of interest.
Keywords : Protein delivery; Molecular nanocarbon; Isoelectric point; Endocytosis; Antibody

近年、医薬品やゲノム編集ツールとしてタンパク質が注目を集めているが、その大きさや表面電荷の複雑さによって細胞内への導入が困難であることが問題になっている。これまでに膜透過ペプチド[1]や脂質ナノ粒子[2]、ポリマー[3]などを担体とした輸送方法が報告されているが、安全性や低い輸送効率が課題として挙げられる。そのため全く新しい輸送担体の開発が求められている。

今回、我々は哺乳類細胞へのタンパク質輸送における新たな担体分子としてペリレン誘導体を見出した。タンパク質の等電点に合わせてカチオン性またはアニオン性のペリレン誘導体を使い分けることでタンパク質輸送が可能である。また輸送されたタンパク質は細胞質内で細胞死誘導などの本来の機能を示したことから、この輸送方法はタンパク質本来の生物活性を損なわないものであることがわかった。



1) M. Akishiba *et al. Nat. Chem.* **2017,** *9*, 751–761. 2) J. A. Zuris *et al*. *Nat. Biotechnol.* **2015,** *33,* 73–80. 3) Y. Y. Cheng, *Acta Polym. Sin.* **2017,** *8*, 1234–1245.

© The Chemical Society of Japan

5-FU 担持型ナノ炭素 DDS 製剤の開発および抗がん活性

(大分大院工 [1]・大分大理工 [2]・近畿大 [3])○古川杏珠 [1]・堀優香 [1]・豊田昌宏 [2]・北岡賢 [3]・信岡かおる [2]

Designing Nano-Carbon DDS Loaded with 5-Fluorouracil ([1]Graduated School of Engineering, Oita University, [2]Faculty of Sience and Technology, Oita University, [3]Faculty of Engineering, Kindai University)○Anju Furukawa[1], Yuka Hori[1], Masahiro Toyoda[1], Satoshi Kitaoka[2], Kaoru Nobuoka[1]

We have studied the application of carbon materials to drug delivery system (DDS),especially the DDS for anti-cancer drugs. The nano-sized carbon with cisplatin derivatives specifically accumulated in the tumor cells via the EPR effect and exhibited anti-cancer activity. Then we investigated the incorporation of 5-FU into the nano carbons. The nano carbons conjugated with 5-FU via amide bonds showed low cytotoxicity against Hela cells. In the present study, we investigated the loading of 5-FU to nano carbon materials via ester bonds and disulfide bond for effective release of the drug.
Keywords：Drug Delivery System; Nano Carbon Materials

我々のグループでは DDS キャリアとしてのナノ炭素材料の応用に取り組んでおり、これまでに抗がん剤であるシスプラチンを搭載した DDS 製剤を報告した。続いてシスプラチンと並用して用いられる 5-FU の DDS 製剤化を試みたが、接合部構造にアミド結合を用いたため十分な抗がん活性を得られなかった。そこで本研究ではエステル結合(DDS1, Fig.1(a))や、生体中のグルタチオンにより切断されるジスルフィド結合(DDS2, Fig.1(b))を用いた DDS 製剤を合成した。DDS2 は、低濃度でも GSH を等量以上添加することで抗がん活性が確認でき、グルタチオン添加によるジスルフィド結合の切断効率の向上を確認した。発表では DDS1 についても合わせて報告する。

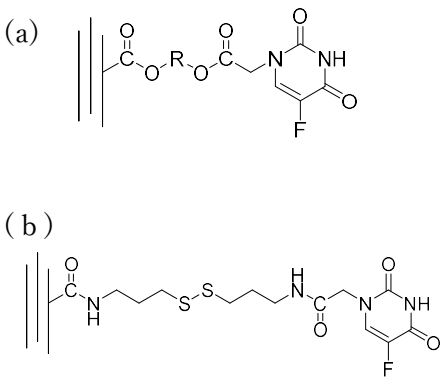


Fig.1 DDS1(a) and DDS2(b).

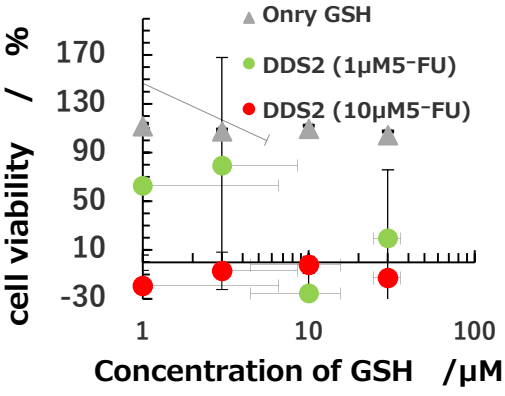


Fig. 2 Dependence of GSH Concentration on the Cytotoxic effect of Hela cells. (Assay Conditions: 72 h, 37℃, 5% CO_2)

© The Chemical Society of Japan

シクロデキストリン修飾 PAMAM デンドリマーの合成とその脳内移行に関する検討

（同志社大理工[1]・第一薬科大[2]）○田中美帆子[1]・中上敦貴[1]・立川桃菜[1]・有馬英俊[2]・北岸宏亮[1]

Synthesis of cyclodextrin modified PAMAM dendrimer and its transfer into the brain

([1]Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University, [2]Daiich University of Pharmacy) ○Mihoko Tanaka[1], Atsuki Nakagami[1], Momona Tatsugawa[1], Hidetoshi Arima[2], Hiroaki Kitagishi[1]

The number of patients with Alzheimer's disease and other neurodegenerative diseases is increasing worldwide due to lifestyle changes and aging populations. However, there is currently no permanent cure in the biomedical field, and research for the development of therapeutic agents is being conducted worldwide. One of the reasons for the difficulty in treatment is the presence of the blood-brain barrier (BBB). Our brain is equipped with a mechanism that controls the penetration of substances called the BBB, which makes drug delivery to the brain very difficult. While all substances are known to be difficult to penetrate, PAMAM dendrimers have been found to be permeable to the BBB due to their unique structure. In addition, the glucose transporter (GLUT1) expressed in brain endothelial cells has been shown to take up sugar into the brain, and among them, lactose-modified nanocarriers were found to have a high delivery rate into the brain. Therefore, we synthesized a novel drug delivery carrier (3G den-CD-Lac-FITC) by modifying 3GPAMAM dendrimer with β-cyclodextrin, lactose and FITC. Furthermore, animal experiments were conducted to study the delivery of the carriers in the brain.

Keywords : cyclodextrin, dendrimer, blood brain barrier, drug delivery, drug delivery carrier

アルツハイマー型認知症をはじめとする神経変性疾患は、生活習慣の変化や高齢化に伴い、世界的に患者数が増加している。しかし、現在のところ生物医学の分野で恒久的な治療法は存在しておらず、治療薬開発に向けた研究が世界中で行われている。

治療が困難な原因として、血液脳関門（BBB）の存在が挙げられる。我々の脳には BBB と呼ばれる物質の透過を制御する仕組みが備わっており、これにより脳への薬剤送達は非常に困難である。あらゆる物質が透過困難であることが知られる中、PAMAM デンドリマーはその特異的な構造により BBB 透過性が認められてきた[1]。また、脳内皮細胞に発現されるグルコーストランスポーター（GLUT1）は糖を脳内に取り込むことが分かっており、中でもラクトース修飾ナノキャリアは脳への高い送達率をもつことが明らかとなった[2]。そこで、本研究では 3G PAMAM デンドリマーに薬物送達分子としての機能を有する β シクロデキストリン、ラクトース、そして蛍光物質 FITC を修飾させた新規のドラッグデリバリーキャリア 3G den-CD-Lac-FITC(Figure1)を合成し、さらに動物実験によりキャリアの脳内送達についての検討を行った。

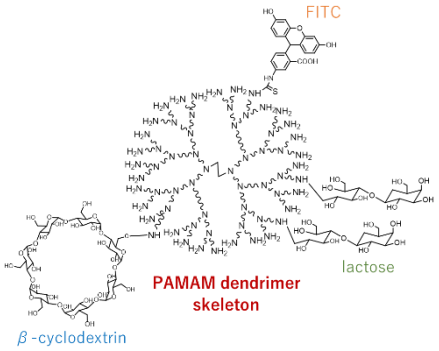


Fig. 1. Structure of 3G den-CD-Lac-FITC.

1) V. Leiro, S. D. Santos, A. P. Pêgo, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1700313.
2) R, Yokoyama, T, Taharabaru et al., *J Control Release.,* **2020**, *328*, 722.

© The Chemical Society of Japan

細胞膜透過を志向した臭素化ドデカボレートの新規修飾化法開発

(信大繊維[1]・信大 RISM[2]) ○山本 哲士[1]・木村 睦[1,2]・北沢 裕[2]

Development of New Molecular Design Based on Brominated Dodecaborate Anion Towards the New Membrane Transport Carrier

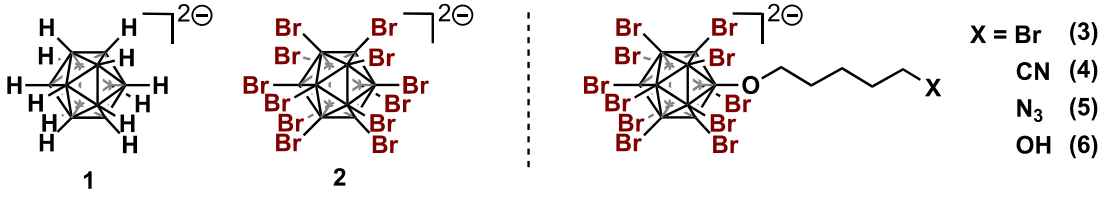
([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials*) ○Satoshi Yamamoto,[1] Mutsumi Kimura,[1,2] Yu Kitazawa[2]

Polyhedral *closo*-dodecaborates $B_{12}X_{12}^{2-}$ have attracted attention because of their chaotropic nature in the field of membrane transport carriers. To extend the utility of this new transport mechanism, versatile derivatization of globular boron clusters is important; however, it has thus far generally been limited to simple halogenation. In this work, we developed a new molecular design based on the linkage approach, which achieves the control of solubility and affinity to biological molecules.

Keywords: Dodecaborate, Membrane transport, Chaotropic

ドデカボレート ($B_{12}H_{12}^{2-}$ **1**) は負電荷を 2 個有するアニオン性ホウ素クラスター分子である(1)。近年ハロゲン化ドデカボレート (臭素化体 **2**) がカオトロピック性を発現し、新規細胞膜透過法に応用できることが報告されている (2)。しかし、現状ではすべての頂点がハロゲン化された単純な分子設計での検討に限られており、透過させることができるカーゴ (細胞膜透過させたい分子) も低分子に限定されている。「カオトロピック性膜透過法」の一般性を拡張する上で重要になるのが、ハロゲン化ドデカボレートに対して置換基を付与することによる機能化である。本研究では、臭素化ドデカボレートに着目し、アルキル鎖を介して種々の官能基を導入したリンカー型分子を開発したので報告する。

まず、前駆体となる水酸化体 ($B_{12}Br_{11}OH^{2-}$) の新規合成法を開発し、既存の方法と比較して選択的かつ高収率を達成した(3)。種々検討の結果、塩基存在下、$B_{12}H_{11}OH^{2-}$ に対してアルキルブロミドを反応させることで、末端に臭素を有するリンカー体 (**3**) を合成できることを見出した。さらに、**3** と種々の求核剤を作用させることで末端にシアノ基 (**4**) 、アジド (**5**)、水酸基 (**6**)、など様々な官能基の導入が可能であった。さらに、水に対して高い溶解性を示す水酸化体 **6** に着目して、細胞膜透過性能や細胞毒性を評価したので、併せて報告する。



1 **2**

(1) Spokoyny, A. M. *et al. Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2333–2350.
(2) Nau, W. M. *et al. Nature* **2022**, *603*, 637–642.
(3) Nau, W. M. *et al. Org. Lett.* **2022**, *24*, 9184–9188.

© The Chemical Society of Japan

ホウ素クラスターアニオンによる蛍光性核酸色素の膜透過性変化

(大阪歯科大学) ○牧田 佳真・平井 悠哉・藤原 眞一

Membrane Permeability Changes of Fluorescent DNA-Staining Dyes by Boron Cluster Anions

(*Osaka Dental University*) ○Yoshimasa Makita, Yuya Hirai, Shin-ichi Fujiwara

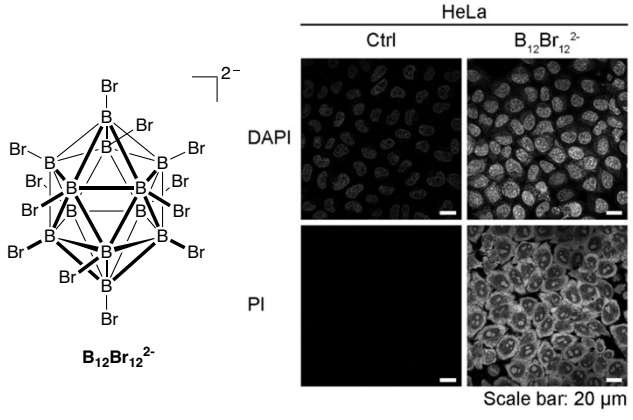
Dodecaborate clusters ($B_{12}X_{12}^{2-}$), one of boron clusters, form stable icosahedral dianions, and are widely used in pharmaceuticals and functional materials. Recently, it was reported that $B_{12}Br_{12}^{2-}$ exhibits strong chaotropic properties and has a new function of penetrating cell membranes when mixed with membrane-impermeable small molecules[1].

We focused on fluorescent nucleic acid dyes to examine the effect of $B_{12}Br_{12}^{2-}$ on the membrane permeability of cationic small molecules. 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) and Propidium iodide (PI) are generally used for nuclear staining of dead cells because they have difficulty penetrating the cell membranes of living cells. It was found that when $B_{12}Br_{12}^{2-}$ is mixed with DAPI or PI at the time of addition, it penetrates the cell membrane of living cells[2]. On the other hand, it was found that the fluorescence of the membrane-permeable fluorescent dye Acridine orange is extinguished when mixed with $B_{12}Br_{12}^{2-}$.

Keywords: Boron Cluster Anions; Membrane Permeability; Fluorescent Dyes

ホウ素クラスターの一つドデカボレートクラスター（$B_{12}X_{12}^{2-}$）は、安定な正二十面体構造のジアニオンを形成することから、医薬品や機能材料に広く利用されている。ごく最近、$B_{12}Br_{12}^{2-}$が強いカオトロピック性を示し、膜不透過な小分子と混合することで細胞膜を透過する新たな機能が報告された[1]。

我々は $B_{12}Br_{12}^{2-}$がカチオン性の小分子の膜透過性に与える影響を検討するために、蛍光性核酸色素に着目した。4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI)やPropidium iodide (PI)は生細胞の細胞膜を透過しにくいことから、一般に死細胞の核染色に用いられている。$B_{12}Br_{12}^{2-}$を DAPI や PI の添加時に混合すると、生細胞の細胞膜を透過することが明らかとなった[2]。一方、膜透過性の蛍光色素Acridine orangeは$B_{12}Br_{12}^{2-}$を混合すると、蛍光が消光することが明らかとなった。



1) A. Barba-Bon, G. Salluce, I. Lostalé-Seijo, K.I. Assaf, A. Hennig, J. Montenegro, W.M. Nau. *Nature* **2022**, *603*, 637.
2) Y. Hirai, Y. Makita, J. Asaoka, Y. Aoyagi, A. Nomoto, H. Okamura, S. Fujiwara. *ACS Omega* **2023**, *8*, 35321.

© The Chemical Society of Japan

低酸素細胞で駆動する新規 BNCT 用薬剤：ニトロイミダゾール修飾 BPA の合成と評価

（青学大理工 [1]）○小笹 達也 [1]・水谷 美優 [1]・西原 達哉 [1]・田邉 一仁 [1]

Novel BNCT agents driven by hypoxic cells: preparation and evaluation of BPA derivatives with nitroimidazole unit ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Tatsuya Ozasa,[1] Miu Mizutani,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

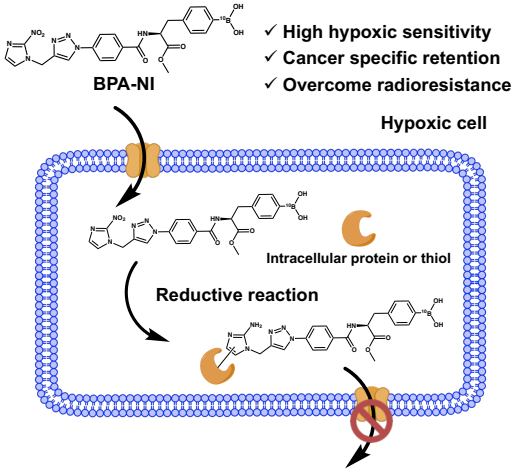
Hypoxic cells are formed in solid tumor and are known to cause cancer malignancy and radioresistance. BNCT is the fifth cancer therapy that utilizes nuclear reactions between boron atoms and thermal neutrons. However, drugs for BNCT that target hypoxic cells have not yet been developed. In this study, we coupled the nitroimidazole (NI) group, which has the property of accumulating in hypoxic cells, and BPA, a drug for BNCT by click reaction. The synthesized compound, BPA-NI showed high cytotoxicity activity in hypoxic cells upon thermal neutron irradiation.

Keywords : Hypoxic Cell; Click Chemistry; Boron Neutron Capture Therapy (BNCT)

ホウ素中性子補足療法（BNCT）は、ホウ素原子と熱中性子との間で起こる核反応を利用するがん治療法であり、患者へのダメージの少ない治療法として注目が集まっている。現行の BNCT では、ボロノフェニルアラニン（BPA）等の薬剤を用いて、治療を行うが、既存薬剤のがん細胞に対する滞留性の低さが指摘されており、その解決は喫緊の課題である。そこで本研究では、がんで形成される低酸素細胞に着目し、低酸素細胞に集積する性質を持つニトロイミダゾール（NI）基を BPA に導入して、低酸素細胞に蓄積特性をもつ BNCT 薬剤を創出することを目指した。NI 基は低酸素細胞内で選択的に還元された後、細胞内タンパク質と結合することで低酸素細胞に蓄積する。これまでに様々な低酸素集積分子に導入されている機能性官能基である。

NI 基の BPA への導入には Huisgen 反応を活用した。BPA のアミノ基にベンジルアジド基を導入した後、アセチレン基を導入した NI 基と銅触媒存在下で縮合した。得られた BPA-NI は NMR および MS スペクトルを用いて同定した。

次に、BPA-NI を用いた中性子照射による殺細胞効果の評価を行った。BPA-NI をヒト扁平上皮がん細胞 SAS に投与し、各酸素濃度（有酸素: O_2 21%、低酸素: O_2 0.3%）で培養した。続いて、熱中性子線を照射したところ、低酸素細胞では高い殺細胞効果を示した一方、有酸素細胞では、その効果は限定的であった。この結果は、BPA-NI が低酸素細胞に選択的に蓄積し、中性子線の照射下で毒性を発現したことを示している。



© The Chemical Society of Japan

細胞内チオールを光ケージド超硫黄化する試薬の開発

（京工繊大 [1]）○岡井 翔輝 [1]・松尾 和哉 [1]・和久 友則 [1]・小堀 哲生 [1]
Development of Photocaged Persulfidation Reagents ([1]*Kyoto Institute of Technology*) ○Shoki Okai,[1] Kazuya Matsuo,[1] Tomonori Waku,[1] Akio Kobori[1]

Recent progress in bioanalysis technology has revealed that supersulfide species (R-S_n-H) with sulfur catenation have a significant role in sulfur respiration. They are also key regulators in redox environments and antioxidant activity *in vivo*, since supersulfide species work as not only nucleophiles but also electrophiles. However, few chemical tools have been reported to analyze and regulate supersulfide species in cells due to their intrinsic instability.

Here, we report our photocontrollable tool "**Al-caged-Py**" for the persulfidation of thiols based on photocaged and bioconjugation chemistry. Using **Al-caged-Py**, reduced glutathione (GSH) and thiol groups on in-cell proteins were efficiently converted into photocaged persulfide molecules, which released persulfides by irradiation of 405 nm of light.
Keywords : thiols; supersulfidation; photocaged chemistry; bioconjugation chemistry;

近年の生体解析技術の向上に伴い、生体内における硫黄の新たな性質として、硫黄原子（S）がカテネーションした超硫黄種（R-S_n-H）[1,2] の存在が明らかとなってきた。超硫黄種は、求核剤としても求電子剤としても機能することで、生体内のレドックス環境や抗酸化機能に関与しており、ミトコンドリアにおける「硫黄呼吸」の存在も指摘される。しかしながら、超硫黄種が化学的に不安定であるため、その機能を解析・制御するツールが極めて不足しているのが現状である。そこで、本研究では、この課題に対し、細胞内のチオール種を光ケージド型超硫黄化することで、光刺激によって超硫黄種の発生を自在に制御できる分子ツール **Al-caged-Py** (図 1) の開発を目指した。

Al-caged-Py は、還元型グルタチオン（GSH）と効率よく反応し、405 nm の光照射によって、超硫黄型グルタチオン（GSSH）が発生することを確認した。さらに、細胞内チオール種の網羅的超硫黄化法へと展開した結果、複数種のタンパク質のチオール基で超硫黄化されることが確認できた。また、HeLa 細胞に対し、過酸化水素由来の酸化ストレスを与えると細胞死が起こるが、**Al-caged-Py** による超硫黄化によって、酸化ストレスを消去し、細胞死を抑制できることが示唆された。

本発表では、**Al-caged-Py** およびその応用の詳細に関して報告し、議論する。

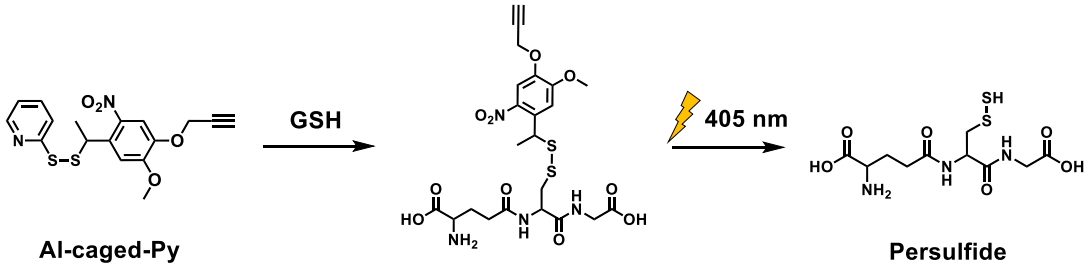


図 1. Al-caged-Py と還元型グルタチオン（GSH）との反応スキーム

References. 1. T. Akaike *et al. Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1177. 2. T. Akaike *et al. Antioxid. Redox Signal.* **2022**, *36*, 327–336.

© The Chemical Society of Japan

アクロレインを用いた標的タンパク質分解による選択的がん治療法の開発

（東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]）○長谷川 佳奈[1]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

Targeted Protein Degradation in cancer using Acrolein ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○ Kana Hasegawa,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

In a previous study conducted in our laboratory, it was discovered that cancer cells produced a high level of acrolein, while healthy cells only gave a negligible amount of acrolein. Additionally, it was found that by introducing phenyl azide to cancer cells, the reaction with endogenous acrolein produced a diazo compound derivative. This diazo derivative immediately formed a covalent bond with intracellular molecules within the cancer cells. The objective of this study is to selectively induce cancer cell death while preserving healthy cells viability. This could be achieved by using chimeric compounds that contain degradation tags. Synthesis and cell evaluation of the chimeric compounds will be reported in the symposium.

Keywords: Proteolysis; Cancer; Acrolein; [3+2] Cycloaddition; Aryl azide

タンパク質分解経路を標的とする新治療薬「タンパク質分解誘導薬」が注目されている。これらの薬剤は従来の低分子薬が対象とする活性部位に依存せず、広範なタンパク質を標的にできるため、創薬における新たな可能性を秘めている。しかし、標的細胞に選択的に作用しない場合、正常細胞に対する副作用が生じるリスクが存在する。当研究室では、がん細胞におけるアクロレインの過剰発生と、これとフェニルアジドとの 1,3-双極子環化反応によりがん細胞内に滞留する技術を開発した。本研究では、この現象を応用してアクロレインに反応する新規キメラ化合物を開発し、オートファジー・リソソーム系を介してがん細胞内でのタンパク質分解を誘導することを試みたので、これらの成果について報告する。

1) T. Tanei, A. R. Pradipta, K. Morimoto, M. Fujii, M. Arata, A. Ito, M. Yoshida, E. Saigitbatalova, A. Kurbangalieva, J.-I. Ikeda, E. Morii, S. Noguchi and K. Tanaka, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801479.
2) A. R. Pradipta, M. Taichi, I. Nakase, E. Saigitbatalova, A. Kurbangalieva, S. Kitazume, N. Taniguchi and K. Tanaka, *ACS Sens.* **2016**, *1*, 623-632.

© The Chemical Society of Japan

がん代謝物アクロレインを原料とした生体内金属触媒反応の検討

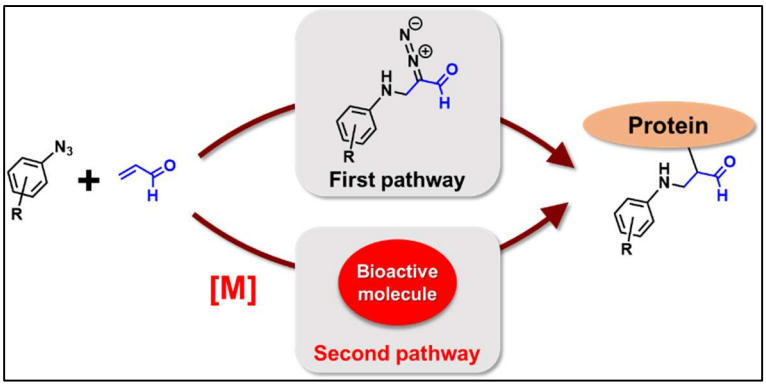
(東工大物質理工[1]・理研 開拓研究本部 田中生体研[2]) ○奥村 昂也[1]・張 宗哲[1]・プラディプタ アンバラ[1]・田中 克典[1,2]

Investigation of metal-catalyzed reactions in vivo using cancer metabolites ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Koya Okumura,[1] Tsung-Che Chang,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

Cancer cells have been found to overexpress acrolein, which can react with an azide compound to form a diazo compound.[1)] Confirmation of the binding of the diazo compound to the protein has been done using a fluorescence-labeled azide compound.[2,3)] The current study aims to synthesize bioactive molecules from these diazo compounds using a bioorthogonal metal catalyst and evaluate their reactivity with proteins.

Keywords: Cancer therapy; Acrolein; Diazo compound; Bioactive compound; In vivo synthesis

我々は以前、がん細胞で特異的にアクロレインが発現していることを発見し、アジド化合物とこのアクロレインを反応させることでジアゾ化合物を合成することに成功している[1)]。また、蛍光色素の結合したアジド化合物を用いることで、このジアゾ化合物がタンパク質との結合に関与していることを明らかにした[2,3)]。そこで、このジアゾ化合物から生体寛容性金属触媒を用いて生理活性分子を合成する研究を行うとともに、その生理活性分子のタンパク質に対する反応性について評価したので、これらの成果について報告する。



1) A. R. Pradipta, M. Taichi, I. Nakase, E. Saigitbatalova, A. Kurbangalieva, S. Kitazume, N. Taniguchi, K. Tanaka, *ACS Sens.* **2016**, *1*, 623.
2) T. Tanei, A. R. Pradipta, K. Morimoto, M. Fujii, M. Arata, A. Ito, M. Yoshida, E. Saigitbatalova, A. Kurbangalieva, J. Ikeda, E. Morii, S. Noguchi, K. Tanaka, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801479.
3) A. R. Pradipta, H. Michiba, A. Kubo, M. Fujii, T. Tanei, K. Morimoto, K. Shimazu, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 421.

© The Chemical Society of Japan

患者腫瘍移植モデルにおけるがん代謝産物との[3+2]付加環化反応とがん治療研究

（東工大物質理工 [1]・理研 開拓研究本部 田中生体研 [2]）○髙橋 ゆりあ [1]・寺島 一輝 [1]・プラディプタ アンバラ [1]・田中 克典 [1,2]

Cancer Treatment through [3+2] Cycloaddition Reaction with Patient-Derived Cancer Metabolites in Mouse Models ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory, Cluster for Pioneering Research, RIKEN*) ○Yuria Takahashi,[1] Kazuki Terashima,[1] Ambara R. Pradipta,[1] Katsunori Tanaka[1,2]

Previously, we reported that acrolein is highly generated in cancer cells and phenyl azide reacts specifically with acrolein.[1)] Based on this reaction, we have developed a method for selectively releasing drug compounds in cancer tissue.[2)] In this study, we evaluated this prodrug's efficiency in patient-derived xenograft models. Also, we prepared the prodrug applicable to a broader range of drugs. The details will be discussed at the symposium.

Keywords : Cancer therapy; Prodrug; Acrolein; [3+2] Cycloaddition; In vivo synthesis

我々はこれまでに、がんの種類を問わずにアクロレインが特異的に発現していることを明らかにした[1)]。さらに、このアクロレインがフェニルアジドと選択的に反応することを見出した。このアジド-アクロレインの[3+2]環化反応を利用してアミノ基が脱保護される機構を開発し、がん細胞を選択的に標的とするプロドラッグの合成に成功した[2)]。本研究では、従来から広く用いられているがん細胞株を移植したマウスモデル（図 1 上部）ではなく、ヒト患者由来のがんを移植した PDX モデル（図 1 下部）を用いてプロドラッグの活性評価を行った。加えて、より広範な抗がん剤のプロドラッグ化を目指し、水酸基が脱保護される化合物に関する新たな検討を行ったので、これらの経緯について報告する（図 2）。

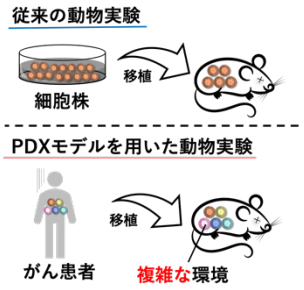


図1　PDXモデルを用いた動物実験

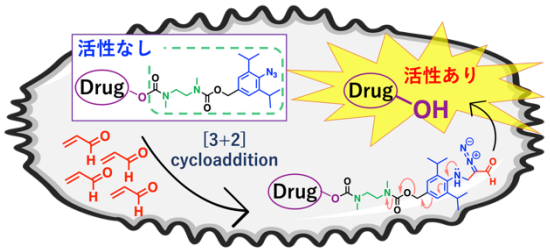


図2　水酸基脱保護法の開発

1) T. Tomonori, A. R. Pradipta, K. Morimoto, M. Fujii, M. Arata, A. Ito, M. Yoshida, E. Saigitbatalova, A. Kurbangalieva, J.-I. Ikeda, E. Morii, S. Noguchi, K. Tanaka, *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1801479.
2) A. R. Pradipta, P. Ahmadi, K. Terashima, K. Muguruma, M. Fujii, T. Ichino, S. Maeda, K. Tanaka, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 5438.

© The Chemical Society of Japan

細胞膜インナーリーフレットに特異的に局在する合成モチーフの開発

（名工大院工）○王 笑桐・澤田 隼佑・吉川 優・飯島 共女・筒井 啓太・築地 真也
Development of a synthetic motif that specifically localizes to the inner plasma membrane leaflet (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Xiaotong Wang, Shunsuke Sawada, Masaru Yoshikawa, Tomome Iijima, Keita Tsutsui, Shinya Tsukiji

The inner leaflet of the plasma membrane (iPM) is an important cellular site where various signaling molecules are activated to regulate dynamic cellular processes. Therefore, tools that can deliver chemical probes specifically to the iPM will be highly valuable to manipulate and visualize various signaling and biological processes that occur at the iPM. To this end, we focused on KRas4B, a small GTPase that localizes to the iPM via its C-terminal tail. In this study, by chemically synthesizing several derivatives of the C-terminal tail of KRas4B, we successfully developed a synthetic lipopeptidomimetic motif that is cell-membrane permeable and localizes specifically to the iPM. Upon conjugation with the synthetic motif, small-molecule and peptide ligands were efficiently delivered and localized to the iPM of living cells. In this presentation, we will report on the development and application of this novel lipopeptidomimetic tool for iPM-targeted delivery of various small molecules and peptides.
Keywords: Peptidomimetics, Inner plasma membrane leaflet, Intracellular delivery, Membrane penetration, Localization

細胞膜の内側である“細胞膜インナーリーフレット（iPM）”は、細胞生理機能を制御する重要な領域である。この領域は、様々なシグナル伝達分子の活性化の場となるばかりでなく、葉状仮足形成や小胞出芽といったダイナミックな細胞膜構造変化の制御にも関与している。そのため、小分子リガンドや蛍光色素などの任意の化学プローブを iPM 特異的に局在化させる技術は、iPM が起点となる生命現象を解析・操作するための強力なケミカルバイオロジーツールになるものと期待される。これまでに、SNAP-tag や Halo-Tag などのタグタンパク質を介した化学プローブの iPM 局在化法が報告されているが [1]、この手法はタグタンパク質を外来発現させた細胞にしか適用できない。そこで本研究では、化学プローブとなる化合物そのものを直接 iPM に局在化させる技術の開発に取り組んだ。我々が着目したのは、iPM に局在化するタンパク質 KRas4B である。KRas4B はその C 末端にリジン残基の連続配列とファルネシル基を有しており、このモチーフを利用して iPM に特異的に局在化する [2]。本研究ではこのモチーフを化学合成および構造展開することで、細胞膜透過性を持ち、さらに iPM に特異的かつ安定に結合することのできる合成リポペプチドミメティクスモチーフを開発することに成功した。今回開発した合成モチーフに任意の小分子やペプチドを共有結合的にコンジュゲーションすることで、本来膜透過性のない分子でも iPM に送達することが可能であった。本発表では、一連の成果について詳細を報告する。

1) C. A. Hoelzel et al., *ChemBioChem*, **2020**, 21, 1935. 2) T. Yeung et al., *Science*, **2008**, 319, 210.

© The Chemical Society of Japan

タンパク質局在移行誘導ツールを利用した上皮成長因子受容体（EGFR）活性化システムの開発

（名工大工[1]・名工大院工[2]）○大平 修也[1]・田原 海[2]・吉川 優[2]・築地 真也[1,2]

Development of a chemogenetic EGFR activation system using an inducible protein translocation tool ([1]*Faculty of Engineering,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Shuya Ohira[1], Kai Tahara[2], Masaru Yoshikawa[2], Shinya Tsukiji[1,2]

Chemogenetic activation of specific receptor tyrosine kinases (RTKs) is a powerful approach for studying and controlling cellular functions. However, because existing methods control oligomerization of engineered RTKs (over)expressed at the plasma membrane (PM), they often suffer from increased basal activities due to spontaneous RTK oligomerization. Here, we report a novel approach for chemogenetic RTK activation using an inducible protein translocation tool, SLIPT-PM. We demonstrate that an engineered eDHFR-tagged intracellular domain of epidermal growth factor receptor (EGFR) shows no background activity but is efficiently activated upon recruitment from the cytoplasm to the PM by the small-molecule m^{D}cTMP.
Keywords: Receptor tyrosine kinases, Epidermal growth factor receptor, Self-localizing ligand, Protein translocation, Signal transduction

細胞膜上に存在する「受容体型チロシンキナーゼ（RTK）」は、成長因子などの細胞外リガンドを認識すると、オリゴマー化とそれに続く自己リン酸化を介してさまざまな細胞応答を誘導する。特定の RTK を天然リガンド非依存的かつ特異的に活性化する手法は、RTK の機能解明や細胞機能操作における強力なツールとなる。これまでに、ペプチドや小分子からなる化学二量化剤を用いて細胞膜上の RTK のオリゴマー化・活性化を誘導する化学遺伝学的手法が開発されてきた[1,2]。しかし、従来の手法では、遺伝子工学的に改変した RTK を細胞膜上に外来（過剰）発現させるため、RTK の膜上での自発的なオリゴマー化による初期活性レベルの亢進が起こりやすい。

そこで本研究では、従来法とは異なる新たな原理に基づいた RTK 活性化技術の開発を目指した。その基盤となるのが、当研究室が開発したタンパク質局在制御ツール「SLIPT-PM」である[3,4]。SLIPT-PM では、細胞膜インナーリーフレットに局在する合成リガンド m^{D}cTMP を用いることで、タグタンパク質 eDHFR 変異体を融合した任意のタンパク質を細胞質から細胞膜へ特異的に局在移行させることができる。本研究ではこのツールを利用して、RTK の一種である上皮成長因子受容体（EGFR）の活性化を検討した。まず、eDHFR 変異体を融合した EGFR の細胞内ドメイン（$EGFR_{ICD}$）を細胞質に発現させたところ、初期活性化は全く起こらないことが確認された。次に m^{D}cTMP を用いて $EGFR_{ICD}$ を細胞膜に局在移行させると、$EGFR_{ICD}$ の多重リン酸化と EGFR 下流シグナルの活性化を誘導することができた。本発表では、細胞膜への局在移行を基盤とする EGFR 活性化システムの詳細について報告する。

1) I. Nakase et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 7464. 2) J. Yang et al. *Curr. Biol.*, **1998**, 8, 11. 3) A. Nakamura et al. *ACS Chem. Biol.*, **2020**, 15, 837. 4) S. Suzuki et al. *Cell Chem. Biol.*, **2022**, 29, 1446.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:40 H934(9号館 [3階] 934)

[H934-1am] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：戸谷 希一郎、森 俊明

日本語
9:00 ~ 9:10
[H934-1am-01]
UGGTの糖ペプチド特異性解析

○船津 裕子[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学)

日本語
9:10 ~ 9:20
[H934-1am-02]
多機能活性基質を用いた PNGase/ENGase 活性バランスの評価

○鎌田 結子[1]、齋藤 直暉[1]、栗原 大輝[2]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学、2. 大阪国際がんセンター)

日本語
9:20 ~ 9:30
[H934-1am-03]
カルレティキュリン標的抗がん剤の開発研究

○千野 瑛莉香[1]、小林 優佳[1]、児島 大河[1]、栗原 大輝[2]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学、2. 大阪国際がんセンター)

日本語
9:30 ~ 9:40
[H934-1am-04]
糖タンパク質品質管理機構の稼働異常を改善する分解促進剤を目指した非天然型三糖の合成

○淺山 萌木[1]、海瀬 秀[1]、新田 恭平[1]、古山 りさ[1]、栗原 大輝[2]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学、2. 大阪国際がんセンター)

日本語
9:40 ~ 9:50
[H934-1am-05]
糖タンパク質品質管理機構の稼働異常を改善するシグナル糖鎖調節剤の開発

○海瀬 秀[1]、新田 恭平[1]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[H934-1am-06]
疎水性度を指標とした糖タンパク質の選別に関わる酵素の活性変動の解析

○河野 佑真[1]、廣瀬 光了[1]、戸谷 希一郎[1] (1. 成蹊大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[H934-1am-07]
構造化したループ領域をもつグアニン四重らせん構造におけるカチオン結合親和性と構造安定性の相関

© 2024 公益社団法人日本化学会

○小坂 直暉[1]、中田 実紀[1]、三好 大輔[1] (1. 甲南大学)

日本語
10:10 ~ 10:20
[H934-1am-08]
植物-アーバスキュラー菌根菌共生体のマルチモーダル非線形光学イメージング
○祖父江 編[1]、宇佐美 慶典[1]、竹下 典男[2]、市橋 泰範[3]、重藤 真介[1] (1. 関西学院大院理工、2. 筑波大、3. 理研BRC)

10:20 ~ 10:30
休憩

日本語
10:30 ~ 10:40
[H934-1am-09]
【講演取り下げ】グリコサミノグリカンからなる配向化高分子多糖薄膜の調製
○清水 拓遼[1]、梶原 大輝[1]、森 俊明[1] (1. 東京工業大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[H934-1am-10]
相分離性脂質膜の表面解析における観察プローブの開発
○堀家 惇司[1]、菅野 雄斗[1]、秋山 健人[1]、森 俊明[1] (1. 東京工業大学)

英語
10:50 ~ 11:00
[H934-1am-11]
Dynamics analysis of the interaction between OS-9 lectin and glycans through molecular simulation studies
○Vidushi Aggarwal[1,4], Ashutosh Srivastava[4], Takumi Yamaguchi[1,2,3] (1. Sch. Materials Sci., JAIST, 2. Grad. Sch. Pharm. Sci., Nagoya City Univ., 3. ExCELLS, NINS, 4. IIT Gandhinagar)

日本語
11:00 ~ 11:10
[H934-1am-12]
細胞デザイナー分子による破骨細胞への可視光応答性ヒドロキシアパタイト認識能の付与
○名倉 亜耶[1]、仲本 正彦[1]、松﨑 典弥[1] (1. 阪大院工)

日本語
11:10 ~ 11:20
[H934-1am-13]
L-フェニルアラニン含有足場材料の作製とがん細胞選択的な誘導と捕捉への応用
○井谷 瞭斗[1]、光安 涼[1]、本間 健太[1]、松﨑 典弥[1] (1. 阪大院工)

日本語
11:20 ~ 11:30
[H934-1am-14]
糖供与体4,6-*O*-フェニルボロン酸エステル保護基がグリコシル化反応の立体選択性に与える影響の検証
○梅村 悠太[1]、河村 奈緒子[2]、今村 彰宏[1,2,3]、石田 秀治[1,2,3]、安藤 弘宗[1,2]、田中 秀則[1,2] (1. 岐阜大院連合農学、2. 岐阜大iGCORE、3. 岐阜大応用生命)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本語
11:30 ~ 11:40
[H934-1am-15]
1,5-ラクタム化シアル酸橋頭位ラジカルを利用した*C*-シアロシド合成法の開発

○小林 萌々香[1]、河村 奈緒子[2]、今村 彰宏[1,2]、石田 秀治[1,2]、安藤 弘宗[2]、田中 秀則[2] (1. 岐阜大応用生物、2. 岐阜大学iGCORE)

© 2024 公益社団法人日本化学会

UGGT の糖ペプチド特異性解析

(成蹊大理工[1]・大阪国際がんセンター[2]) ○船津裕子[1]・工藤貴弥[1]・栗原大輝[2]・廣瀬光了[1]・戸谷希一郎[1]

Analysis of glycopeptide specificities of UGGT

([1]*Department of Science and Technology, Seikei University,* [2]*Osaka International Cancer Institute*) ○Yuko Funatsu,[1] Takaya Kudo,[1] Taiki Kuribara,[2] Mitsuaki Hirose,[1] Kichiro Totani[1]

In the glycoprotein quality control, $Man_9GlcNAc_2$-type glycoproteins are glucosylated by UGGT to give a signal glycan for refolding. Generally, UGGT recognizes hydrophobic glycoprotein-surface, whereas the glucose-transfer of UGGT increases by recognizing a hydrophilic serine residue more than a hydrophobic Leu residue at the C-terminal of glycosylated-asparagine residue. However, the specific recognizing amino acid residues close to the glycosylation site by UGGT are not identified yet. In this study, we synthesized a series of $Man_9GlcNAc_2$-tripeptides having various peptide sequences and examine the peptide specificity of UGGT.

Keywords : UGGT; Aglycon; Amino acid; Consensus sequence

糖タンパク質品質管理において、折り畳み不良の $Man_9GlcNAc_2$ 型糖タンパク質は、UGGT による Glucose 付加を受け折り畳み促進シグナル糖鎖となる。一般に UGGT は折り畳み不良を表す疎水性糖タンパク質表面を認識すると考えられているが、我々は糖鎖付加部位の Asn C 末端に疎水性アミノ酸である Leu よりも、親水性アミノ酸である Ser が存在する場合によく認識する知見を得ている[1]。しかし、UGGT が認識する糖鎖付加部位近傍のアミノ酸残基の全容は明らかになっていない。そこで、本研究ではコンセンサス配列を中心として様々なアミノ酸配列を持つ $Man_9GlcNAc_2$ トリペプチドの合成に取り組んだ。具体的には鶏卵卵黄から抽出した $Man_9GlcNAc_2$-Asn に対して、別途合成したジペプチドを縮合し、各種の $Man_9GlcNAc_2$-トリペプチド体を得た。また、合成した $Man_9GlcNAc_2$ トリペプチドに対する UGGT による糖転移活性評価を併せて報告する予定である。

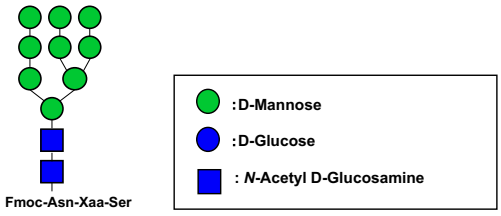


Figure 1. 標的とする糖ペプチドプローブ

[1] Kudo, T.; Hirano, M.; Ishihara, T.; Shimura, S.; Totani, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 5563-5567.

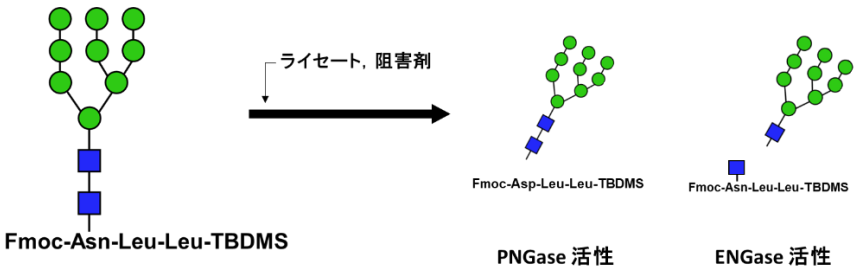
© The Chemical Society of Japan

多機能活性基質を用いた PNGase/ENGase 活性バランスの評価

(成蹊大理工[1]・大阪国際がんセンター糖鎖オンコロジー部[2]) ○鎌田 結子[1]・齋藤 直暉[1]・栗原 大輝[2]・廣瀬 光了[1]・戸谷 希一郎[1]
Evaluation of PNGase/ENGase activity balance using multifunctionally active substrates (*[1]Department of Science and Technology, [2]Seikei University, Osaka International Cancer Institute*) ○Yuiko Kamata,[1] Naoki Saito,[1] Taiki Kuribara,[2] Mitsuaki Hirose,[1] Kiichiro Totani[1]

In the endoplasmic reticulum associated degradation (ERAD), deglycan-enzymes such as PNGase and ENGase promote misfolded glycoprotein degradation in cytosol. NGLY1 deficiency, which is related to abnormal ERAD, might be caused by PNGase/ENGase activity balance. However, enzymatic assay system for detection of the balance has not been established. Herein, we target to develop the assay system for revealing the importance of the activity balance. We performed detection of PNGase/ENGase activity balance in a suspension of Wistar rat liver tissue (containing PNGase/ENGase) with the synthetic substrate $Man_9GlcNAc_2$-Asn(Fmoc)-Leu-Leu-TBDMS. We also examined optimization of the reaction conditions by tuning the peptide moiety of the substrate.
Keywords : Deglycan-enzyme; Endoplasmic reticulum associated degradation; Glycopeptide probe

小胞体関連分解では、糖タンパク質に対する PNGase および引き続く ENGase による脱糖鎖反応が不良糖タンパク質の分解を促す。その脱糖鎖反応の異常によってもたらされる疾患 NGLY1 欠損症では、PNGase/ENGase の活性バランスの変化が疾患を引き起こす要因と考えられている[1)]。しかし、これらの酵素の活性バランスを定量評価できる解析系は確立されていないため、疾患の発症と酵素活性バランスの相関の詳細は不明なままである。そこで本研究では PNGase/ENGase の活性バランスを評価できる解析系の確立を目指した。我々は、Wistar rat の肝臓組織懸濁液(PNGase/ENGase を含む)に独自の合成基質 $Man_9GlcNAc_2$-Asn(Fmoc)-Leu-Leu-TBDMS を作用させ、アッセイ系やライセート画分の調製法を検討し、PNGase/ENGase の活性検出に成功した(下図)。そして、基質のペプチド部位を工夫することで、両酵素の活性検出の最適化を検討している。



1) C. Huang. Y. Harada. A. Hosomi, Y. M-. Negishi. J. Seino.; H. Fujihira. Y. Funakoshi. N. Dohmae. T. Suzuki. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2015**, *112*, 1398–1403.

© The Chemical Society of Japan

カルレティキュリン標的抗がん剤の開発研究

(成蹊大学理工[1]・大阪国際がんセンター[2]) ○千野 瑛莉香[1]・小林 優佳[1]・児島 大河[1]・栗原 大輝[2]・廣瀬 光了[1]・戸谷 希一郎[1]
Developmental research of calreticulin-targeted anticancer drugs ([1]*Department of Science and Technology, Seikei University*, [2]*Osaka International Cancer Institute*) ○Erika Chino,[1] Yuka Kobayashi,[1] Taiga Kojima,[1] Taiki Kuribara,[2] Mitsuaki Hirose,[1] Kiichiro Totani[1]

Mainstream for cancer chemotherapy is performed by inhibiting DNA and RNA synthesis during cell proliferation. However, the chemotherapy has an issue with inducing non-specific cell death to give side effects. We focused on that cancer cells promote cell proliferation through high expression of molecular chaperones. In our previous study, a first-generation CRT-targeted anticancer drug (G_1M_2-EG_8-Fmoc) was developed that induces cell death by binding tightly to Calreticulin (CRT), a lectin-like molecular chaperone that localizes in the endoplasmic reticulum. However, the toxicity evaluation of this drug on various cancer cells has not been verified. Therefore, we designed a second-generation CRT-targeted anticancer drug (G_1M_2-EG_8-Dns) with a fluorescent group to facilitate evaluation of CRT binding. And herein we synthesized a novel CRT targetted anticancer drug G_1M_2-EG_8-Dns and evaluating its cytotoxicity for various cancer cells. First, the target anticancer drug and the related structural moieties were synthesized. Next, the cytotoxic efficacy of G_1M_2-EG_8-Dns was examined by treating HeLa cells with the glycan moiety G_1M_2, the linker-bound Dns moiety EG_8-Dns, and the anticancer agent G_1M_2-EG_8-Dns, respectively.
Keywords: Anticancer drug; Calreticulin; Cancer cells; Molecular chaperone

現在の主要ながん化学療法は、細胞増殖に伴う DNA, RNA の合成を阻害することで抗がん効果を示すことから、非特異的細胞死の誘発による副作用が問題である[1]。これに対し、がん細胞は分子シャペロンの高発現により細胞増殖を促進する特徴[2]に着目し、当研究室では小胞体内に局在するレクチン様分子シャペロンである Calreticulin (CRT) と強固に結合し、細胞死を誘発する第一世代 CRT 標的抗がん剤 (G_1M_2-EG_8-Fmoc) を開発した。しかし、本薬剤の多様ながん細胞に対する毒性評価は検証されていない。そこで本研究では、CRT との結合評価を可視化すべく、蛍光基を導入した第二世代 CRT 標的抗がん剤 (G_1M_2-EG_8-Dns) を設計し (Figure 1)、種々のがん細胞に対する細胞毒性を評価することで、CRT を標的とした新規抗がん剤の開発を目的とした。まず、標的抗がん剤および関連する部分構造を合成した。次に、糖鎖部分の G_1M_2、リンカー結合型 Dns 部分の EG_8-Fmoc、標的抗がん剤である G_1M_2-EG_8-Dns を HeLa 細胞にそれぞれ添加処理し、G_1M_2-EG_8-Dns の細胞毒性の有効性を検討した。

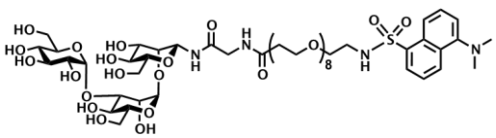


Figure 1. 第二世代 CRT 標的抗がん剤

[1] P. Hoppenz, S. Els-Heindl, A. G. Beck-Sickinger, *Front. Chem.* **2008**, *8,* 571.
[2] J. Sun, H. Mu, K. Dai, L. Yi, *Pharmazie*. **2017**, *72*, 503–510.

© The Chemical Society of Japan

糖タンパク質品質管理機構の稼働異常を改善する分解促進剤を目指した非天然型三糖の合成

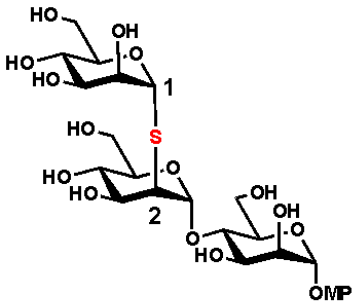
(成蹊大理工[1]・大阪国際がんセンター　糖鎖オンコロジー部[2]) ○淺山 萌木[1]・海瀬 秀[1]・新田 恭平[1]・古山 りさ[1]・栗原 大輝[2]・廣瀬 光了[1]・戸谷 希一郎[1]

Synthesis of unnatural trisaccharides for degradation promoter to improve abnormal operation of glycoprotein quality control ([1] *Department of Science and Technology, Seikei University*, [2]*Osaka International Cancer Institute*) ○Moegi Asayama,[1] Shu Kaise,[1] Kyohei Nitta,[1] Risa Koyama,[1] Taiki Kuribara,[2] Mitsuaki Hirose,[1] Kiichiro Totani.[1]

In the glycoprotein secretory and degradation pathway in the endoplasmic reticulum, the folding state of $Man_9GlcNAc_2$ (M9)-type glycoproteins controls the selective cleavage of each terminal Man by EDEMs and sorts them into the secretory and degradation pathways. Abnormalities in this mechanism are thought to be responsible for the development of folding diseases. We have synthesized Manα1-2Manα1-4Man, an unnatural type of trisaccharide that does not exist on the M9-type glycan chain. We have shown the possibility of pharmacological chaperone activity, in which binding of the trisaccharide to the disease mediated denatured EDEMs modifies the conformation of amino acid residues in the active center and restores the EDEM activity [1]. In this study, we aimed to develop a degradation promoter based on unnatural trisaccharides with the pharmacological chaperone activity to correct the abnormal degradation pathway. We report the established synthetic pathway for unnatural trisaccharides with thio-glycoside bond that is resistant to hydrolysis of EDEMs.

Keywords: EDEM; Unnatural trisaccharide; Pharmacological chaperone: Degradation promoter

小胞体内の糖タンパク質分泌分解経路では、$Man_9GlcNAc_2$ (M9) 型糖タンパク質のフォールディング状態に応じて、各ブランチ末端 Man の EDEM 類による選択的な切断によって、分泌や分解経路へと選別される。この機構に異常が生じると、フォールディング病が発症すると考えられている。我々はこれまでに、M9 型糖鎖上には存在しない非天然型三糖である Man α 1-2Man α 1-4Man を合成した。これが、疾患により変性した EDEM 類に結合すると、活性中心内のアミノ酸残基の配座が修正され、EDEM 活性を回復させるという薬理学的シャペロン活性の可能性を示した[1]。そこで本研究では、分解経路異常を是正するため、この薬理学的シャペロン活性をもつ非天然型三糖を基にした分解促進剤の開発を目指し、EDEM に対する加水分解耐性をもつチオ結合を付与した非天然型三糖（上図）の合成経路を確立したので報告する。



Manα1-S-2Manα1-4Man

[1] K. Nitta, T. Kuribara, K. Totani, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 4137–4145.

© The Chemical Society of Japan

糖タンパク質品質管理の稼働異常を改善するシグナル糖鎖制御剤の開発

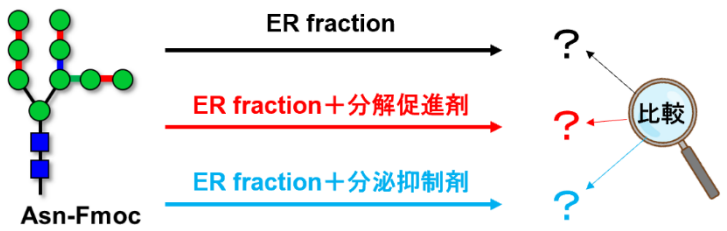
([1]成蹊大理工、[2]大阪国際がんセンター）○海瀬　秀[1]・新田　恭平[1]・栗原　大輝[2]・廣瀬光了[1]・戸谷　希一郎[1]

Development of signal glycan regulators that improve abnormal operation of glycoprotein quality control ([1]*Departmenr of Science and Technology, Seikei University*,[2] *Osaka International Cancer Institute*) ○Shu Kaise,[1] Kyohei Nitta,[1] Taiki Kuribara,[2] Mitsuaki Hirose,[1] Kiichiro Totani[1]

EDEM1,2 or 3 selectively cleave the terminal mannoses from $Man_9GlcNAc_2$-type glycoproteins and divide the glycoproteins into the secretory and the degradation pathways in the ER. Abnormal operation of this mechanism causes development of folding diseases such as diabetes and Alzheimer's disease. The disruption of the mechanism is mainly due to the decrease of degradation signal glycan production and excessive secretory signal glycan production. We have previously reported that chemically synthesized Manα1-2Manα1-4Man shows pharamacological chaperone activity on EDEMs responsible for generation of degradation-signal glycan and Manα1-2Manα1-4Man is recognized by EDEM responsible for generation of secretion-signal glycan. In this study, we synthesized a degradation promoter having Manα1-S-2Manα1-4Man structure and a secretion inhibitor having Manα1-S-2Manα1-4Man with a thio-glycoside linkage to resistance to EDEMs, and verified their effects on glycan processing in the ER fraction.

Keywords : Folding disease; Pharmacological chaperone*; Inhibitor; EDEM*

小胞体内では、$Man_9GlcNAc_2$ 型糖タンパク質が EDEM1, EDEM2 および EDEM3 によってマンノース切断を受け、分泌シグナル糖鎖をもつ糖タンパク質と分解シグナル糖鎖をもつ糖タンパク質に分別される。本機構が破綻し、分解シグナル糖鎖産生の減衰や過剰な分泌シグナル糖鎖の産生が起こると、不良糖タンパク質が蓄積し、糖尿病やアルツハイマー病などのフォールディング病の発症に繋がる。これまでに化学合成した Manα1-2Man α 1-4Man が、分解シグナル糖鎖産生を担う EDEM の活性を促進し、Manα1-2Man α 1-3Man は分泌シグナル糖鎖産生を担う EDEM に認識されることが報告されている[1]。これらはそれぞれ分泌シグナル糖鎖促進剤および分解シグナル糖鎖阻害剤としてフォールディング病の予防的治療に有効な化合物と考えられるが、両化合物は小胞体内に共存する EDEM 類に対して抵抗性を示さないため、実用化には改良が必要である。そこで本研究では、マンノシダーゼ耐性のあるチオグリコシド結合を導入した糖タンパク質分解促進剤として Manα1-S-2Manα1-4Man、糖タンパク質分泌抑制剤として Manα1-S-2Manα1-3Man を化学合成した。また、合成した化合物の効果を検証すべく、小胞体画分内での糖鎖切断プロファイルが本化合物の共存によって変化するか検討した。



[1] Nitta, K.; Kuribara, T.; Totani, K. *Org. Biomol. Chem*. **2021**, *19*, 4137-4145.

© The Chemical Society of Japan

疎水性度を指標とした糖タンパク質の選別に関わる酵素の活性変動の解析

(成蹊大理工[1]) ○河野佑真[1]・廣瀬光了[1]・戸谷希一郎[1]

Analysis of activity variation of enzymes involved in glycoprotein sorting using hydrophobicity as an indicator

([1]*Department of Science and Technology, Seikei University*) ○Yuma Kono,[1] Mitsuaki Hirose,[1] Kiichiro Totani[1]

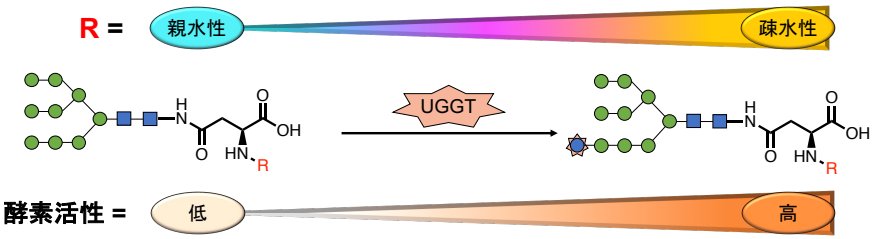
In the ER glycoprotein quality control, the pathway selection for $Man_9GlcNAc_2$-glycoprotein among secretion, degradation and refolding is regulated by UGGT1 and EDEMs. Particularly, UGGT1 is known to recognize hydrophobic protein moiety [1]. This suggests that the pathway sorting of secretion, degradation and refolding of glycoproteins by UGGT1 and EDEMs involves differences in the surface hydrophobicity at the protein moieties. However, the competitive relationship between these enzymes based on the hydrophobicity on the protein surface has not yet been elucidated. Therefore, we have synthesized glycoprotein mimics with different hydrophobicity of aglycon moieties and analyzed their reactivity with UGGT1 and EDEMs to reveal the competitive relationship between these two enzymes. In this presentation, we focused on UGGT1 and evaluated the influence of the aglycone hydrophobicity on the reactivity.

In fact, the reaction of glycoprotein mimics having different hydrophobicity with the endoplasmic reticulum fraction showed that an increase of the hydrophobicity of the aglycon gradually increases the enzyme activity of UGGT1. The result indicated a positive correlation between the hydrophobicity of the aglycon and the UGGT1 activity.

Keywords : ER glycoprotein quality control; UGGT1; EDEM; Glycoprotein mimics; Aglycon hydrophobicity

小胞体糖タンパク質品質管理機構において、分泌・分解・修正の経路選別は$Man_9GlcNAc_2$-型糖タンパク質に対して働く糖鎖プロセシング酵素 UGGT1 や EDEM 類によって制御されている。特に UGGT1 については、疎水性のタンパク質部位を認識することが知られている[1]。このことから UGGT1 と EDEM 類による糖タンパク質の分泌・分解・修正の経路選別には、タンパク質部位の表面疎水性度の違いが関与すると考えられる。しかし、タンパク質表面上の疎水性度を指標としたそれらの酵素の競合関係は未だ解明されていない。そこで我々はアグリコン部位の疎水性度が異なる糖タンパク質ミミックを合成し、それらを基質として用いた UGGT1 および EDEM 類との反応解析から、両酵素の競合関係の解明に取り組んでいる。本発表では UGGT1 に注目し、アグリコンの疎水性度が本酵素の反応性に及ぼす影響を評価した。

実際に、疎水性度の異なる糖タンパク質ミミックを小胞体画分と反応させたところ、アグリコンの疎水性度が増加するにつれて UGGT1 による糖転移活性も増加する正の相関があることが判った。



[1] K. Totani, Y. Ihara, T. Tsujimoto, I. Matsuo, Y. Ito, *Biochemistry* **2009**, *48*, 2933–2940.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

構造化したループ領域をもつグアニン四重らせん構造における カチオン結合親和性と構造安定性の相関

（甲南大 FIRST）○小坂 直暉・中田 実紀・三好 大輔

Thermodynamics-cation binding relationship in G-quadruplexes with structured loop region

(*Frontiers of Innovative Research in Science and Technology FIRST, Konan University*)
○Naoki Kosaka, Minori Nakata, Daisuke Miyoshi

G-quadruplex (G4) is one of the non-canonical structures of nucleic acids formed from guanine-rich sequences. It is well-known that G4 is stabilized by Hoogsteen hydrogen bonds between four guanines (G-quartet), stacking interaction between G-quartets, and cation coordination to G-quartet. Thus, G4-cation binding affinity has been considered to be dependent of the number and the orientation of G-quartets. Interestingly, it was recently found that the cation binding affinity further depended not only on the G-quartet region but also on linker regions between G-quartets (loop regions)[1]. Moreover, G4s with a loop containing hairpin structure (structured loop) have higher thermal stability than that with an unstructured (Fig. 1)[2]. However, the effect of loop region on cations binding affinity is unclear yet. Here, we systematically studied the cation binding affinity and thermal stability of G4 with the structured loop region. It was found that G4s with the structured loop region have higher cations binding affinity and thermal stability than ones without the structured loop region. Moreover, it was demonstrated that both cation binding affinity and thermal stability of G4s increased with the more stable the hairpin structure at the loop region, indicating that thermal stability of the loop region structure is one of determinants of the overall G4 structure, thermal stability, as well as binding affinity with cations.

Keywords : DNA; G-quadruplex; non-canonical structure; cations; thermal stability

グアニン四重らせん構造(G4)とは、グアニンに富んだ配列から形成される核酸の非標準構造の一つである。4 つもグアニンで形成される G-quartet 内の Hoogsteen 水素結合、G-quartet どうしのスタッキング相互作用、そして G-quartet へのカチオンの配位で G4 は高い熱安定性を獲得する。そのため、G4 とカチオンの結合親和性は G-quartet に依存していると一般的には考えられていた。しかし、カチオンとの結合親和性は G-quartet の領域だけではなく G-quartet の領域どうしを繋ぐ領域(ループ領域)にも依存することが示されている [1]。さらに、ヘアピン構造をもつループ領域(構造化したループ領域)をもつ G4 は、構造化したループ領域をもたない G4 よりもカチオンとの結合親和性や熱安定性が高いことも明らかとなっている(Fig. 1) [2]。しかし、カチオンとの結合親和性に対するループ領域の影響は未だに解明されていない。そこで本研究では、構造化したループ領域をもつ G4 のカチオンとの結合親和性と構造安定性を定量的に検討した。その結果、構造化したループ領域をもつ G4 は構造化したループ領域をもたない G4 よりもカチオンとの結合親和性と熱安定性が高いことが確認された。さらに、ループ領域内の構造の熱安定性が、G4 における鎖配向性、構造安定性、カチオンとの結合親和性に対する決定因子の一つであることが示された。

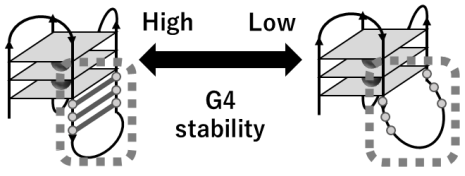


Figure 1. Stability of G4 with a structured loop

1) M. A. Mullen, et al., J. Am. Chem. Soc., **2012**, *134*, 812-815
2) K. W. Lim, et al., Biochemistry., **2014**, *53*, 247-257

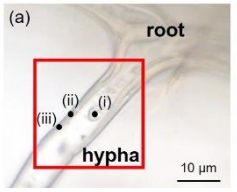
© The Chemical Society of Japan

植物–アーバスキュラー菌根菌共生体のマルチモーダル非線形光学イメージング

(関西学院大院理工 [1]・筑波大 [2]・理研 BRC[3]) ○祖父江 編 [1]・宇佐美 慶典 [1]・竹下 典男 [2]・市橋 泰範 [3]・重藤 真介 [1]
Multimodal nonlinear optical imaging of plant–arbuscular mycorrhizal fungi associations ([1]*Kwansei Gakuin Univ.*, [2]*Univ. of Tsukuba.*, [3]*RIKEN BRC*) ○Amu Sofue,[1] Keisuke Usami,[1] Norio Takeshita,[2] Yasunori Ichihashi,[3] Shinsuke Shigeto[1]

Plant–arbuscular mycorrhizal fungi (AMF) symbiotic interactions play crucial roles in agriculture and environmental protection, but spatiotemporal understanding of this symbiosis remains limited. Recently, we have performed label-free molecular imaging of AMF and plant roots using coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) and successfully visualized the localization of different biomolecules in each. In this study, we extend our previous work to multimodal imaging with CARS and other useful nonlinear optical effects, such as second harmonic generation (SHG), of plant–AMF associations. Using characteristic Raman bands and signals from nonlinear optical effects, we simultaneously visualized fungal lipids and cell walls of intra- and extraradical hyphae, and cortex cells inside the plant root without staining.
Keywords : coherent anti-Stokes Raman scattering; label-free imaging; mycorrhizal fungi; symbiotic interactions

植物とアーバスキュラー菌根菌（AMF）の共生関係は農業や環境保全において重要であるが、共生体での物質授受の詳細は未解明である。我々は、ミナトカモジグサ *Brachypodium distachyon* と AMF のモデル種 *Rhizophagus irregularis* の共生体における物質局在の可視化に向け、コヒーレントアンチストークスラマン散乱（CARS）を用いた AMF のラベルフリー分子イメージングに成功している [1]。本研究ではそれを発展させ、CARS に加えて第二高調波発生（SHG）、3 次和周波発生（TSFG）などの非線形光学応答を観測可能な分光顕微鏡を用いて、ミナトカモジグサと *R. irregularis* の共生体のマルチモーダルイメージングを行った。根に感染した AMF 菌糸（外生菌糸；図 1(a)）の結果を図 1(b)–(i) に示す。共生した菌糸の成分に特徴的なラマンバンドだけでなく、SHG および TSFG 信号も初めて観測され、染色の必要なく植物–AMF 共生体の様々な部位を明瞭に可視化できることが示された。



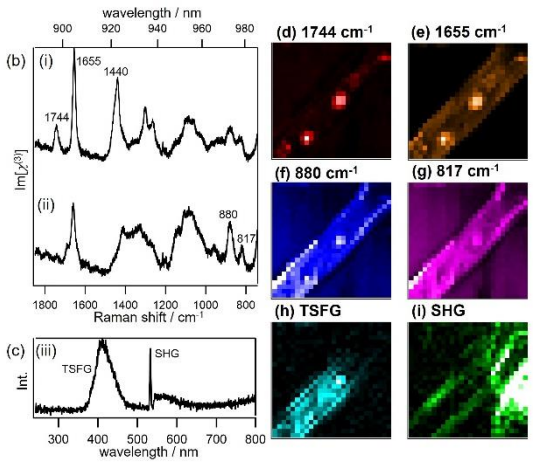


図 1. 根に感染した *R. irregularis* 菌糸のマルチモーダルイメージング。(a)光学顕微鏡像、(b) (i)–(iii)における Im[$\chi^{(3)}$]スペクトル（自発ラマンスペクトルに対応）、(c) SHG および TSFG 信号のスペクトル、(d)–(g) CARS イメージ、(h,i) TSFG および SHG イメージ。

1) 祖父江、竹下、市橋、重藤、日本化学会第 103 春季年会、K701-4am-10

© The Chemical Society of Japan

グリコサミノグリカンからなる配向化高分子多糖薄膜の調製

（東工大生命理工[1]）○清水 拓遼[1]・梶原 大輝[1]・森 俊明[1]
Preparation of oriented polymer polysaccharide thin films containing glycosaminoglycans ([1]*Graduate School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Takuharu Shimizu,[1] Hiroki Kajiwara,[1] Toshiaki Mori[1]

Previous research in our laboratory has attempted to fabricate chitin nanofilms, but they are very brittle and water retention has been cited as an issue, and we have been investigating the introduction of glycosaminoglycans with excellent water retention properties. In this study, the Langmuir-Brigitte method, which originally could not be used for water-soluble glycosaminoglycans, was compared with the alternating accumulation method to adjust oriented polymer polysaccharide thin films (Figure 1 (a)) by once hydrophobizing, introducing substances with different electric charges into water, and then detaching the hydrophobic groups of the monolayer in that state. In fact, the height information (Fig. 1 (b)) of 5 accumulated layers of chitosan-hyaluronic acid hybrid film was obtained by AFM, and the height of 10 nm was confirmed for the 5 layers of chitosan-hyaluronic acid hybrid film. The area with a height of more than 10 nm is considered to be due to the accumulation of lipid on the water surface during the accumulation process.

In the future, we plan to compare this method with the alternating accumulation method.
Keywords : Monolayers contained polysaccharide; Polyioncomplex; Cationic lipids; Atomic Force Microscope; Analyses at singlemolecular level

カニやエビの殻の主成分であるキチンおよびキトサンは生分解性、生体適合性に優れており、資源枯渇の可能性が低いことから重要なバイオマス資源として期待されている。しかしながら当研究室の先行研究ではキチンナノフィルムの作製を試みているが、非常に脆く、保水性が課題として挙げられており、保水性に優れたグリコサミノグリカンの導入を検討してきた。本研究では本来水溶性のグリコサミノグリカンでは使えないラングミュア-ブリジット法を一旦疎水化し、電荷が異なる物質を水中に導入し、その状態で単分子膜の疎水基を切り離すことで配向化高分子多糖薄膜を調整する方法（図 1 (a)）を交互累積法と比較、検討してきた。実際に、キトサンヒアルロン酸ハイブリッドフィルムを 5 層累積したものを AFM で高さ情報（図 1 (b)）を得たところ、キトサンヒアルロン酸ハイブリッドフィルム 5 層分の高さ 10nm を確認できた。高さが 10nm 以上になっている部分は、累積の際に水面にあった脂質も累積されたからと考えられる。

今後は交互累積法との比較、検討を試みる予定である。

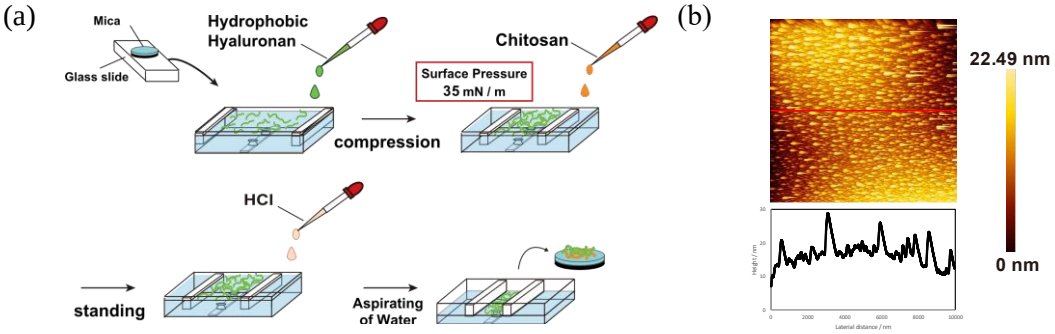


図 1(a)キトサンヒアルロン酸ハイブリッドフィルムの積層法　(b)その表面と断面

© The Chemical Society of Japan

相分離性脂質膜の表面解析における観察プローブの開発

（東工大生命理工[1]）○堀家 惇司[1]・菅野 雄斗[1]・秋山 健人[1]・森 俊明[1]

Development of observation-assist probes for observing degradation behavior of phase-separated lipid membranes ([1]*Graduate School of Life Science and Technology, Tokyo Tech*) ○Junji Horike[1], Yuto Sugano[1], Kento Akiyama[1], Toshiaki Mori[1]

Lipid rafts are involved in signal transduction and enzymatic reactions. One observation technique using AFM is to measure the interaction force between the membrane surface and the enzyme, but there was a possibility that deactivation could occur. We applied probes to lipid membranes and observed their surfaces at different heights. We designed probes based on the properties such as ζ-potential and phase transition temperature. We were able to confirm probe binding around the phase-separated region using probes containing cationic lipids.

Keywords: Phase-separated lipid bilayer; Liposome; ζ-Potential; Atomic Force Microscopy; Lipid hydrolase;

脂質膜内の脂質ラフトはシグナル伝達や酵素反応に関与している。AFM を用いた観察手法に脂質膜表面と酵素の相互作用力の測定があるが、脱離や失活が起こる可能性があった。本研究では脂質膜に結合するリポソームをプローブとして脂質膜に作用させ、高さの差をもって表面観察を行ない、脂質膜の ζ ポテンシャルや相転移温度といった特性を元にプローブリポソームを設計し作製した。種々のカチオン性脂質を含んだプローブを用いて Fig. 1 のような固定化二分子膜に作用させたところ、相分離しているあたりにプローブが結合していることを確認することができた。(Fig. 2)

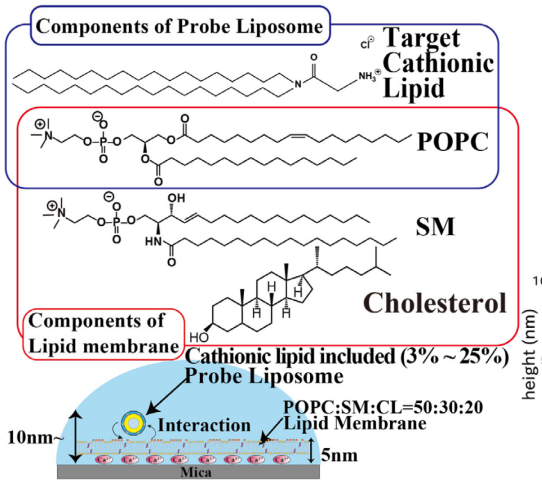


Fig. 1 脂質二分子膜上での結合と脂質

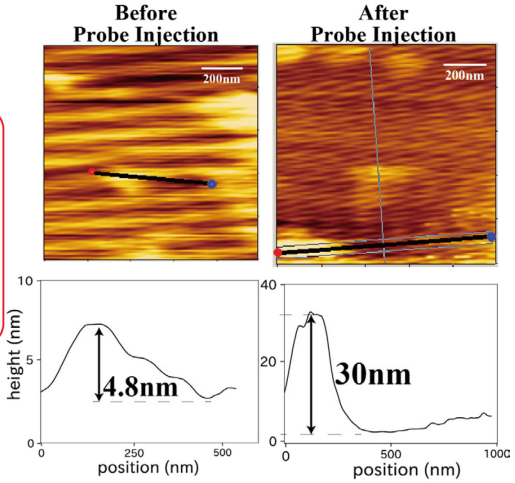


Fig. 2 脂質膜と結合領域の高さの差

© The Chemical Society of Japan

Dynamics analysis of the interaction between OS-9 lectin and glycans through molecular simulation studies

(北陸先端大マテリアル[1]・名市大院薬[2]・自然科学研究機構 ExCELLS[3]・Indian Institute of Technology Gandhinagar[4])○Aggarwal Vidushi[1,4]・Srivastava Ashutosh[4]・山口 拓実[1,2,3]
([1]*School of Materials Science, JAIST,* [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University,* [3]*ExCELLS, NINS,* [4]*IIT Gandhinagar, India*) ○ Aggarwal Vidushi,[1,4] Srivastava Ashutosh,[4] Yamaguchi Takumi[1,2,3]

Keywords: Molecular dynamics simulation, OS-9 lectin, N-glycans, ER-associated degradation, Glycosidic linkage

Glycans are involved in various vital processes such as a quality control of proteins in cells through their interaction with lectins. Glycans are highly flexible molecules and exhibit multiple conformations in solution. The conformational dynamics of glycans plays considerable roles in glycan recognition processes. Therefore, a detailed interpretation of dynamic behaviors of glycan-lectin complexes is important to understand the molecular basis of their biological functions.

OS-9 is a lectin critically involved in the endoplasmic reticulum-associated degradation of misfolded glycoproteins. It comprises of a mannose-6-phosphate receptor homology (MRH) domain which interacts with N-glycans exposing α-1,6 linked mannosyl residues. However, the dynamics in its recognition and binding mechanism is not well understood. In this study, we performed molecular dynamics (MD) simulations of the MRH domain of OS-9 in both unbound and bound states with a glycan containing α-1,6 linked mannosyl residues, Manα1,6Manα1,6Man.

We analyzed changes in dihedral angles of the glycosidic linkages in Manα1,6Manα1,6Man to investigate the conformational changes in the glycan upon interaction with OS-9. By comparison with a crystal structure of the complex, the simulation results indicated a dynamic interaction between the glycan and OS-9 involving conformational selection and induced-fit processes. We further studied structural changes of binding site residues of OS-9 to gain insights into the binding mechanisms. It is reported that OS-9 interacts with Manα1,6Manα1,6Man through the double tryptophan motif.[1] In our MD simulations of OS-9, flipping motion of the side chain of a tryptophan residue coupled with the glycan binding was observed. These results could also provide clues to appropriate releasing ways for flexible glycans.

1) Satoh, T., Chen, Y., Hu, D., Hanashima, S., Yamamoto, K., & Yamaguchi, Y. (2010). Structural basis for oligosaccharide recognition of misfolded glycoproteins by OS-9 in ER-associated degradation. Molecular cell, 40(6), 905–916.

© The Chemical Society of Japan

細胞デザイナー分子による破骨細胞への可視光照射応答性ヒドロキシアパタイト認識能の付与

（阪大院工 [1]）○名倉 亜耶 [1]・仲本 正彦 [1]・松﨑 典弥 [1]

Development of osteoclasts with hydroxyapatite recognizable property in response to visible light irradiation by cell designer molecules.

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Aya Nagura,[1] Masahiko Nakamoto,[1] Michiya Matsusaki[1]

Cutting therapy for bone diseases such as calcification and heterotopic ossification in atherosclerosis is highly invasive. Recently, a decalcification therapy using osteoclasts with bone tissue recognition ability provide by cell membranes modification has been reported[1)]. However, selective accumulation of cells at the target site has not been achieved. In this study, we designed osteoclasts with bone tissue recognition ability that are activatable by light irradiation (Figure 1A). A polyethylene glycol (PEG)-based cell designer molecule with alendronic acid (ALN) and deoxycholic acid (DCA) as hydroxyapatite (HAp) recognition group and cell membrane insertion group, respectively, named 8PEG40k-ALN50-DCA50 was synthesized (Figure 1B). Osteoclastic progenitor cells modified with 8PEG40k-ALN50-DCA50 was found to adsorb onto HAp (Figures 2). This study provides a strategy for spatially controlled decalcification therapy.

Keywords : biomaterial; cell modification; molecular recognition; designered cells; bisphosphonate

動脈硬化における石灰化や異所骨化等の骨疾患への切削治療は高い侵襲性が課題となる。最近、細胞膜修飾により骨組織認識能を付与した破骨細胞による脱石灰化療法が報告されたが、[1)]体内に広く分布する骨組織の中で目的箇所のみへの細胞集積は達成されていない。そこで本研究では、破骨細胞に対して光照射により活性化される骨組織認識能を付与したデザイナー細胞を創製した(Figure 1A)。具体的には 8 分岐型ポリエチレングリコール(PEG)にヒドロキシアパタイト(HAp)認識部位としてアレンドロン酸(ALN)を、細胞膜挿入部位としてデオキシコール酸(DCA)を導入することで細胞デザイナー分子 8PEG40k-ALN50-DCA50 を合成した(Figure 1B)。次に蛍光ラベル化 8PEG40k-ALN50-DCA50 による破骨前駆細胞の細胞膜修飾（Figure 2A）および修飾細胞の HAp への吸着を確認した（Figure 2B）。本研究は空間制御された脱石灰化療法への有用な戦略となる。

1) W. Jin et al., *Nat. Commun*. **2021**, *12*, 6327.

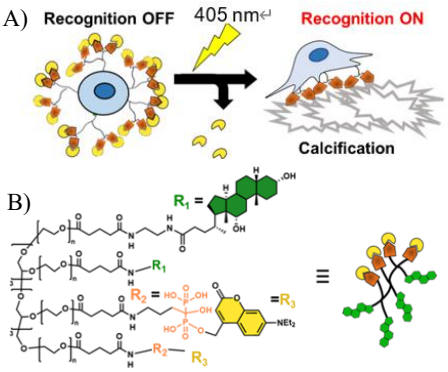


Figure 1. A) Conceptual illustration of this study. B) Chemical structure of PEG derivative with photo-caged ALN and DCA for spatially controlled HAp targeting and cell membrane insertion, respectively: 8PEG40k-ALN50-DEACM-DCA50.

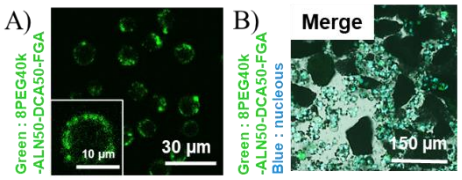


Figure 2. A) Fluorescence image of designered osteoclasts. B) Fluorescence image of the designered osteoclasts adsorbed on HAp. (Black : HAp).

© The Chemical Society of Japan

L-フェニルアラニン含有足場材料の作製とがん細胞選択的な誘導と捕捉への応用

（阪大院工 [1]）○井谷 瞭斗 [1]・光安 涼 [1]・本間 健太 [1]・松﨑 典弥 [1]

Preparation of L-phenylalanine-containing scaffold materials and their application to selective induction and capture of cancer cells

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Ryoto Itani,[1] Ryo Mitsuyasu,[1] Kenta Homma,[1] Michiya Matsusaki[1]

Metastatic potential is one of the reasons for the high malignancy of cancer. Artificially controlling the metastatic sites of cancer cells, followed by capture and removal of cancer cells is expected to be a new therapeutic approach. This study aims to develop a novel scaffold that can selectively lure cancer cells by a sustained release of CXCL12, which induces chemotactic migration of cancer cells. Additionally, endowing the scaffold with cancer-cell capture ability is expected to provide the necessary functions for the purpose (Figure 1a).

With this scaffold design in mind, we prepared polymeric scaffolds modified with L-phenylalanine. L-Phenylalanine has high affinity towards an amino acid transporter (LAT1) overexpressed on cancer cells. Selective capture of cancer cells (MCF-7) was successfully shown through adhesion tests (Figure 1b; HMEC: normal cell). Moreover, induction of cancer cell migration was confirmed by the gradual release of CXCL12 from a scaffold.

Keywords : Poly (vinyl alcohol); L-Phenylalanine; Semi interpenetrating polymer network (Semi-IPN); Cancer cell capture; Induction of cancer cell migration

がんの悪性度が高い理由として転移能が挙げられる。がん細胞の転移部位を人為的に制御し、がん細胞を捕捉・除去できれば、新たな治療法になると期待される。本研究では、がん細胞捕捉能が期待される足場材料からがん細胞への走化性付与が知られる CXCL12 を徐放することで、がん細胞の誘導と選択的な捕捉を実現する新規足場材料の開発を最終的な目標とした (Figure 1a) [1)]。

がん細胞の選択的な捕捉のために、がん細胞膜上に過剰発現するアミノ酸トランスポーター (LAT1) に対して高い親和性を有する L-フェニルアラニン修飾足場材料を作製した [2)]。この足場材料を用いてがん細胞の選択的な捕捉を検討したところ、正常細胞 (HMEC) は接着しなかった一方で (Figure 1b)、がん細胞のみ (MCF-7) が接着した。続いて、CXCL12 のがん細胞遊走誘導能を評価したところ、CXCL12 を内包した足場でのみがん細胞の遊走が確認された。

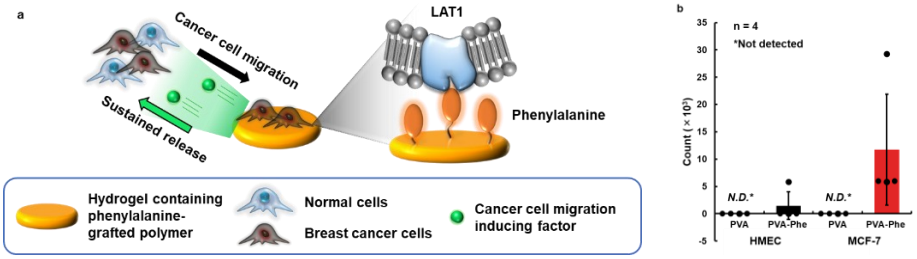


Figure 1. a) Schematic illustration of this study. b) Number of live cells adhered on the polymer.

1) R. Itani *et al., in submission*. 2) O. Yanagida *et al.*, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1514*, 291.

© The Chemical Society of Japan

糖供与体 4,6-O-フェニルボロン酸エステル保護基がグリコシル化反応の立体選択性に与える影響の検証

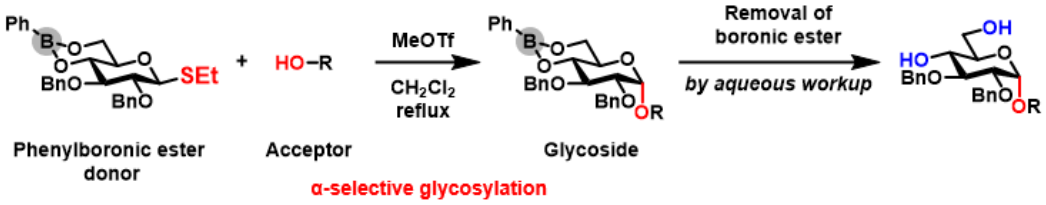
(岐阜大院連合農学[1]・岐阜大 iGCORE[2]・岐阜大応用生命[3]) ○梅村 悠太[1]・河村 奈緒子[2]・今村 彰宏[1,2,3]・石田 秀治[1,2,3]・安藤 弘宗[1,2]・田中 秀則[1,2]

Investigation on influence of 4,6-*O*-phenylboronic ester protecting group of glucosyl donor on stereoselectivity in glycosylation ([1]*United Grad. Sch. Agr. Sci., Gifu Univ.*, [2] *iGCORE, Gifu Univ.*, [3] *Dept. Appl. Bioorg. Chem., Gifu Univ.*) ○Yuta Umemura[1]・Naoko Komura[2]・Akihiro Imamura[1,2,3]・Hideharu Ishida[1,2,3]・Hiromune Ando[1,2]・Hide-Nori Tanaka[1,2]

Stereocontrol of glycosylation is one of important tasks in glycan synthesis. Stereoselective 1,2-*trans* glycosidic bond formation involves neighboring group participation of 2-*O*-acyl protecting groups. On the other hand, stereocontrol of 1,2-*cis*-glycosidic bond formation still remains challenging. Based on a previous report by Crich *et al.*[1], we have reported that high 1,2-*cis* selectivity was observed in glycosylation reaction of an inositol acceptor with a 4,6-*O*-phenylboronic ester-protected glucose donor at last annual meeting. In this presentation, we investigated whether the boronic ester protecting group is a determinant of 1,2-*cis* selectivity by performing glycosylation reactions using 4,6-*O*-dibenzyl- and benzylidene-protected glycosyl donors as well as glycosyl acceptors with different steric hindrance and electronic property.

Keywords : Glycosylation; Phenylboronic ester protecting group; Stereocontrol

糖鎖合成において、グリコシル化反応の立体制御は重要な課題の一つである。2-*O*-アシル保護基の隣接基関与で立体選択的な 1,2-*trans* グリコシド結合形成が可能であるが、1,2-*cis* グリコシド結合形成の立体制御は未だ困難である。我々は、Crich らの報告[1]を参考にし、4,6-*O*-フェニルボロン酸エステル保護グルコース供与体とイノシトール受容体とのグリコシル化反応において高い 1,2-*cis* 選択性が発現することを昨年度大会で報告した。本発表では、4,6-*O*-ジベンジルおよびベンジリデン保護糖供与体、嵩高さや電子的性質が異なる糖受容体を用いて反応を行い、ボロン酸エステルが 1,2-*cis* 選択性を決定する因子であるかを検証した。



1) Crich, D.; de la Mora, M.; Vinod, A. U. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8142–8148.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

1,5-ラクタム化シアル酸橋頭位ラジカルを利用した *C*-シアロシド合成法の開発

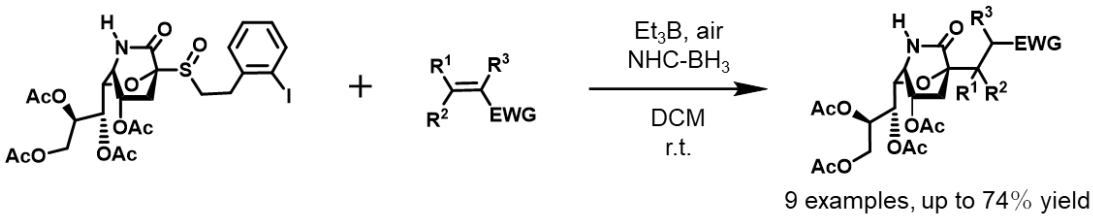
(岐阜大応用生物[1]・岐阜大学 iGCORE[2]) ○小林萌々香[1]、河村奈緒子[2]、今村彰宏[1,2]、石田秀治[1,2]、安藤弘宗[2]、田中秀則[2]

Development of a method for *C*-sialoside synthesis using bridgehead radical of 1,5-lactamized sialic acid ([1]*Dept. Appl. Bioorg. Chem., Gifu Univ.*, [2]*iGCORE, Gifu Univ.*) ○Momoka Kobayashi[1], Naoko Komura[2], Akihiro Imamura[1,2], Hideharu Ishida[1,2], Hiromune Ando[2], Hide-Nori Tanaka[2]

C-Glycosides, in which the oxygen atom of the glycosidic bond is replaced by a carbon atom, are metabolically stable analogs. They are expected to be useful for elucidating and improving glycan functions. Although syntheses of *C*-glycosides have made remarkable progress recently, synthesis of *C*-glycosides of sialic acid (*C*-sialosides) is still limited. Our laboratory has achieved stereoselective synthesis of *O*-sialosides by a strategy using 1,5-lactamization [ACIE 2005, 44, 6759–6763]. In this study, we addressed development of a novel method for stereoselective synthesis of *C*-sialoside based on the 1,5-lactam strategy concept. Generation of a radical at the bridgehead of 1,5-lactamized sialic acid and subsequent coupling with a radical acceptor allowed for C–C bond formation at the anomeric position of sialic acid. Using α,β-unsaturated carbonyl and cyano compounds, vinyl sulfone, and vinyl phosphonate as radical acceptors, we successfully synthesized various *C*-sialosides.

Keywords : Sialic acid; C-Sialosides; Bridgehead radical

グリコシド結合の酸素原子を炭素原子に置換した *C*-グリコシドは代謝安定アナログであり、糖鎖の機能解明だけでなく高機能化研究で役立つと期待されている。近年 *C*-グリコシド合成は目覚ましい発展を遂げているが、シアル酸の *C*-グリコシド（*C*-シアロシド）合成は未だ限られている。当研究室では、1,5-ラクタム化を利用した戦略で立体選択的な *O*-シアロシド合成を達成してきた［ACIE 2005, 44, 6759–6763］。本研究では、1,5-ラクタム戦略コンセプトを基に、新たな *C*-シアロシドの立体選択的合成法の開発に取り組んだ。1,5-ラクタム化したシアル酸橋頭位でラジカルを発生させ、ラジカル受容体とのカップリング反応に供したところ、シアル酸アノマー位で炭素-炭素結合が形成された。α,β-不飽和カルボニル・ニトリル化合物、ビニルスルホン、ビニルホスホン酸エステルをラジカル受容体として用い、様々な *C*-シアロシドの合成に成功した。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:30 H932(9号館 [3階] 932)

[H932-1pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：若林 里衣、林 剛介

日本語
13:00 ~ 13:10
[H932-1pm-01]
1,3-ジエンの二官能基化反応による疎水基の一段階導入と生物活性物質への応用
○西 美沙紀[1]、山口 歩[1]、青山 洋史[2]、大洞 康嗣[1] (1. 関西大化学生命工、2. 東京薬大薬)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H932-1pm-02]
ネオペンチル標識基を有する放射性標識活性化エステルを用いた^{211}At標識抗体の合成研究
○多田 匡利[1]、貝塚 祐太[2]、上原 知也[2]、田中 浩士[1] (1. 東京工業大学、2. 千葉大学)

英語
13:20 ~ 13:30
[H932-1pm-03]
hemoCDの一酸化炭素中毒解毒剤としてのスケールアップ合成に向けたシクロデキストリンのメチル化反応に対する最適化
○エヴァン アレックス[1]、中上 敦貴[1]、北岸 宏亮[1] (1. 同志社大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H932-1pm-04]
双性イオンを含む脂質二重膜接着分子の合成(Ⅱ)
○米林 広一[1]、松下 隆彦[1,2,3]、小山 哲夫[1]、幡野 健[1,2,3]、松岡 浩司[1,2,3] (1. 埼大院理工、2. 埼大先端ラボ、3. 埼大戦略研究)

日本語
13:40 ~ 13:50
[H932-1pm-05]
人工ヘムタンパク質モデル錯体と一酸化窒素の水中における相互作用に関する検討
中上 敦貴[1]、堀谷 正樹[2]、當舎 武彦[3]、○北岸 宏亮[1] (1. 同志社大理工、2. 佐賀大、3. 兵庫県立大)

日本語
13:50 ~ 14:00
[H932-1pm-06]
一酸化窒素還元酵素を模倣した水溶性ヘム/非ヘム鉄二核超分子錯体の構築
○大塚 広幹[1]、中上 敦貴[1]、北岸 宏亮[1] (1. 同志社大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[H932-1pm-07]
人工シデロフォア−鉄錯体修飾基板を用いた微生物固定化における表面電荷の影響
○岩井 佑介[1]、宮本 政和[1]、猪股 智彦[1]、小澤 智宏[1]、増田 秀樹[2] (1. 名工大院工、2. 愛工大工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:10 ~ 14:20
休憩

日本語
14:20 ~ 14:30
[H932-1pm-08]
ハロゲン化ドデカボレートへのリンカー導入がカオトロピック性に与える影響
○中村 響[1]、木村 睦[1,2]、北沢 裕[1,2] (1. 信大繊維、2. 信大RISM)

日本語
14:30 ~ 14:40
[H932-1pm-09]
制御ラジカル重合で作製したオリゴマーのライブラリ構築とそのペプチド認識能評価
○多田 隼人[1]、森口 ほの華[1]、井芹 将太[1]、辻 爽太郎[1]、永井 薫子[1]、星野 友[1] (1. 九州大学)

英語
14:40 ~ 14:50
[H932-1pm-10]
Enhancing Cellular Uptake of Nucleic Acid Drug by Co-assembly of Peptide Amphiphile
○Ingram Tan[1], Rie Wakabayashi[1], Noriho Kamiya[1], Masahiro Goto[1] (1. Kyushu University)

日本語
14:50 ~ 15:00
[H932-1pm-11]
両親媒性ペプチド集合体のダイナミクスが細胞内取り込みに与える影響
○藤原 裕大[1]、若林 里衣 [1]、神谷 典穂[1]、 後藤 雅宏[1] (1. 九州大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[H932-1pm-12]
末端配列の改変による両親媒性ペプチド共集合体の階層構造制御と液-液相分離環境での局在観察
○水口 敬貴[1]、若林 里衣[1]、神谷 典穂[1]、後藤 雅宏[1] (1. 九州大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[H932-1pm-13]
除去可能なペプチドステープリングによるペプチド構造・機能の制御
○土岐 優介[1]、小澤 英知[1]、林 剛介[1]、村上 裕[1,2] (1. 名大院工、2. 名古屋大学未来社会創造機構ナノライフシステム研究所)

日本語
15:20 ~ 15:30
[H932-1pm-14]
アルギニン・グリシン・グリシン配列をベースとした環状ペプチドと G4 DNA との結合
○山口 朋也[1]、藤本 和久[1]、長門石 曉[2]、津本 浩平[2]、永田 崇[3]、片平 正人[3]、深澤 海斗[4]、大吉 崇文[4] (1. 九産大、2. 東大、3. 京大、4. 静大)

© 2024 公益社団法人日本化学会

1,3-ジエンの二官能基化反応による疎水基の一段階導入と生物活性物質への応用

(関西大化学生命工[1]・東京薬大薬[2]) ○西 美沙紀[1]・山口 歩[1]・青山 洋史[2]・大洞 康嗣[1]

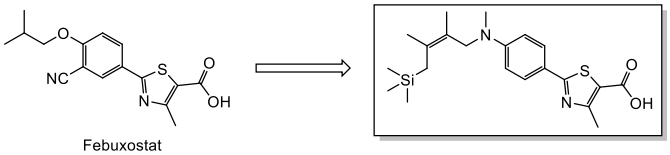
One-Step Introduction Strategy of Hydrophobic Groups via Difunctionalization Reaction of 1,3-Diene and Their Application to Biologically Active Compounds

([1]*Kansai University, Department of Chemistry and Materials Engineering Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering*, [2] *School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy & Life Sciences*) ○Misaki Nishi,[1] Ayumi Yamaguchi,[1] Hiroshi Aoyama,[2] Yasushi Obora[1]

We have previously reported one-step difunctionalization reaction for the introduction of silyl and amino groups onto 1,3-diene.[1] This reaction facilitates the convenient synthesis of amine compounds bearing hydrophobic groups on nitrogen atom. Therefore, we thought that this reaction would be applicable to the development of bioactive compounds containing amino groups. In addition, introduction of liposoluble silyl group into the bioactive compounds will stabilize the hydrophobic environment of the binding pocket.[2] Therefore, the compounds are expected to enhance the bioactivity. In this study, we focused on the xanthine oxidase inhibitor febuxostat and achieved the synthesis of its derivatives using the difunctionalization reaction. We report the synthesis of the compound and the evaluation of its activity as a drug.

Keywords : Xanthine oxidase; Bioactive compounds; Hydrophobic group; Difunctionalization; Febuxostat

当研究室ではこれまでに 1,3-ジエンに対してシリル基とアミノ基を一段階で導入する二官能基化反応を報告している [1)]. 本反応では窒素上に疎水基を有するアミン化合物の合成を簡便に行うことができるため, アミノ基含有の生物活性物質のより良い開発に繋がると考えた. それに加え, 化合物にケイ素置換基を導入することでより脂溶性が向上し, 結合ポケットの疎水性環境を安定させるという観点から薬剤の活性が高くなることが期待されている [2)]. 本研究ではキサンチンオキシダーゼ阻害薬であるフェブキソスタットに着目し, 化合物の設計と二官能基化反応によるシリル基含有誘導体の合成を達成した. 本講演ではその化合物の合成法と, 薬剤としての活性評価について報告する.



Febuxostat

1) K. Torii, A. Kawakubo, X. Lin, T. Fujihara, T. Yajima, Y. Obora, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 4888.

2) N. Vasudevan, Z. Motiwala, R. Ramesh, S. B. Wagh, R. D. Shingare, R. Katte, A. Anand, S. Choudhary, A. Kumar, R. S. Gokhale, K. A. Kulkarni, D. S. Reddy, *Chem. Eur. J.*, **2023**, *259*, 115633.

© The Chemical Society of Japan

ネオペンチル標識基を有する放射性標識活性化エステルを用いた ^{211}At 標識抗体の合成研究

（東工大院物質理工[1]・千葉大院薬[2]）○多田 匡利[1]・貝塚 祐太[2]・上原 知也[2]・田中 浩士[1]

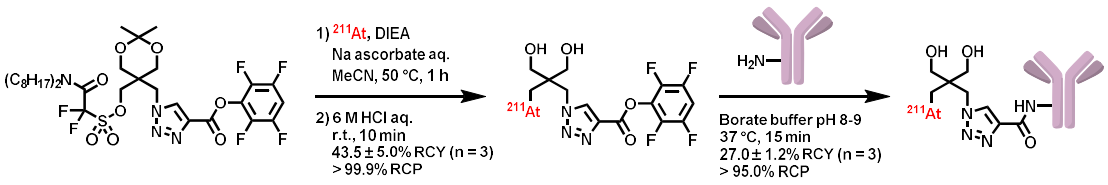
Synthetic Studies of ^{211}At-Labelled Antibodies using Radiolabelled Activated Esters with Neopentyl-Labeling Group

([1]*Departmet of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University*) ○Masatoshi Tada[1], Yuta Kaizuka[2], Tomoya Uehara[2], Hiroshi Tanaka[1]

We are developing a neopentyl (NP)-labelling group for radiohalogens. The NP labeling group can stably bind halogens in vivo, involving not only fluoride-18 and astatine-211 (^{211}At). ^{211}At is a halogen used in targeted alpha therapy. However, it is difficult to directly label antibodies with ^{211}At using a NP-labeling group by nucleophilic substitution because antibodies are denatured in organic solvents. In this study, the aim was to develop activating esters with an ^{211}At-labelled NP group for the preparation of ^{211}At-labelled antibodies. The ^{211}At-labeled activated esters can rapidly radiolabel antibodies through an amino group in water. The ^{211}At-labelled activated ester was synthesized by ^{211}At-labelling of bifunctional labeling precursors followed by deprotection of the acetonide groups on the solid phase. The activated ester was successfully used for two-step ^{211}At labelling of EGFR antibodies.

Keywords : alpha rays, solid-phase extraction, radio therapy, click reaction, astatine

当研究室では、効果的な癌治療が期待される標的α線治療用ハロゲンのアスタチン-211（^{211}At）を、生体内で安定に結合できるネオペンチル（NP）標識基の開発を行っている。しかし癌に高集積することが期待される抗体などのリガンドは、有機溶媒中で変性する可能性があるため、^{211}At を求核置換反応により直接標識することは困難である。そこで本研究では、NP 標識基を利用した ^{211}At 標識活性化エステルを開発し、それを用いて ^{211}At 標識抗体を合成することを目的とした。放射性標識活性化エステルは、アミノ基を有する抗体などのリガンドを、水中で速やかに放射性標識し、放射線診断薬、治療薬の合成を可能とする。二官能性の標識前駆体に対して ^{211}At を標識後、固相上でアセトニド基の脱保護を行うことで、簡便に ^{211}At 標識合成活性化エステルの合成を達成した。本活性化エステルを用いて、EGFR 抗体を二段階 ^{211}At 標識することに成功した。



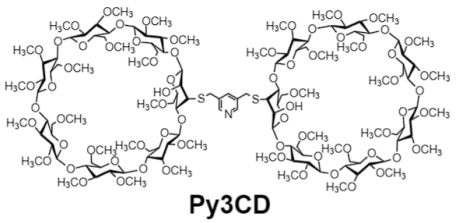
1) H. Suzuki *et al., J. Med. Chem.*, **2021**, *64*, 15846.
2) I. Sasaki *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, *21*, 7467-7472.

© The Chemical Society of Japan

Optimization and Catalytic Approach of a Methylation Reaction, for the Scale-up Synthesis of Cyclodextrin Dimers

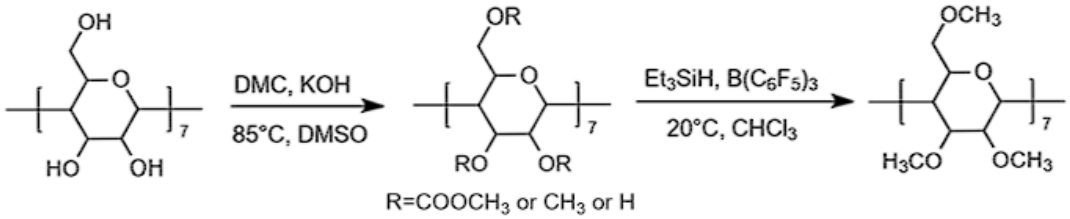
(*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*)
○Alex Hevin, Atsuki Nakagami, Hiroaki Kitagishi
Keywords: *Cyclodextrin*; *Methylation Reaction; Dimethyl Carbonate; Scale up; Antidote*

HemoCD[1] is an inclusion complex between a pyridine-linked *O*-methylated cyclodextrin dimers (Py3CD), and an iron porphyrin. Although experiments have shown that this compound effectively removes carbon monoxide *in vivo,*[2] a lot more data must be gathered before it can be used on humans. This study aims to adapt this compound's synthesis protocol to large scale production for drug safety research and ultimately international usage.


Py3CD

In this work, the targeted step is the methylation of cyclodextrin (CD). The conventional protocol utilizes methyl iodide in combination with sodium hydride to form about 60% of per-*O*-methylated compound. Since methyl iodide is toxic, and sodium hydride is flammable and explosive, we have been meaning to develop a safe, efficient, and inexpensive protocol for the O-methylation of CDs: a two-step pathway that utilizes dimethyl carbonate with potassium hydroxide, and triethylsilane with a catalytic amount of tris(pentafluorophenyl)borane.

β-CD was first dissolved in a solution of DMSO, with an excess of dimethyl carbonate and a small amount of potassium hydroxide (0.3 equivalent) at 85°C. A mixture of methylated and carbomethoxylated compounds has been obtained, with over 90% of the alcohol sites being substituted. The mixture of methylated and carbomethoxylated compounds has then been dissolved in chloroform with triethylsilane (4 equivalents) and catalytic amount of tris(pentafluorophenyl)borane (5% mol) at room temperature. The carbomethoxylated groups have been converted into methylated ones, [3] and per-*O*-methylated CD has been successfully obtained in *ca.* 65% yield.



1) H. Kitagishi *et. al., Chem. Commun.*, **57,** 148-173 (2021)**.**
2) Q. Mao *et al.*, *PNAS*, **120**, e2209924120 (2023).
3) V. Gevorgyan *et al., J. Org. Chem.*, **66,** 1672-1675 (2001).

© The Chemical Society of Japan

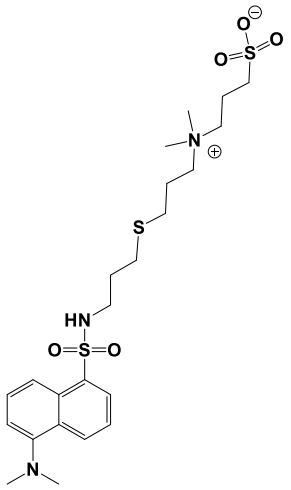
双性イオンを含む脂質二重膜接着分子の合成（Ⅱ）

（埼大院理工、2. 埼大先端ラボ、3. 埼大戦略研究）○米林 広一[1]・松下 隆彦[1,2,3]・小山 哲夫[1]・幡野 健[1,2,3]・松岡 浩司[1,2,3]
Synthesis of Lipid Bilayer-Adhesive Molecules with Zwitterionic Ions (II) ([1]*Graduate School of Science & Engineering, Saitama University*, [2]*Advanced Institute of Innovative Technology, Saitama University,* [3]*Strategic Research Center, Saitama University*) ○Koichi Yonebayashi[1], Takahiko Matsushita[1,2,3], Tetsuo Koyama[1], Ken Hatano[1,2,3], Koji Matsuoka[1,2,3]

This study aims to develop novel molecules that adhere to surfaces such as cells and liposomes. The characteristic feature is the use of zwitterionic ions that interact with phospholipid hydrophilic groups as membrane adhesion groups, instead of lipids that interact with phospholipid hydrophobic groups. In this study, we report the synthesis of sulfobetaine modified with a dansyl group to visualize membrane adhesion. First, allylamine was quantitatively dansylated. Then, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DPAP) was added as a reaction initiator, and the thiolene reaction of the dansyl group and the zwitterion was carried out in methanol to achieve the synthesis of dansyl-modified sulfobetaine.
Keywords : Zwitterionic Ions; Lipid Bilayer Adhesion

本研究では、細胞やリポソーム等の表面に接着する新規分子の開発を目指している。特徴は、リン脂質疎水基と相互作用する脂質ではなく、リン脂質親水基と相互作用する双性イオンを膜接着基として用いることにある。今回は、膜接着を可視化する目的でダンシル基を修飾したスルホベタインを合成したので報告する。

まずはアリルアミンを定量的にダンシル化した。続いて反応開始剤として 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DPAP)を加え、ダンシル基と双性イオンのチオールエン反応をメタノール中で行ったところ、ダンシル修飾スルホベタインの合成を達成した。



1) Xifei Yu, *et al.*, *Nature Materials*, **2012**, *11*, 468-476.

© The Chemical Society of Japan

人工ヘムタンパク質モデル錯体と一酸化窒素の水中における相互作用に関する検討

(同志社大理工[1]・佐賀大農[2]・兵庫県大理[3]) ○中上 敦貴[1]・堀谷 正樹[2]・當舎 武彦[3]・北岸 宏亮[1]

Investigation on the interaction of artificial heme protein model compounds with nitric oxide in water ([1]*Faculty of Science and Engineering, Doshisha University*, [2]*Faculty of Agriculture, Saga University*, [3]*School of Science, University of Hyogo*) ○Atsuki Nakagami,[1] Masaki Horitani,[2] Takehiko Tosha,[3] Hiroaki Kitagishi [1]

Nitric oxide (NO) is produced endogenously by NO synthase (NOS) from L-arginine. NO is a gaseous signaling molecule which mainly plays as a vasodilator in biological system. While NO interacts with heme iron in heme proteins, reactions of NO are complicated due to its reactivity as a radical species. We are currently focusing on the reaction and affinity of heme against NO using our original heme protein model, “hemoCD” (Fig. 1). HemoCDs are inclusion complexes consisting of linked cyclodextrin dimers and a water-soluble iron porphyrin and unique compounds in terms of its availability as heme protein models in water[1)]. In this work, we investigated on the interaction of hemoCDs with NO in water by several spectroscopic techniques. We found that solution’s pH and the structures of hemoCDs influence on the reactivity with NO (Fig. 2).

Keywords : Porphyrin; Cyclodextrin; Hemeprotein model; Nitric oxide; Signaling molecule

一酸化窒素(NO)は L-アルギニンを基質として NO 合成酵素 (NOS)により生体内で産出されており，主に血管拡張作用の生理機能を有するガス状シグナル分子である。NO はヘムタンパク質中のヘム鉄と相互作用し，さらにラジカル分子として高い反応性を有するため，その反応は複雑である。我々は独自のヘムタンパク質モデル「hemoCD」(Fig. 1)を用いて，ヘムに対する NO との反応や親和性について現在研究を進めている。hemoCD は架橋されたメチル化シクロデキストリン二量体と水溶性鉄ポルフィリンからなる包接錯体であり，水中で機能する唯一の合成型人工ヘムタンパク質モデルである [1)]。本研究では，hemoCD と NO との水中での相互作用を分光的に検討し，pH や hemoCD の構造に依存した反応性の違いを明らかにした(Fig. 2)。

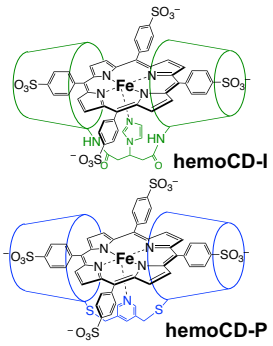


Fig. 1. Structures of hemoCDs.

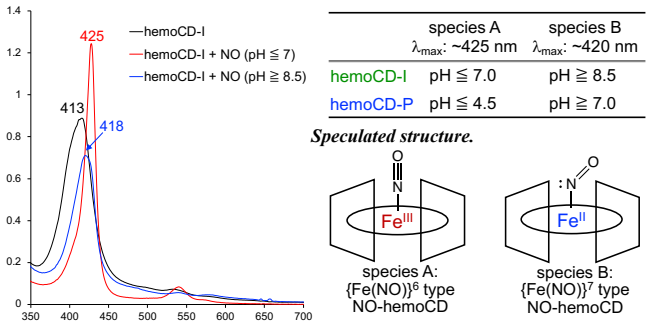


Fig. 2. UV-vis spectra of hemoCD-I with NO in water at different pHs and speculated structures of hemoCD/NO complex.

1) Kitagishi, H.; Kano, K., *Chem. Commun.,* **2021**, *57*, 148.

© The Chemical Society of Japan

一酸化窒素還元酵素を模倣した水溶性ヘム/非ヘム鉄二核超分子錯体の構築

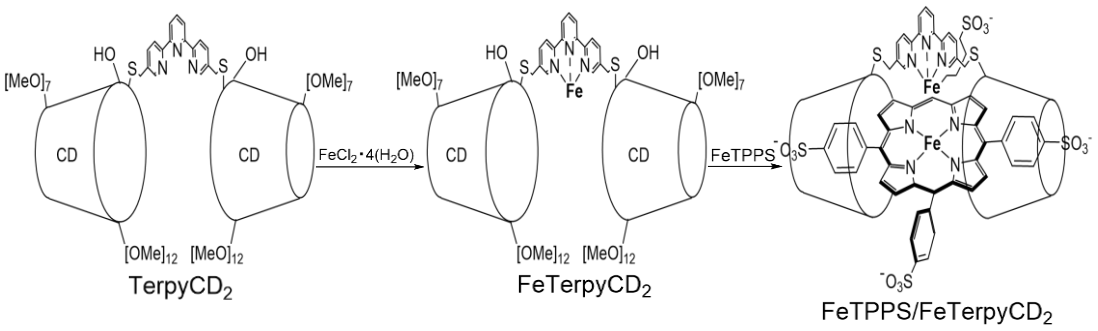
（同志社大理工）○大塚 広幹・中上 敦貴・北岸 宏亮

Construction of water-soluble heme/non-heme iron binuclear supramolecular complexes mimicking nitric oxide reductase (*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Hiroki Otsuka, Atsuki Nakagami, Hiroaki Kitagishi

In bacteria, membrane-integrated nitric oxide reductase (NOR) has a heme/non-heme iron binuclear active site that catalyzes the reduction of nitric oxide (NO) to nitrous oxide (N_2O). The reaction mechanism of NOR has not been fully elucidated and a synthesis model system is expected to be constructed, but no system functioning in water has been reported at present. In this study, we constructed a water-soluble synthetic NOR model compound (FeTPPS/Fe$TerpyCD_2$). We synthesized a methylated cyclodextrin dimer linked by a terpyridine ($TerpyCD_2$) and coordinated iron to the linker to obtain a Fe$TerpyCD_2$. Subsequently, an iron binuclear complex (FeTPPS/Fe$TerpyCD_2$) was formed by complexation between a Fe$TerpyCD_2$ and an iron porphyrin (FeTPPS).

Keywards : Nitric oxide reductase; Iron binuclear complex; Synthesis model; Cyclodextrin; Porphyrin

バクテリアに含まれる膜複合型一酸化窒素還元酵素 (NOR) はヘム/非ヘム鉄の二核中心を持ち、一酸化窒素 (NO) から亜酸化窒素 (N_2O) への還元を触媒する。NOR の反応機構は完全には解明されておらず、モデル系を用いた解析が進められている [1]。しかし、水中で機能する合成モデルは未だ報告されていない。本研究では、水溶性鉄ポルフィリンとメチル化シクロデキストリン二量体の超分子錯体を合成して水溶性 NOR モデルの構築を試みた。Scheme 1 に基づき、ターピリジル基をリンカー部位に持つメチル化シクロデキストリン二量体 ($TerpyCD_2$) を合成し、この $TerpyCD_2$ に鉄イオンを配位させて Fe$TerpyCD_2$ を合成した。その後、鉄ポルフィリン (FeTPPS) に Fe$TerpyCD_2$ を包接させ、ヘム/非ヘム鉄二核超分子錯体を合成した。



Scheme 1. Synthesis of the supramolecular FeTPPS/Fe$TerpyCD_2$ complex.

1) J. B. Harland et al. *Inorg. Chem.*, 2023, **246**, 112280.

© The Chemical Society of Japan

人工シデロフォア–鉄錯体修飾基板を用いた微生物固定化における表面電荷の影響

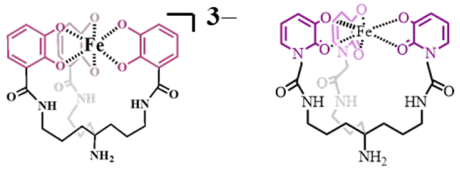
(名工大院工[1]、愛工大工[2]) ○岩井 佑介[1]、宮本 政和[1]、猪股智彦[1]、小澤智宏[1]、増田秀樹[2]

Influence of surface charge on microbial immobilization using artificial siderophore-iron complex modified substrates ([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,* [2]*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Yusuke Iwai,[1] Masakazu Miyamoto,[1] Tomohiko Inomata,[1] Tomohiro Ozawa,[1] Hideki Masuda[2]

Microorganisms secrete small molecular chelates called siderophores to uptake iron ions. We have developed the technique for immobilizing and detecting microorganisms using the substrates modified with artificial siderophore-iron complexes. Receptors on the cell membrane of the microorganisms recognize the structure of the artificial siderophore complex on the substrate and can selectively capture the microorganisms. However, several microbial species recognize the same artificial siderophores, making it difficult to capture them selectively. In this study, we investigated the immobilization and detection of microorganisms using electrode substrates modified with artificial siderophore iron complexes of the catechol and pyridone types. We focused on the difference in the cell surface charge of microorganisms and synthesized and characterized artificial siderophore-iron(III) complexes with similar structures but different charges. We prepared the substrates modified with them and observed the influence of the charge on the immobilization of various microorganisms.

Keywords：Artificial Siderophores, Selective immobilization of microbes, The influence of the charge on microbes

微生物は鉄イオンを取り込むためにシデロフォアと呼ばれる小分子キレート化合物を産生し、鉄を捕捉している[1)]。これまでに本研究室では人工シデロフォア鉄錯体を修飾した基板を用いた微生物の固定・検出技術を開発してきた[2)]。微生物の細胞膜に存在するレセプターが基板上の人工シデロフォア錯体の構造を認識し、微生物を選択的に吸着させることができるが、いくつかの微生物種は同じ人工シデロフォアを認識するため、それらを選択的に吸着させることが困難である。本研究では、微生物の細胞表面の電荷の違いに着目し、構造は類似しているが電荷の異なるカテコール型およびピリドン型の人工シデロフォア鉄錯体を合成し、その性能評価を行った。続いて、これらの錯体を電極上に修飾し、各種微生物の固定・検出における電荷の影響を検討した。



$K_3[FeL_{C3}]$ $[FeL_{P3}]$

Fig 1. Artificial siderophore-iron(Ⅲ), catecholate type ($K_3[FeL_{C3}]$: Left) and pyridone type ($[FeL_{P3}]$: Right)

1) R.C.Hider, X. Kong, *Nat. Prod. Rep.*, **2010**, *27*, 637-657.
2) T. Inomata et al., Biosens. Bioelecron., **2007**, *23*, 751-755.; T. Inomata et al., Langmui, **2012**, *28*,1611-1617.; T. Inomata et al., Dalton Trans., **2013**, *42*, 16043-16048.; T. Inomata et al., Inorg. Chem., **2023**, *62* , 40, 16362-16377

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン化ドデカボレートへのリンカー導入がカオトロピック性に与える影響

(信大繊維[1]・信大 RISM[2]) ○中村 響[1]・木村 睦[1,2]・北沢 裕[2]

Effect of Introducing a Linker into Halogenated Dodecaborates on Their Chaotropic Properties

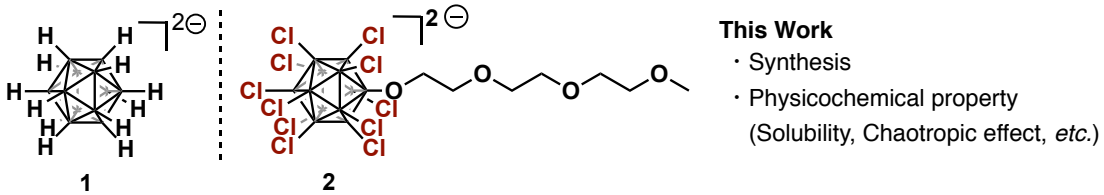
([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials*) ○Yuta Koike,[1] Mutsumi Kimura,[1,2] Yu Kitazawa[2]

Dodecaborate is a di-anionic boron cluster, and its physicochemical properties can be tuned by surface chemical modification. Halogenated dodecaborates have been reported to show a super-chaotropic nature, which disrupts hydrogen bonds among water molecules in water. Recent reports suggest that halogenated dodecaborates could serve as a novel membrane transport carrier. In this study, we investigate the chaotropic nature of halogenated dodecaborates possessing an alkyl linker on its surface.

Keywords: Dodecaborate, Membrane transport, Chaotropic

ドデカボレート ($B_{12}H_{12}^{2-}$ **1**) は負電荷を 2 個帯びたアニオン性ホウ素クラスター分子であり、表面の化学修飾が可能である(1)。表面にハロゲン化を導入したドデカボレートは、カオトロピック性 (水中で水分子同士の水素結合の形成を阻害する性質) が高いことが知られている。ごく最近、このカオトロピック性を利用することで、ハロゲン化ドデカボレートが新規の細胞膜透過キャリア (膜透過を促進する分子) として機能することが報告された(2)。しかし、現状では不明点も多く、高分子の細胞膜透過が挑戦課題となっている。当研究室では、この課題に対して、ハロゲン化ドデカボレートとカーゴ (細胞内に導入したい分子) を共有結合でつなげるアプローチを着想している。そこで本研究ではリンカー含有ハロゲン化ドデカボレートの合成法の開発と、本分子のカオトロピック性評価を分光法・計算化学を組み合わせることで調査したので報告する。

種々検討の結果、塩基存在下、水酸化体 ($B_{12}Cl_{11}OH^{2-}$) に対して Methyl-PEG3-bromide を反応させることで、目的のリンカー体 (**2**) を合成できることを見出した。**2** は水に対して高い溶解性を示し、分光学的手法と計算化学を組み合わせることでカオトロピック性を有していることも確認できた。また、細胞毒性や細胞膜透過キャリアとしての評価も行ったので併せて報告する。



1 **2**

(1) Spokoyny, A. M. *et al. Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2333–2350.
(2) Nau, W. M. et al. *Nature* **2022**, *603*, 637–642.

© The Chemical Society of Japan

制御ラジカル重合で作製したオリゴマーのライブラリ構築とそのペプチド認識能評価

(九大工[1]・九大院工[2]) ○多田 隼人[1]・森口 ほの華[2]・井芹 将太[2]・辻 爽太郎[2]・永井 薫子[2]・星野 友[2]

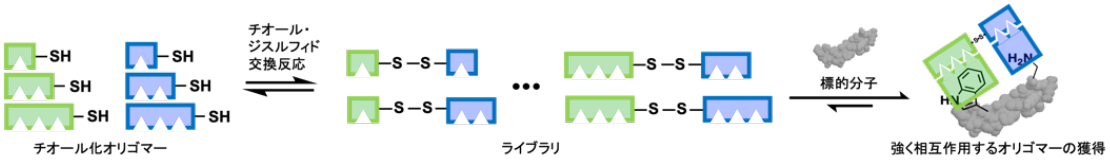
Construction of a precise oligomer library and evaluation of its molecular recognition ability

(*[1]Faculty of Engineering, Kyushu University, [2]Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○[1]Hayato Tada, [2]Honoka Moriguchi, [2]Shota Iseri, [2]Sotaro Tsuji, [2]Yukiko Nagai, [2]Yu Hoshino

Synthetic polymers that recognize target molecules and modulate their function are attracting attention as substitutions of antibodies. Recently, Hoshino et al. reported that oligomers with well-defined molecular weight and sequence (precision oligomers)[1][2] recognize amino acid sequences on target peptides. However, the complicated synthesis process of precision oligomers disturbs the optimization of its sequence and chemical structure for specific recognition. Therefore, a novel rapid screening system for identifying oligomers that interact with target molecules has been required. In this study, we investigated the construction of a dynamic combinatorial library (DCL)[3] consisting of precision oligomers with different sequences for self-screening. Precision oligomers were prepared via RAFT polymerization using tert-butylacrylamide and acrylic acid. The thiol moiety provided by the trithiocarbonate terminal group was investigated to construct the DCL using the thiol/disulfide exchange reaction. In this presentation, we discuss the conditions (solvent, pH, temperature, etc.) for DCL and the behaviors against the target peptide with hydrophobic and cationic sequences.

Keywords : Molecular Recognition, Screening, Peptide, Oligomer, Drug discovery

標的分子を認識して結合し、その機能を調節する合成高分子は、高価な抗体の代替品として期待される。最近、規定された分子量とモノマー配列をもつ低分子ポリマー(精密オリゴマー[1])が、標的ペプチドのアミノ酸配列を認識して特異的に結合できることが報告された[2]。しかし、精密オリゴマーの合成は煩雑で、標的認識能の高いモノマー配列の最適化は容易ではない。そこで本研究は、標的分子と相互作用するオリゴマーを迅速にスクリーニングする手法の開発を目的とする。そのために、様々な配列の精密オリゴマー群からなる動的コンビナトリアルライブラリ(DCL)[3]を構築し、動的平衡下でセルフスクリーニングを狙う。疎水性モノマー(*tert*-Butylacrylamide)とアニオン性モノマー(Acrylic acid)を用いた RAFT 重合で精密オリゴマーを合成し、SH 基を提示することで、チオール/ジスルフィド交換反応からなる DCL 構築を検討した。本発表では、DCL 構築条件の検討(溶媒、pH、温度など)と、標的分子として疎水性とカチオン性の配列をもつペプチドを添加した際の結果について報告する。



[1] J. Lawrence *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, 138, 6306. [2] Y. Hoshino *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, No. e202206456. [3] J. Lehn *et al*., *Proc. Natl. Acad. Sci*. **1997**, 94, 2106.

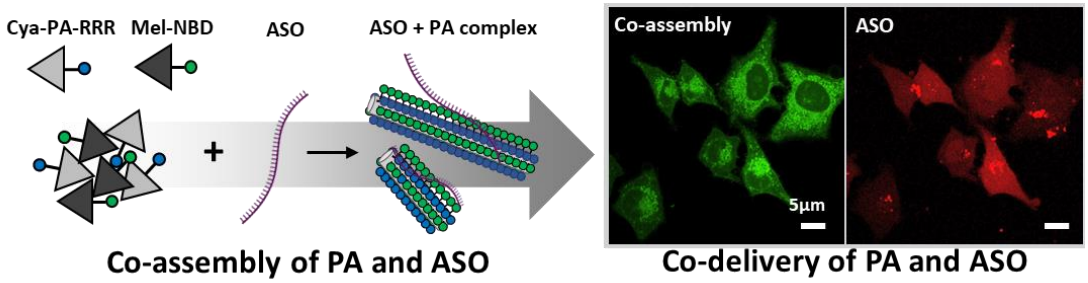
© The Chemical Society of Japan

Enhancing Cellular Uptake of Nucleic Acid Drug by Co-assembly of Peptide Amphiphile

([1]*Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Kyushu University)*
○Ingram Tan,[1] Rie Wakabayashi,[1] Noriho Kamiya,[1] Masahiro Goto[1]
Keywords: Peptide Amphiphile, Self-assembly, Drug Delivery, Antisense Oligonucleotide

Nucleic acid drugs such as antisense oligonucleotide (ASO) does not enter cells easily owning to their anionic and highly hydrophilic nature. Moreover, uptake of nucleic acid drugs by endocytosis reduces their potency due to lysosomal entrapment and the subsequent enzymatic breakdown[1]. Here, peptide amphiphiles (PAs) are used to enhance the cellular uptake of ASO by method of direct cellular internalization, thereby improving their potency. PAs are supramolecules that self-assemble in aqueous solution, additionally having biocompatibility and biodegradability benefits.

In this study, Cyanuric acid-modified PA (Cya-PA) and Melamine-Nitrobenzofurazan (Mel-NBD) monomers that can co-assemble into size-tunable nanofibers were used[2]. These co-assembled nanofibers have been shown capable of non-endocytic cellular internalization. Cya-PAs were modified with triple-arginine sequence (Cya-PA-RRR), giving the nanofibers positive charge. ASO can complex with Cya-PA-RRR and Mel-NBD by mixing with the positively-charge nanofibers or co-annealing with the PA monomers. The size of the complexes can be controlled with Cya-PA-RRR monomers of different lengths. *In vitro* experiment showed that complexation of ASO with PAs significantly enhanced cellular uptake of ASO into HeLa cancer cells. The size of complexes was observed to be a crucial parameter in designing efficient carrier for cellular delivery of ASO.



1) Lin, M., & Qi, X. *Pharmaceutics* **2023**, *15*(5), 1450.
2) R. Wakabayashi, H. Obayashi, R. Hashimoto, N. Kamiya, M. Goto. *Chem. Comm.* **2019,** *55*(49), 6997-7000.

© The Chemical Society of Japan

両親媒性ペプチド集合体のダイナミクスが細胞内取り込みに与える影響

（九大工・九大院工）○藤原 裕大・若林 里衣・神谷 典穂・後藤 雅宏
Influence of dynamics of supramolecular assemblies of peptide amphiphiles on cellular internalization (*School of Engineering and Graduate School of Engineering, Kyushu University*) ○Fujiwara Yudai, Rie Wakabayashi, Noriho Kamiya, Masahiro Goto

Supramolecules formed by self-assembly of peptide amphiphiles (PAs) exhibit dynamic properties (dynamics) derived from non-covalent bonds. It has been reported that dynamics of PA assembly affect cellular behaviors such as binding to extracellular receptors, followed by signal transduction.[1] However, the influence of PA assembly dynamics on cellular uptake has not yet been understood. In this study, we focused on hydrogen bonds in the core of PA assemblies and formed PA assemblies with various hydrogen bonding units. The dynamics of these PA assemblies were analyzed by fluorescence recovery after photobleaching using fluorescently labeled PAs, suggesting that the dynamics could be modified by changing the hydrogen bonding units. In this presentation, we will report on the effect of supramolecular dynamics on cellular uptake using PA assemblies with altered dynamics.
Keywords : Supramolecular; Peptide amphiphile; dynamics; cellular uptake

両親媒性ペプチド (peptide amphiphile, PA) が自己組織化し形成する超分子は、非共有結合由来の動的な特性（ダイナミクス）を示す。これまでに、PA 集合体のダイナミクスが細胞外受容体へのシグナル入力に影響することが報告されているが [1]、PA 集合体の細胞内取り込みに与える影響は未解明である。そこで本研究では、PA 集合体のコア部の水素結合に着目し、水素結合ユニットの数や種類を変更した様々な PA 集合体を形成した。蛍光標識 PA を導入した PA 集合体を用いて光褪色後蛍光回復法により解析したところ、水素結合ユニットの変化によってダイナミクスが変化することが示唆された。本講演では、各 PA 集合体をがん細胞に作用させた際の取り込み挙動（取り込み量、局在）について報告し、超分子ダイナミクスが細胞内取り込みに与える影響に関して議論する。

1) Z. Álvarez *et al.,* Bioactive scaffolds with enhanced supramolecular motion promote recovery from spinal cord injury. *Science,* **374**, 848-856 (2021).

© The Chemical Society of Japan

末端配列の改変による両親媒性ペプチド共集合体の階層構造制御と液-液相分離環境での局在観察

（九大工・九大院工）○水口 敬貴・若林 里衣・神谷 典穂・後藤 雅宏

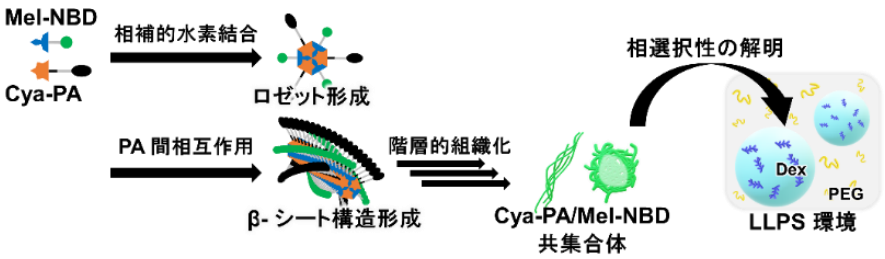
Control of hierarchical structures of peptide amphiphile co-assemblies by changing the terminal sequence and observation of their localization in liquid-liquid phase separated environment

(*School of Engineering and Graduate School of Engineering, Kyushu University*)
○Yoshiki Mizuguchi, Rie Wakabayashi, Noriho Kamiya, Masahiro Goto

In the cells, non-membrane organelles are formed by liquid-liquid phase separation (LLPS) and considered to contribute to control intracellular reactions, but the mechanism remains to be elucidated. We have previously reported that peptide amphiphiles and small fluorescent molecules with complementary hydrogen bonding sites (Cya-PA and Mel-NBD) co-assemble to form peptide supramolecules, whose hierarchical structures play a role in the phase selectivity in a LLPS environment[1]. In this study, we aimed to elucidate the factors that determine the phase selectivity in a LLPS environments, and we formed varied hierarchical structures of peptide co-assemblies by designing Cya-PA with different amino acid sequences at the C-terminus, Cya-$(C_6)_3$-FEFEGXXX$_{NH2}$ (XXX = RRR, DDD, HHH). In this presentation, we will report on the changes in the hierarchical structures of the peptide assemblies and the observed localization of each assembly in the LLPS environment.

Keywords : Supramolecular; Peptide amphiphile; Hierarchical structure; Liquid-liquid phase separation

細胞内では液-液相分離 (LLPS) により形成される非膜オルガネラの存在が反応制御に寄与すると考えられているが、そのメカニズムは未解明な点も多い。我々はこれまでに、相補的水素結合部位を導入した両親媒性ペプチド (Cya-PA) と蛍光小分子 (Mel-NBD) が共集合し形成されるペプチド超分子において、階層的な構造が LLPS 環境における相選択性に寄与する可能性を示した[1]。本研究では LLPS 環境での相選択性を決める要因の解明を目的とし、末端に異なる性質のアミノ酸を導入した Cya-PA、Cya-$(C_6)_3$-FEFEGXXX$_{NH2}$ (XXX = RRR, DDD, HHH) を用いてペプチド共集合体を形成させた。本講演では、Cya-PA の配列を変えたことによるペプチド共集合体の階層構造の変化と各共集合体の LLPS 環境での局在の観察結果について報告する。



[1] H. Obayashi *et al.*, *Chem. Commun.*, **59**, 414-417 (2023).

© The Chemical Society of Japan

除去可能なペプチドステープリングによるペプチド構造・機能の制御

（名大院工[1]・名大ナノライフ研[2]）○土岐 優介[1]・小澤 英知[1]・林 剛介[1]・村上 裕[1,2]

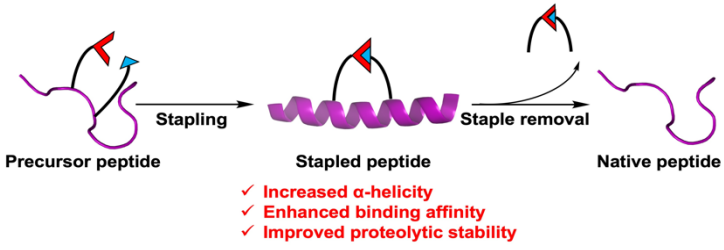
Regulation of peptide structure and function via removable peptide stapling strategy

([1]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Institute of Nano-Life-Systems, Nagoya University*) ○Yusuke Toki,[1] Eichi Ozawa,[1] Gosuke hayashi,[1] Hiroshi Murakami[1,2]

Chemical peptide stapling is a strategy for stabilizing or destabilizing the secondary structure of synthetic peptides. Only a few tracelessly removable stapling strategies have been developed so far to switch the functionality of stapled peptides and restore the native peptide sequences. However, anchor sites of previously-reported removable stapling strategies are limited to cysteine or methionine residues[1,2], which are less abundant among 20 proteinogenic amino acids and thus are only applicable to the limited number of peptide sequences. In this presentation, we present a novel tracelessly removable stapling strategy employing ring-closing metathesis. We synthesized several stapled peptides and tested the staple removal reactions. Then, the peptide functions such as α-helicity, binding affinity to target proteins, and degradation resistance to proteases were evaluated after stapling and after staple removal.

Keywords：Stapled Peptide, Ring-closing Metathesis, Peptide Secondary Structure

ペプチドステープリングは合成ペプチドの二次構造を安定化、または不安定化させる手法である。ステープリング反応の後、ステープリング部位を除去して天然ペプチド配列に戻すことができれば、ペプチドの構造・機能制御の幅が広がるが、このような方法論は未だに数例しか存在しない。過去の例では、アンカー部位として、20 種類のアミノ酸の中では出現率が低いシステイン、メチオニン残基を利用しているため[1,2]、利用可能なペプチド配列は限られていた。本発表では、閉環メタセシス反応を用いたトレースレスに除去可能な新規ペプチドステープリング戦略について報告する。複数のステープルペプチドを合成し、ステープル反応およびステープル除去反応の検討を行った。また、ステープル除去前後におけるペプチドのα-ヘリシティ、標的タンパク質に対する結合親和性、プロテアーゼに対する分解耐性を評価した。



1) Grison, M. C., Burslem, M. G., Miles, A. J., Pilsl A L., Yeo, J. D., Imani Z., Warriner, L. S., Webb, E. M., Wilson, J. A., *Chem. Sci.*,**2017**, 8, 5166-5171.
2) Shi, X., Zhao, R., Jiang, Y., Zhao, H., Tian, Y., Jiang, Y., Li, J., Qin, W., Yin, F., Li, Z., (2018) *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 3227-3232.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

アルギニン・グリシン・グリシン配列をベースとした環状ペプチドと G4 DNA との結合

（九産大生命[1]・東大院工[2]・京大エネ理工[3]・静大院理[4]・静大院創造[5]・静大グリーン研[6]）○山口朋也[1]、藤本和久[1]、長門石曉[2]、津本浩平[2]、永田　崇[3]、片平正人[3]、深澤海斗[4]、大吉崇文[4,5,6]

Cyclic peptides based on Arg/Gly/Gly sequences and their bindings to G4 DNAs ([1]*Faculty of Life Science, Kyushu Sangyo University*, [2]*School of Engineering, The University of Tokyo*, [3]*Institute of Advanced Energy*, *Kyoto University*, [4]*Graduate School of Science*, [5]*Graduate School of Integrated Science and Technology,* [6]*Research Institute of Green Science and Technology, Shizuoka University*) ○ Tomoya Yamaguchi,[1] Kazuhisa Fujimotoi,[1] Akira Nagatoishi,[2] Kouhei Tsumoto,[2] Takashi Nagata,[3] Masato Katahira,[3] Kaito Fukasawa,[4] Takanori Oyoshi[4,5,6]

We have prepared cyclic peptides including an Arg/Gly/Gly (RGG) sequence to investigate the binding of a G4 binding protein, TLS/FUS, to G4s because RGG domains play a key role in the interaction between TLS/FUS and G4s. The cyclic peptides consist of R, G, G, Y (or F) and X residues and some D-residues are in the circles.

A cyclic peptide, c(dRGGdYK), was found to probably form a type II β turn structure by NMR analysis. The secondary structures of RGG domains in TLS/FUS can be β turns according to its CD analysis, etc, so that the above finding suggests that the cyclic peptides synthesized in this study are expected to associate with G4s. The bindings of cyclic peptides to G4 DNAs were analyzed by filter binding assay and microscale thermophoresis. In the binding analysis, c(dRGGdFK) and c(RGGFdK) strongly interact with G4s as compared with c(dRGGdYK) and c(RGGYdK).

Keywords : Cyclic peptide, G4 binding protein, β turn structure, G4 DNA

グアニン四重鎖構造（G4）結合タンパク質の一つである TLS/FUS が G4 と結合する際、RGG（アルギニン・グリシン・グリシン）領域が重要な役割を果たしている。そこで我々は RGG 配列を含む環状ペプチド群を合成し、TLS/FUS の G4 結合機構の解明へと展開していくことにした。

合成した環状ペプチドの一つである c(dRGGdYK) は TypeII のβターン構造を形成している可能性が極めて高いことが NMR によって明らかとなった。実際 TLS/FUS の CD スペクトル解析より、この RGG 領域がβターン構造を形成していることが示唆されていることから、今回合成した環状ペプチド群が G4 DMA に結合することが期待される。そこで Filter Binding Assay や MicroScale Thermophoresis によって G4 との結合能を調べたところ、c(dRGGdFK)、c(RGGFdK) が c(dRGGdYK)、c(RGGYdK) に比べて G4 に強く結合することがわかった。前者の解離定数が数十 μM であったのに対して、後者のは 100 μM 前後であった。また両者ともに鏡像体レベルでは c(dRGGdFK)、c(dRGGdYK) の方が c(RGGFdK)、c(RGGYdK) より強い結合力を示した。

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 H936(9号館 [3階] 936)

[H936-1pm] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：佐藤 慎一、塚越 かおり

日本語
13:00 ~ 13:10
[H936-1pm-01]
3'UTRを標的としたRNA hacking：RNA高次構造変化に基づく遺伝子発現増加技術

○五木 結愛[1]、勝田 陽介[1,2]、北村 裕介[1]、井原 敏博[1] (1. 熊本大学先端科学研究部、2. 株式会社StapleBio)

日本語
13:10 ~ 13:20
[H936-1pm-02]
DNAナノテクノロジーCatalytic hairpin assembly (CHA) を応用したプロドラッグDNAデコイの開発

○安田 壮秀[1]、森廣 邦彦[1]、岡本 晃充[1] (1. 東京大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[H936-1pm-03]
非環状型人工核酸導入によるGapmer型アンチセンス核酸の毒性変化

○有吉 純平[1]、樋口 昌也[2]、浅沼 浩之[2]、神谷 由紀子[1,2] (1. 神戸薬大、2. 名古屋大院工)

日本語
13:30 ~ 13:40
[H936-1pm-04]
低酸素細胞への送達を目的としたHoechst誘導体とDNA会合体の複合化と機能

○望月 大輔[1]、水谷 美優[1]、前原 大悟[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[H936-1pm-05]
ニトロベンジル基修飾DNAオリゴマーの低酸素細胞蓄積特性

○金山 愛里[1]、前原 大悟[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[H936-1pm-06]
フェニルアゾチアゾール基を導入した刺激応答性DNAの合成と機能

○田村 洸樹[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

14:00 ~ 14:10
休憩

日本語
14:10 ~ 14:20
[H936-1pm-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

Ru錯体を導入したDNAオリゴマーの合成と高次構造変化を活用した光増感反応制御

○原田 紗衣[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
14:20 ~ 14:30
[H936-1pm-08]
19F標識オリゴデオキシヌクレオチドによる生体内分子の検出

○飛田 祐希[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
14:30 ~ 14:40
[H936-1pm-09]
新規ソラレン導入三重鎖形成核酸によるヒト乳がん細胞への選択的な細胞死誘導効果

○外山 春樹[1]、中尾 樹希[1]、堂野 主税[2]、和田 健彦[3]、山吉 麻子[1]、三瓶 悠[1] (1. 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 東北大学多元物質科学研究所)

日本語
14:40 ~ 14:50
[H936-1pm-10]
PCR停止プライマーによるDNA連結法を応用したmRNAライブラリーの構築

○野村 浩平[1]、恩田 馨[1]、鈴木 大輔[1]、村瀬 裕貴[1]、稲垣 雅仁[1]、平岡 陽花[1]、阿部 奈保子[1]、橋谷 文貴[2,3]、木村 康明[1]、阿部 洋[1,2,3,4] (1. 名大院理、2. 名古屋大学物質科学国際センター、3. CREST,国立研究開発法人科学技術振興機構、4. iGCORE,糖鎖生命コア研究拠点)

英語
14:50 ~ 15:00
[H936-1pm-11]
生細胞内の多種マイクロRNAの同時検出

○徐 云嵩[1]、森廣 邦彦[1]、岡本 晃充[1] (1. 東京大学)

日本語
15:00 ~ 15:10
[H936-1pm-12]
アプタマー酵素複合体とDNAzymeを用いた迅速かつ簡便な蛍光によるウイルス検出手法の開発

○芝﨑 義起[1]、三浦 大明[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[H936-1pm-13]
アプタマーと抗体を用いたproximity ligation assayによるモデルマウス脳内のアミロイドβオリゴマー検出

○茨木 利哉[1]、鎌田 晟[1]、細井 千尋[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学)

日本語
15:20 ~ 15:30
[H936-1pm-14]
抗がん剤を担持したDNA Origami DDSキャリアの抗がん活性評価

○谷本 晃一[1]、南出 悠貴[1]、橋本 毬亜[1]、田中 喜貴[1]、真野 祐樹[1]、葛谷 明紀[1] (1. 関西大)

日本語
15:30 ~ 15:40
[H936-1pm-15]

© 2024 公益社団法人日本化学会

向きの揃った膜貫通DNAユニットのその場合成

○武原 春奈[1]、西田 琢臣[1]、葛谷 明紀[1] (1. 関西大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

3’UTR を標的とした RNA hacking：RNA 高次構造変化に基づく遺伝子発現増加技術

（熊大院先端[1]・株式会社 StapleBio[2]）○五木 結愛[1]・勝田 陽介[1, 2]・北村 裕介[1]・井原 敏博[1]
RNA hacking targeting 3'UTR: technology for enhancing gene expression based on alterations in RNA higher-order structure ([1]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*, [2]*StapleBio Inc.*) ○Itsuki Yua,[1] Katsuda Yousuke,[1,2] Kitamura Yusuke,[1] Ihara Toshihiro[1]

Precisely manipulating gene expression levels offers great potential in biotechnology and novel therapeutic strategies for various diseases. While gene suppression methods like siRNA are well-established, there is a need for universally applicable gene enhancement techniques. To address this, we introduce "RNA hacking (RNAh)," targeting the 3'UTR region. RNAh operates across species, leveraging "Staple oligomers" to induce RNA G-quadruplex (RGq) formation by bringing guanine sequences closer.

Staple oligomers applied to induce 3'UTR RGq formation have the potential to enhance mRNA stability by inhibiting degradation pathways, including 3'-to-5' exonuclease reactions. In our presentation, we will showcase our successes in elevating endogenous gene expression linked to disease pathogenesis and enhancing antigen expression in mRNA vaccines through 3'UTR RGq formation.

Keywords : Nucleic acid; Upregulate; Haploinsufficiency; RNA G-quadruplex

生体内において特定の遺伝子の発現量を自在に操作できる技術は、バイオエンジニアリングツールとしてだけでなく、多くの疾患の新規治療戦略を拡張する有用なツールになり得る。しかし siRNA といった遺伝子発現抑制技術とは対照的に、汎用性の高い遺伝子発現増加技術は未だ無い。確かに saRNA や SINE-UP などの開発例はあるものの、これらの技術に関しても臨床応用に進んでいるわけではない。

そこで我々はヒトやマウスといった種間に影響されず、かつ多くの遺伝子を標的下に収めることが可能な「3’UTR を標的領域とした RNA hacking（RNAh）」を提案することにした。RNAh は Staple 核酸と名付けた短鎖核酸により、mRNA 上に存在するグアニンの連続配列を近接させて強固な高次構造である RNA G-quadruplex（RGq）形成を誘起するものである。

Staple 核酸を利用して 3’UTR RGq の形成を誘起すれば、3’-to-5’exonuclease の反応をはじめとする複数の mRNA 分解経路を阻害し、mRNA の安定性を向上させる効果が期待できる。

本発表では疾患原因となる内在性遺伝子の発現量増加や mRNA ワクチンの抗原発現量向上させた結果について報告する。

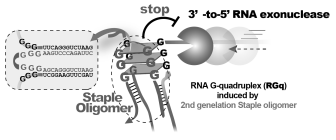


Fig. 1 Staple 核酸による mRNA 分解耐性向上の概略図。

© The Chemical Society of Japan

DNA ナノテクノロジーCatalytic hairpin assembly (CHA)を応用したプロドラッグ DNA デコイの開発

（東大院工）〇安田 壮秀・森廣 邦彦・岡本 晃充
Development of prodrug DNA decoy by catalytic hairpin assembly (CHA) (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) 〇Soshu Yasuda, Kunihiko Morihiro, Akimitsu Okamoto

Catalytic hairpin assembly (CHA), a type of DNA nanotechnology, is a technology that can convert two types of hairpin DNA into one type of dsDNA in a cell using endogenous nucleic acids as catalysts. Many examples of highly sensitive observation microRNAs (miRNAs) have been reported. In this study, CHA is used as a prodrug technology to avoid the side effects of DNA decoys. DNA decoys are synthetic double-stranded DNA containing the binding sequences of specific transcription factors inhibiting their binding to the genome and reducing their activity. We selected miR-21, a tumor-associated miRNA, as the catalytic nucleic acid for CHA and NF-κB as the target transcription factor. By designing two types of hairpin DNA so that the duplex becomes a DNA decoy for NF-κB, we thought that CHA could progress only in tumor cells where the catalytic miR-21 exists, and the function of NF-κB could be suppressed (Figure). As a result of transfection to miR-21(+) tumor cells and miR-21(–) normal cells, CHA reaction proceeded only in tumor cells, and the activity of NF-κB could be reduced only in tumor cells.
Keywords : Nucleic acid therapeutics, DNA decoy, DNA nanotechnology, Catalytic hairpin assembly

DNA ナノテクノロジーの一種である Catalytic hairpin assembly (CHA)は、細胞内の核酸を触媒として化学合成した２種類のヘアピン型 DNA を細胞内で１種類の DNA 二重鎖に変換できる技術で、マイクロ RNA (miRNA)をはじめ細胞内の核酸分子を高感度で観察した例が多数報告されている [1),2),3)]。本研究では CHA を、核酸医薬の１種である DNA デコイの副作用を回避するためのプロドラッグ技術として利用する。DNA デコイは特定の転写因子の結合配列をもつ合成二重鎖 DNA であり、転写因子に対する「おとり」となることで転写因子のゲノム上への結合を阻害し、その活性を低下させる。CHA の触媒核酸として腫瘍関連マイクロ RNA の miR-21 を、標的の転写因子として NF-κB を選択した。CHA 産物の DNA 二重鎖が NF-κB の DNA デコイとなるように 2 種類のヘアピン型 DNA を設計することで、触媒となる miR-21 が存在する腫瘍細胞のみで CHA が進行し、NF-κB の機能を抑制できると考えた (図)。設計したヘアピン DNA を miR-21(+)の腫瘍細胞および miR-21(–)の通常細胞へ投与した結果、腫瘍細胞内のみで CHA 反応が進行し、腫瘍細胞でのみ NF-κB の活性を低下させることができた。

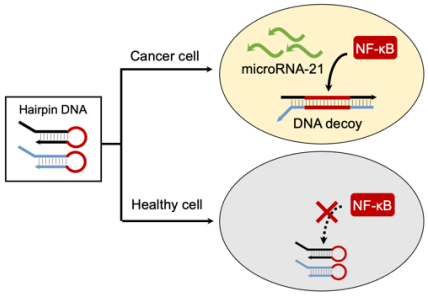


図 腫瘍細胞内でのデコイ生成

1) Liu, Y. *et al.*, *RSC Adv.* **2020,** *10*, 28037-28040.
2) Karunanayake, M, A. *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140,* 8739-8745.
3) Zhang, Y. *et al.*, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *68,* 343-349.

© The Chemical Society of Japan

非環状型人工核酸導入による Gapmer 型アンチセンス核酸の毒性変化

(神戸薬大[1]・名大院工[2])
○有吉 純平[1]・樋口 昌也[2]・浅沼 浩之[2]・神谷 由紀子[1,2]
Effect of Acyclic Nucleic Acids-incorporation on Gapmer-ASO toxicity ([1]*Kobe Pharmaceutical University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, ○Jumpei Ariyoshi,[1] Masaya Higuchi,[2] Hiroyuki Asanuma, [2] Yukiko Kamiya[1,2]

Gapmer-type antisense oligonucleotides (Gapmer-ASOs) have emerged as promising next-generation therapeutics. Although it shows high antisense activity, their application is limited by their toxicity derived from phosphorothioate (PS) and ribose-type artificial nuclei acid modifications. Therefore, design of less toxic Gapmer-ASO is required.

In this study, we attempted to mitigate the toxicity of PS-ASO by incorporation of acyclic nucleic acid: Serinol nucleic acid (SNA) into Gapmer-ASO. We synthesized variants of the conventional PS- and LNA-modified Gapmer-ASO by incorporation of SNA into their sequence. These variants were transfected into HeLa cells and their cytotoxicity were evaluated using the MTS assay. The results showed that the toxicity of Gapmer-ASO varied depending on the position of SNA. Additionally, this presentation will discuss the effect of SNA substitution on RNA cleavage efficiency and the cleavage positions by RNaseH.

Keywords : Oligonucleotide therapeutics, Gapmer, Antisense oligonucleotides

ギャップマー型アンチセンス核酸（Gapmer-ASO）は、DNA と配列の両端（Wing 領域）に人工核酸が組み込まれたホロチオエート（PS）修飾をもつ一本鎖核酸であり、標的遺伝子の転写産物に結合し、RNase H を介した RNA 切断により標的タンパク質の翻訳を抑制する核酸医薬品である。近年、積極的に市場導入が進められているが、安全性への懸念が浮上しており、毒性の低い Gapmer-ASO の開発が求められている。本研究では、非環状型人工核酸 Serinol Nucleic Acid（SNA）[1)]に注目し、Gapmer-ASO が引き起こす細胞死誘導を軽減する新しい設計の開発に取り組んだ。

Wing 領域に架橋型人工核酸 LNA をもち、細胞毒性を示す PS 修飾 Gapmer-ASO を親配列として、一部を SNA で置換したバリアント配列を設計した。これらを HeLa 細胞にトランスフェクションし、MTS アッセイを用いて細胞毒性に及ぼす影響を評価した。その結果、SNA の導入位置に依存して、Gapmer-ASO の毒性が変化することが明らかとなった。発表では、標的 RNA の切断位置の変化を Denaturing-PAGE で分析した結果や、qPCR を使用した活性評価の結果を交えつつ、SNA の導入位置と Gapmer-ASO の毒性との関連性について報告する。

1) H. Kashida *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1285

© The Chemical Society of Japan

低酸素細胞への送達を目的としたHoechst誘導体とDNA会合体の複合化と機能

(青山学院大学[1]) ○望月 大輔[1]・水谷 美優[1]・前原 大悟[1]・西原 達哉[1]・田邉 一仁[1]

Complexation of Hoechst derivatives and DNA aggregates for delivery to hypoxic cells
([1]*Aoyama Gakuin University*) ○ Daisuke Mochizuki,[1] Miu Mizutani,[1] Daigo Maehara,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

We have reported that DNA aggregates composed of amphiphilic DNA have high cell membrane permeability and have applied them to delivering functional molecules into cells. In particular, DNA aggregates containing nitrobenzylated thymidine derivatives (d^NT) were accumulated in hypoxic cells, and therefore, the aggregates could selectively deliver functional molecules to hypoxic cells. However, direct modification of functional molecules to DNA was difficult, and thus the functional molecules that can be introduced into hypoxic cells were limited. In this study, we designed a technology to efficiently deliver functional molecules to hypoxic cells by using Hoechst molecules, which are complexed with DNA-aggregates. We synthesized a fluorophore-tethered Hoechst molecule (Hoechst-FAM) and complexed it with the DNA aggregate. Cellular experiments revealed that complex with Hoechst-FAM was selectively taken in hypoxic cells. Thus, we succeeded in transporting functional molecules to hypoxic cells by using Hoechst molecule.
Keywords : Hypoxic cell; Hoechst molecule; DNA aggregate

我々の研究グループは、両親媒性DNAオリゴマーからなるDNA会合体が高い細胞膜透過性を有することから、細胞へ機能分子を送達する運搬材となることを報告してきた。特に、ニトロベンジル基を持つチミジン誘導体（d^NT）を導入したDNAオリゴマーは、低酸素細胞に集積しやすいため、低酸素細胞に選択的に機能分子を送達し得る。しかし、DNAに機能分子を直接修飾することは困難となることも多く、導入可能な機能分子には制限があることが指摘されてきた。本研究では、DNA結合特性を持つHoechst分子を用いることで、機能分子を低酸素細胞へ効率的に送達する手法の開発に取り組んだ。すなわち、機能分子を導入したHoechst分子を合成した後、二重鎖を形成するDNA会合体と複合化することで、会合体の細胞膜透過性を活用して機能分子を細胞に送達することを計画した。

現在までに、Hoechst分子に蛍光色素FAMを導入した誘導体(Hoechst-FAM)を合成し、d^NTを備えたDNA会合体と複合化した。得られた複合体を細胞に投与したところ、低酸素細胞に速やかに取り込まれ、FAMの強い発光が細胞内から観察された。以上のように、低酸素細胞へ機能分子を運搬することに成功した。

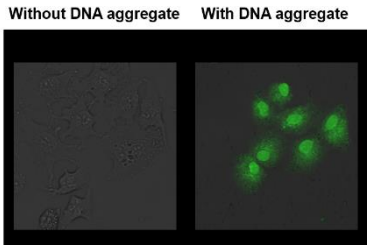


Figure 1. The hypoxic cells incubated with or without DNA aggregate with Hoechst molecule bearing FAM fluorophore.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ニトロベンジル基修飾 DNA オリゴマーの低酸素細胞蓄積特性

（青山学院大学理工 [1]）○金山愛里 [1]・前原大悟 [1]・西原達哉 [1]・田邉一仁 [1]

Accumulation of nitrobenzyl group-tethered oligodeoxynucleotides in hypoxic cells

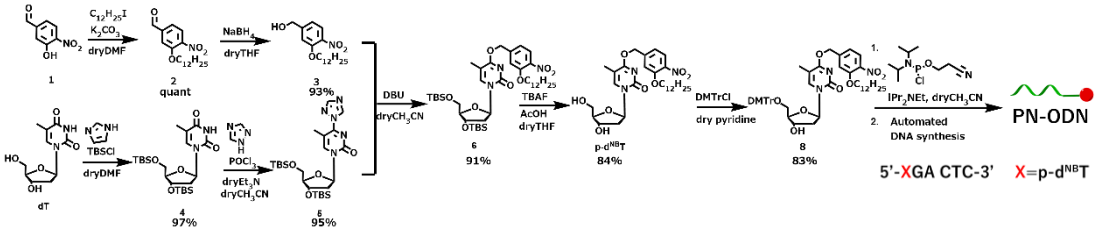
([1]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Airi Kanayama,[1] Daigo Maehara,[1] Tatsuya Nisihara,[1] Kazuhito Tanabe,[1]

Recently, we have shown that oligodeoxynucleotides (ON-ODNs) with o-nitrobenzyl groups on thymidine base tend to accumulate in hypoxic cells. In this study, the position of the nitro group on aromatic ring was changed to the para position, and changes in accumulation properties in hypoxic cells were investigated. We synthesized a modified nucleobase (p-d^{NB}T) in six steps from thymidine and phenol derivatives, and following automated synthesis produced a hexameric DNA (PN-ODN). After incubation of PN-ODN with nitroreductase in the presence of the electron donor NADH at 37 °C in phosphate buffer, we tracked the removal of nitrobenzyl unit by enzymatic reduction. HPLC analysis showed that PN-ODN produced unmodified DNA oligomers more efficiently than ON-ODN.

Keywords : Nucleic acid, Hypoxic cell, Nitroreductase, Nitrobenzyl group, DNA aggregates

固形がんでは細胞増殖に血管形成が追付かないことにより低酸素細胞が生じる。当研究グループでは、この低酸素細胞に蓄積する性質を備えた人工核酸を開発する過程で、o-ニトロベンジル基を塩基部に備えた DNA オリゴマー(ON-ODN)が同細胞に蓄積しやすいことを明らかにしてきた。本研究ではニトロ基の位置をオルト位からパラ位に変更し、低酸素細胞への蓄積特性に変化が現れるかを検討した。

Scheme 1 に示したように、チミジンとフェノール誘導体から 6 段階で修飾核酸塩基(p-d^{NB}T)を合成した。続いて、DMTr 化とアミダイト化を行い、さらに DNA 自動合成機を用いて 6 量体の DNA(PN-ODN)を合成した。ニトロベンジル基は細胞内でニトロレダクターゼ(NR)と反応し、脱離することで、人工核酸は低酸素細胞蓄積特性を示す。そこで、PN-ODN と ON-ODN を NR で処理し、反応性が異なるか検討した。各 DNA を NR と電子供与体 NADH 存在下リン酸緩衝液中 37 ℃にてインキュベートし、反応を HPLC を用いて解析した。その結果、PN-ODN は ON-ODN と比較して効率的な未修飾 DNA オリゴマーの生成が確認できた。このことは、PN-ODN がより効率的に低酸素細胞に蓄積し得ることを示している。



Scheme 1. Synthesis of the PN-ODN

© The Chemical Society of Japan

フェニルアゾチアゾール基を導入した刺激応答性 DNA の合成と機能

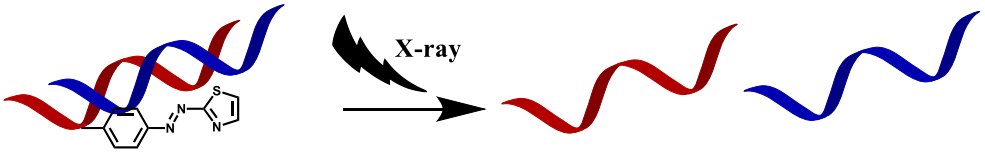
（青山学院大理工 [1]）○田村洸樹 [1]・西原達哉 [1]・田邉一仁 [1]
Synthesis and function of stimuli-responsive DNA with phenylazothiazole unit. ([1]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Kouki Tamura,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

Nucleic acid therapeutics are new drugs, which can be controlled at previous stages, such as transcription and translation. In this study, we have attempted to construct a molecular system, which regulate gene expression by using X-irradiation. We designed an oligodeoxynucleotides bearing azo group, because we expected that the hydration electrons produced by the radiolysis of water molecules would reduce the azo groups, thereby regulating duplex formation with the complementary strand (RNA).

We employed phenylazothiazole group (PAT) as a reactive azo group and incorporated into DNA oligomer to form PAT-ODN. The PAT-ODN was synthesized using the phosphoramidite method, and the results of the stimulus-response studies are shown below. PAT-ODN was irradiated with X-rays and the reaction was traced by reversed-phase HPLC. Upon irradiation, the signal of PAT-ODN significantly weakened, while a new signal increased in accordance with the X-irradiation dose. We found that the reduction proceeded up to 53% after 500 Gy irradiation. In addition, we confirmed that the reaction was progressive under hypoxic conditions, and that the electron density at azo unit was important for the radiolysis.
Keywords : Azobenzene; Phenylazothiazole; DNA; X-irradiation

核酸医薬品は核酸を用いた新しい薬剤であり、転写翻訳など上流の段階で遺伝子を制御し薬効を発現する。今回我々は mRNA の発現制御を X 線照射によって進行する還元反応を用いて実現するシステムの構築を目指した。アゾ基を含む DNA 鎖を設計し、水の放射線分解で生じる水和電子によるアゾ基の還元反応を用い相補鎖(RNA)との二重鎖形成を制御可能と考えた。本研究では、アゾ化合物として Phenylazothiazole 基(PAT 基)を選択し、同官能基を備えた DNA 鎖(PAT-ODN)を設計した。PAT-ODN はホスホロアミダイト法を用いて合成し MALDI-TOF MS を用いて同定した。

次に刺激応答性を調べた結果を示す。PAT-ODN に X 線を照射し HPLC により反応を追跡したところ X 線の線量に応じて PAT-ODN のシグナルが減弱した一方、新たな生成物を示すシグナルが増加した。シグナルの面積値を比較したところ、500 Gy の X 線照射によって 53%反応が進行したことがわかった。電子吸引性のハロゲン基を PAT 基に導入し、構造を変えた PAT-ODN を用いて同様の実験を行ったところ、ベンセン環の電子密度が小さいほど効率よく反応が進行した。また、酸素が反応に与える影響を調べると、低酸素条件下でより還元反応が起こりやすいことがわかった。本発表では、PAT-ODN の合成、X 線照射下での反応特性の詳細について発表する予定である。



© The Chemical Society of Japan

Ru 錯体を導入した DNA オリゴマーの合成と高次構造変化を活用した光増感反応制御

（青山学院大理工 [1]）○原田紗衣 [1]・西原達哉 [1]・田邉一仁 [1]

Synthesis of DNA oligomers with Ru complexes and control of photosensitization by utilizing conformational change

([1]*Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Sae Harada,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

DNA oligomers with high biocompatibility have attracted attention as functional molecules driven in cells. Using higher-order conformational changes of DNA equipped with quenchers and photosensitizers, we have constructed smart drugs that express their medicinal effects under photoirradiation conditions only in the presence of target genes. We have synthesized hairpin DNA (H-ODN) with ruthenium complexes (Ru) as a photosensitizer and with COT as a quencher, and succeeded in constructing a system that generates toxic singlet oxygen ($^1O_2$) upon photoirradiation only when the complementary DNA strand was present.

In this study, we newly introduced these functional molecules into DNA oligomers that form i-motif and attempted to develop a system that selectively generates singlet oxygen under acidic conditions. We synthesized a DNA strand (A-strand) with a Ru complex which formed i-motif under acidic conditions, and also synthesized another DNA strand (B-strand) with a COT. We evaluated their conformational changes with pH change and confirmed the change in their excited triplet state. The amount of $^1O_2$ production is also currently being evaluated and will be reported. *Keywords : singlet oxygen, quencher, photosensitizer, cancer cell, i-motif*

高い生体親和性を持つ DNA オリゴマーは、細胞内で駆動する機能性分子として注目されている。本研究グループでは、消光剤と光増感剤を備えた DNA の高次構造変化を用い、標的となる遺伝子が存在する場合にのみ光照射下で薬効を発現する薬剤の構築を進めてきた。これまでに、光増感剤としてルテニウム錯体 (Ru)、消光剤として COT を末端にもつヘアピン型 DNA(H-ODN)を合成し、相補的な DNA 鎖が存在する場合にのみ、光照射下で一重項酸素($^1O_2$)が発生するシステムの構築に成功してきた。今回は、新たに i-motif を形成する DNA オリゴマーにこれら機能部位を導入し、酸性環境下で選択的に一重項酸素を発生するシステムの開発を目指した。酸性条件下において i-motif を形成し、Ru を末端にもつ 39 量体の DNA(A-strand)と、A-strand と相補的な配列を持ち、COT を末端にもつ 18 量体の DNA(B-strand)を設計・合成し、pH の変化に伴う高次構造および励起三重項状態の変化を確認した。現在 A-strand からの $^1O_2$ 生成量について評価を進めており、併せて報告する。

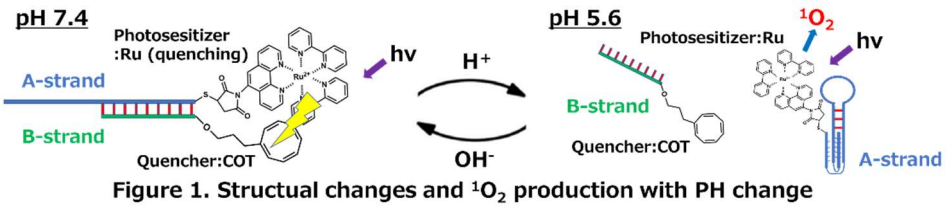


Figure 1. Structual changes and $^1O_2$ production with PH change

© The Chemical Society of Japan

^{19}F 標識オリゴデオキシヌクレオチドによる生体内分子の検出

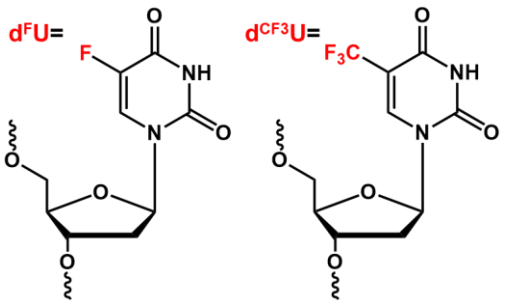
（青学大院理工 [1]）○飛田祐希 [1]・西原達哉 [1]・田邉一仁 [1]
Detection of biomolecules using ^{19}F-labeled oligodeoxynucleotides and ^{19}F NMR ([1]*a Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Yuki Hida,[1] Tatsuya Nishihara,[1] Kazuhito Tanabe[1]

We designed oligodeoxynucleotides (ODNs) with 5-fluoro-2'-deoxyuridine ($d^{F}U$) or 5-trifluorodeoxyuridine ($d^{CF3}U$) to monitor intracellular miRNA by ^{19}F NMR. ^{19}F NMR measurements revealed that the chemical shift of ^{19}F-labeled ODN changed significantly when they formed double-stranded structure. Furthermore, since the chemical shifts of $d^{F}U$ and $d^{CF3}U$ are different, simultaneous detection is possible by using multiple types of ODNs. These ^{19}F-labeled ODNs may be promising molecular probes for multiple miRNA detection in complex living organisms.
Keywords : DNA, Fluorine, NMR spectroscopy

MicroRNA (miRNA)はがん細胞内で発現量が変化することから、がん診断のバイオマーカーとして期待されている。近年、がん診断の精度向上に向けて、複数の miRNA の同時検出手法の開発が求められている。そこで本研究では、miRNA の多成分同時検出の手法として ^{19}F NMR に着目した。^{19}F 元素は、NMR スペクトルにおいてシグナル感度が ^{1}H の約 83%と高いことに加えて、幅広い化学シフトを示す。また、生体内での ^{19}F 濃度は低いため、^{19}F 元素で標識したプローブを用いれば、複数の被検体を複雑な組成を持つ生体内で明確に検出し得ると考えた。

今回、^{19}F 元素をもつ 5-フルオロ-2'-デオキシウリジン($d^{F}U$)及び 5-トリフルオロ-2'-デオキシウリジン($d^{CF3}U$)を導入した DNA オリゴマー、F-ODN 及び CF_3-ODN を設計した。^{19}F NMR を測定したところ、^{19}F 標識 ODN とその相補鎖 ODN とのハイブリダイゼーションにより、各 DNA 鎖上 ^{19}F 原子の化学シフトが変化した。これは、二重鎖形成により ^{19}F 原子の周囲の環境が変化したことに起因する。また、2 本の ^{19}F 標識鎖を混合し、対応する相補鎖をそれぞれ添加したところ、^{19}F NMR 上でそれぞれの二重鎖形成を化学シフトの変化によって追跡できた。このことから、標的 miRNA と相補的な ^{19}F 標識 ODN を用いることで、^{19}F NMR による複数種類の標的 miRNA を同時検出し得ることが示された。

F-ODN	5'-d(AGC TAG AC^{F}U TTT AGC TTA)-3'
ODN 1	3'-d(TCG ATC TG A AAA TCG AAT)-5'
CF_3-ODN	5'-d(AGT TCA A^{CF3}UG TAA CTA TAC)-3'
ODN 2	3'-d(TCA AGT T AC ATT GAT ATG)-5'



© The Chemical Society of Japan

新規ソラレン導入三重鎖形成核酸によるヒト乳がん細胞選択的な細胞死応答の増強効果

（長崎大院医歯薬[1]・大阪大産研[2]・東北大多元研[3]）○外山 春樹[1]・中尾 樹希[1]・堂野 主税[2]・和田 健彦[3]・山吉 麻子[1]*・三瓶 悠[1]*

Novel Psoralen-conjugated Triplex-Forming Oligonucleotides Enabled the Enhanced Selective Induction of Cell Death of Human Breast Cancer Cells ([1]*Nagasaki University Graduate School of Biomedical Sciences,* [2]*SANKEN Osaka University,* [3]*IMRAM Tohoku University*) ○Haruki Toyama[1], Juki Nakao[1], Chikara Dohno[2], Takehiko Wada[3], Asako Yamayoshi[1]*, Yu Mikame[1]*

Triplex-forming oligonucleotides (TFOs) have attracted attention as next-generation tools for genome-targeting technology. However, the triplex formation is based on the interactions between TFO and the purine bases of double-stranded DNA (dsDNA), a contiguous purine sequence is required in either strand of the target dsDNA. Therefore, the pyrimidine bases present in a purine-rich strand of the target dsDNA will be mismatch sites, leading to decreased thermodynamic stability of the triplex structure which hinders the practical applications of TFOs. To solve this problem, we attempted to develop a novel triplex stabilization technique by focusing on a small DNA intercalator, psoralen.

In this research, we developed a novel psoralen-conjugated TFO (OPTO) that possesses psoralens instead of mismatched bases in TFO. Then we evaluated the thermodynamic stability of the triplex consisting of OPTO and the target dsDNA with mismatch sites. As a result, it was found that the triplex of OPTO was more stable than that of the unmodified one. We also evaluated the anticancer activity of OPTO targeting the HER2 proto-oncogene using HER2-amplified breast cancer cells (BT-474) and found that OPTO could induce a stronger cell death against BT-474 cells. In this presentation, we will report the details of our research.

Keywords : TFO; Psoralen; BT-474; HER2; Cell Death

三重鎖形成核酸 (TFO) は、二本鎖 DNA (dsDNA) に結合して三重鎖を形成する核酸であり、ゲノムを直接標的化することが可能な次世代ツールとして注目されている。しかし、三重鎖形成は TFO と dsDNA のプリン塩基との相互作用に基づいており、標的 dsDNA に連続したプリン配列が必要である。したがって、標的 dsDNA のプリン塩基に富んだ鎖に存在するピリミジン塩基はミスマッチ部位となり、三重鎖構造の熱力学的安定性を低下させるため、TFO の実用化に際する大きな障壁の一つとなっている。この課題を解決するため、我々は、DNA インターカレーターであるソラレンに着目し、新規三重鎖安定化技術の開発を試みた。

本研究では、TFO のミスマッチ塩基の代わりにソラレンを導入した新規ソラレン導入型 TFO (OPTO) を開発し、OPTO とミスマッチ部位を有する標的 dsDNA からなる三重鎖の熱力学的安定性を評価した。その結果、OPTO は未修飾の TFO よりも安定な三重鎖を形成することが見出された。また、HER2 増幅乳がん細胞 (BT-474) を用いて、HER2 遺伝子を標的とした OPTO の抗がん活性を評価した結果、OPTO は BT-474 細胞に対してより強く細胞死を誘導できることがわかった。本発表では、その詳細について報告する。

© The Chemical Society of Japan

PCR 停止プライマーによる DNA 連結法を応用した mRNA ライブラリーの構築

（名大院理[1]・名大物質科学国際センター[2]・CREST[3]・iGCORE[4]）○野村浩平[1]・恩田馨[1]・鈴木大輔[1]・村瀬裕貴[1]・稲垣雅仁[1]・平岡陽花[1]・阿部奈保子[1]・橋谷文貴[2,3]・木村康明[1]・阿部洋[1,2,3,4]

Construction of mRNA library by applying DNA ligation method with PCR stop primers

([1]*Graduate School of Science, Nagoya University*, [2]*Reserch Center for Materials Science, Nagoya University*, [3]*CREST*, [4]*iGCORE*) ○Kohei Nomura[1], Kaoru Onda[1], Daisuke Suzuki[1], Hirotaka Murase[1], Masahito Inagaki[1], Haruka Hiraoka[1], Naoko Abe[1], Fumitaka Hashiya[2,3], Yasuaki Kimura[1], Hiroshi Abe[1,2,3,4]

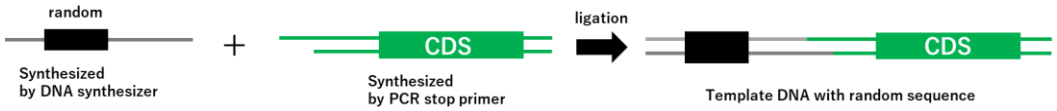
Recently, mRNA drugs, including COVID-19 vaccines, have been attracting attention. mRNA drugs' efficacy depends on their translation efficiency, and it is necessary to construct mRNA libraries to design mRNAs with higher translation efficiency. Generally, mRNA libraries are prepared by synthesizing template DNA by PCR using primers with random sequences and transcribing it. However, because PCR is applied to random sequences, sequences that are difficult to PCR are excluded from the library.

In our laboratory, we have succeeded in preparing DNA fragments with desired sequence sticky ends by PCR using primers with a photodegradable protecting group (PCR stop primer) and achieved DNA ligation more efficiently than the restriction enzyme method. Using this DNA linkage technique, template DNA was prepared by ligating a common DNA fragment with a DNA strand containing a random sequence. Since this technique can be prepared without using PCR for random regions, it is expected to maintain the diversity of the library.

Keywords : modified nucleic acid; DNA ligation; mRNA library

近年、新型コロナウイルスワクチンをはじめとした mRNA 医薬が注目されている。mRNA 医薬の効力は、その翻訳効率に大きく左右され、翻訳効率の高い mRNA を設計するために、mRNA ライブラリーの構築が必要である。一般に、ランダム配列を有するプライマーを用いた PCR により鋳型 DNA を合成し、これを転写することで mRNA ライブラリーは調製される。しかし、ランダム配列に PCR をかけるため、PCR のかかりにくい配列はライブラリーから除かれてしまう。

当研究室ではこれまで、光分解性保護基を導入したプライマー (PCR 停止プライマー) を用いた PCR により、任意の配列の接着末端を持つ DNA 断片の調製を可能にし、制限酵素法に比べ高効率での DNA 連結を達成した。この DNA 連結技術を用いて、共通の DNA 断片とランダム配列を含む DNA 鎖を連結することで鋳型 DNA を調製した。この手法では、ランダム領域に対して PCR を使用せずに調製可能であるため、ライブラリーの多様性維持が期待される。



© The Chemical Society of Japan

Simultaneous detection of multiple miRNAs in living cells

(*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Yunsong Xu, Kunihiko Morihiro, Akimitsu Okamoto

Keywords: *microRNA, Hybridization Chain Reaction (HCR)*

MicroRNA (miRNA) is a kind of single-strand RNA with a short length of 18-22 bases which relates to the death and differentiation of cells. Especially, there are always specific abnormal miRNA found in cancer cells or inflammatory cells.[1)] Taking advantage of the specific miRNA in diseased cells as a target molecule that is different from normal cells, we can separate the normal one and diseased one. If we can selectively detect multiple miRNAs, we can not only demonstrate some life phenomenon but also realize early diagnosis of some diseases. Thus, it is useful to image different kinds of miRNA in living cells.

Hybridization Chain Reaction (HCR) is a kind of technology that takes advantage of two kinds of hairpin DNAs to combine with the target nucleic acid so that a chain reaction that will form a DNA double strand starts. HCR can be initiated with target nucleotide with a low concentration.

Exciton-Controlled Hybridization-sensitive fluorescent Oligonucleotide (ECHO) probe is a kind of nucleotide with two Cyanine pigment molecules conjugated on it by the linker on the 5'-site carbons of uridine (Figure 1A).[2)] Under the single-strand state, there will be no fluorescent because of the H-aggregation between the pigment. With the combination of target nucleic acid, double strand will form. Because of the local change of the structure, the aggregation structure will be broken, and strong fluorescence can be activated. As ECHO probe can be applied in kinds of cells and have a good signal to background ratio, it is a good choice to monitor the going on of HCR. What's more, ECHO probe can be decorated with different dyes with different colors, it is possible to detect different kinds of miRNA in living cells at the same time.

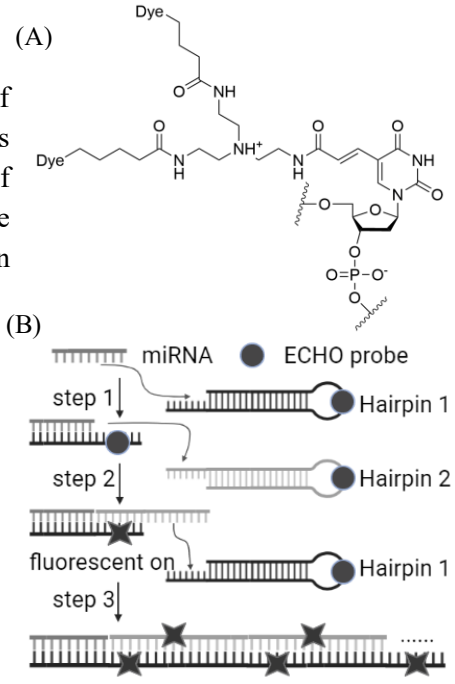


Figure 1 (A) Structure of ECHO probe
(C) Combination of HCR and ECHO probe

Here, I am trying to challenge the sensitive fluorescence imaging of miRNA with the insertion of ECHO probe on the hairpin (Figure 1B). Based on these two technologies, HCR-type ECHO probe has been designed, synthesized, and used in living cells.

1) Calin *et al.*, *Nat. Rev. Cancer* **2006**, *6*, 857.
2) Okamoto, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5815.

© The Chemical Society of Japan

アプタマー酵素複合体と DNAzyme を用いた迅速かつ簡便な蛍光によるウイルス検出手法の開発

（東農工大工 [1]）○芝崎 義起 [1]・三浦 大明 [1]・塚越 かおり [1]・浅野 竜太郎 [1]、池袋 一典 [1]
Development of rapid and simple fluorescence detection system for viruses utilizing aptamer-enzyme complex and DNAzyme ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○ Yoshiki Shibazaki,[1] Daimei Miura,[1] Kaori Tsukakoshi,[1] Ryutaro Asano[1], Kazunori Ikebukuro[1]

Rapid and simple detection of viruses is important for selecting appropriate treatment and preventing the spread of infectious diseases. Today, nucleic acid-based methods using polymerase and immunochromatography based on antigen-antibody reactions are mainly used for virus detection. However, the former require large instruments and advanced skills, and the latter is likely to show false-negative or false-positive results due to low sensitivity and specificity. We have applied the fabrication method of antibody-enzyme complex[1)] based on the SpyCatcher/SpyTag system[2)] to prepare aptamer- or antibody-enzyme complex that binds to proteins on the viral surface, and developed a homogeneous detection system for viruses based on fluorescence generated by sequential catalytic reactions between the enzyme and DNAzyme on the viral surface. In this presentation, we report the results using the antibody-enzyme complex. This homogeneous detection system can be applied to a versatile detection method to detect various viruses.
Keywords : Aptamer; DNAzyme; Virus

ウイルスの迅速かつ簡便な検出は、適切な治療法を選択し、感染症の蔓延を防ぐために重要である。現在汎用される検出手法として、ウイルスゲノムを PCR などにより検出する手法や抗原抗体反応に基づくイムノクロマトグラフィー等が主に利用される。しかし、前者は大型の機器と高度なスキルを要し、一方で後者は感度や特異性が低く偽陰性や偽陽性を示すという課題がある。そこで我々は、SpyCatcher/SpyTag システム [2)]を使用した抗体酵素複合体の調製方法 [1)]を応用して、ウイルスの外殻タンパク質に結合するアプタマーあるいは抗体と酵素との複合体を調製し、ウイルス表面上での酵素と DNAzyme の連続的な触媒反応に基づく蛍光によるウイルス検出手法の開発を試みた。本講演では、抗体酵素複合体を用いた際の結果を報告する。この手法は、様々なウイルス検出に利用できる、汎用的な検出手法として応用が期待できる。

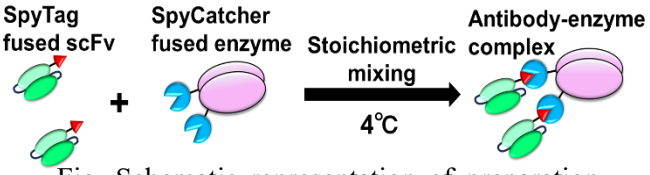


Fig. Schematic representation of preparation of antibody-enzyme complex

1) Convenient and Universal Fabrication Method for Antibody–Enzyme Complexes as Sensing Elements Using the SpyCatcher/SpyTag System. H. Kimura *et al*., *Anal. Chem.,* 2018, 90, 14500-14506
2) Peptide tag forming a rapid covalent bond to a protein, through engineering a bacterial adhesin. B. Zakeri *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012, 109 (12) , E690-E697

© The Chemical Society of Japan

アプタマーと抗体を用いた proximity ligation assay によるモデルマウス脳内のアミロイドβオリゴマー検出

（東農工大院工）○茨木 利哉・鎌田 晟・細井 千尋・塚越 かおり・池袋 一典
Detection of amyloid beta oligomers in the brain of mouse model by proximity ligation assay using aptamer and antibody (*Graduate School of Engineering*, *Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Toshiya Ibaraki, Jo Kamada, Chihiro Hosoi, Kaori Tsukakoshi, Kazunori Ikebukuro

Amyloid beta (Aβ) peptides have the property of aggregation and are related to Alzheimer's disease (AD). There are various Aβ species of different lengths in the brain, and $Aβ_{1\text{-}42}$ and $Aβ_{3pE\text{-}42,}$ in particular, are believed to play an important role in the onset of AD. In addition, soluble Aβ oligomers cause neural cell toxicity and are drawing attention as therapeutic targets for AD. However, the pathogenic mechanisms of AD are still unknown, and a detailed analysis of Aβ oligomers in the brain is required. In this study, we applied a DNA aptamer, which specifically recognizes oligomeric structures, and anti-Aβ antibodies to ligands of proximity ligation assay (PLA) and attempted to detect Aβ oligomers in the brain of a mouse model.

PLA probes were designed by conjugating DNA probes to amyloid oligomer-specific aptamer and anti-Aβ antibodies. The PLA ligands were dropped onto frozen sections of the model mouse brain and stained with PLA. In the PLA, the nucleic acid elongation reaction occurs only when the two ligands bind to the same target, so the Aβ oligomer accumulation site was visualized using fluorescence-modified DNA that binds to the elongated sequence. Fluorescent signals were observed in mouse brain sections, suggesting that the oligomers formed by $Aβ_{1\text{-}42}$ and $Aβ_{3pE\text{-}42}$ could be specifically detected.

Keywords : amyloid beta oligomer, aptamer, proximity ligation assay

アミロイドβ(Aβ) はアルツハイマー病 (AD) に関わる凝集性のペプチドである。脳内には様々なアミノ酸長の Aβ が存在し、特に $Aβ_{1\text{-}42}$ および $Aβ_{3pE\text{-}42}$ が AD 患者脳内に蓄積している。Aβ の凝集過程に生じる水溶性のオリゴマーが神経細胞毒性を持つことから、Aβ オリゴマーは AD の治療標的として注目されている。しかし、Aβ オリゴマーを起点とする AD の発症メカニズムは未だ不明であり、脳内の Aβ オリゴマーに関する詳細な解析が求められている。我々はこれまでに Aβ オリゴマーに結合する DNA アプタマーを獲得している。そこで本研究では、この DNA アプタマーと Aβ の N 末端のアミノ酸配列を認識する抗体を組み合わせた proximity ligation assay (PLA) を開発し、モデルマウスの脳切片中の $Aβ_{1\text{-}42}$ および $Aβ_{3pE\text{-}42}$ が形成するオリゴマーを特異的に検出することを目指した。

DNA アプタマーと抗 Aβ 抗体にそれぞれ DNA プローブを修飾し、PLA 用のリガンドとした。調製したリガンドを AD モデルマウス脳の凍結切片に滴下し、PLA による組織染色を行った。今回の PLA では二種のリガンドが同じ Aβ オリゴマーに結合したときにのみ核酸伸長反応が起こるので、その伸長配列に結合する蛍光修飾 DNA を用いて Aβ オリゴマー蓄積部位を可視化した。$Aβ_{1\text{-}X}$ を認識する抗体、または $Aβ_{3pE\text{-}X}$ を認識する抗体を用いた PLA によって、モデルマウスの脳切片で蛍光シグナルが観察され、$Aβ_{1\text{-}42}$ および $Aβ_{3pE\text{-}42}$ が形成するオリゴマーを特異的に検出できたと考えられた。

© The Chemical Society of Japan

抗がん剤を担持した DNA Origami DDS キャリアの抗がん活性評価

（関西大化学生命工）○谷本 晃一・南出 悠貴・橋本 毬亜・田中 喜基・真野 祐樹
葛谷 明紀

Evaluation of DNA Origami DDS Carriers Loaded with Anticancer Drugs

(*Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University*)
○Koichi Tanimoto, Yuki Minamide, Maria Hashimoto, Haruki Tanaka, Yuki Mano, Akinori Kuzuya

In recent years, drug delivery systems (DDS) have been actively developed as a technology for efficient and safe delivery of drugs to the site of disease. Nanocarriers are used for efficient and safe delivery of therapeutic agents to target cells in DDS. One of the nanocarriers is DNA Origami, which can create arbitrary structures by folding long single-stranded circular DNA is folded with many short single-stranded DNAs. We have developed "DNA Origami dendrimer," which are four-branched and continue to the fourth generation, referring to dendrimer of dendritic polymers with a regularly branched structure from the center. This structure can encapsulate doxorubicin (DOX), a popular anticancer drug. In this study, we delivered DOX-encapsulated DNA Origami dendrimer into human cervical carcinoma cells (HeLa cells) and Live/ Dead Assay was performed to evaluate its anticancer activity.

Keywords : DNA, DNA Origami, dendrimer, DDS

近年、疾患部位に薬剤を効率的かつ安全に送達する技術としてドラッグデリバリーシステム (DDS) の開発が盛んに行われている。DDS では標的細胞への治療薬の効率的かつ安全な送達のためにナノキャリアが用いられている。ナノキャリアの一つに、長い一本鎖環状 DNA を多数の短い一本鎖 DNA で折り畳むことで任意の構造体を作製することができる DNA Origami [1)]がある。当研究室ではこれまでに、中心から規則的に分岐した構造を持つ樹状高分子のデンドリマーを参考に四分岐、第四世代まで続く「デンドリマー型 DNA Origami 構造体」を開発してきた。この構造体は抗がん剤の一つであるドキソルビシン (DOX) を内包可能である。本研究では、ヒト子宮頸癌細胞 (HeLa 細胞) に DOX 内包デンドリマー型 DNA Origami 構造体を取り込ませ、Live/Dead Assay を行い、抗がん活性を評価した。

1) P. W. K. Rothemund, *et al., Nature*, **2006**, *440*, 297-302.

© The Chemical Society of Japan

向きの揃った膜貫通 DNA ユニットのその場合成

（関西大化学生命工）○武原 春奈・西田 琢臣・葛谷 明紀
In situ synthesis of oriented transmembrane DNA units (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○ Haruna Takehara, Takumi Nishida, Akinori Kuzuya

Cellular communication plays an important role in biological activities. Multicellular organisms regulate physiological and pathological behaviors between cells through transmembrane signaling. One example is information transfer between liposomal lipid membranes. To achieve this, it is essential for some substances to penetrate the liposome membrane, and DNA units that penetrate the liposome membrane have been developed. However, a certain percentage of units do not penetrate through the liposome membrane, and some units are not oriented in the same way. In this study, we aimed to construct oriented transmembrane DNA units by connecting different DNA units inserted from each side of liposomes within the lipid membrane. DNA units with long alkyl chains were added to the liposome solution, but no spontaneous insertion was observed. We thus used cholesterol-modified complementary DNA strands to induce the DNA units into the liposome membrane.
Keywords : Liposomes, DNA, Transmembrane unit

細胞コミュニケーションは生命活動において重要な役割を担っている。多細胞生物は膜貫通伝達シグナルを通じて細胞間の生理学的および病理学的な行動を制御している。このようなシステムの模倣例としてリポソーム脂質膜間での情報伝達が挙げられる。リポソーム膜間で情報伝達を行うには何らかの物質をリポソーム膜に貫通させることが必要不可欠であり、実際にリポソーム膜を貫通させた DNA ユニットが開発されている[1)]。しかし一定の割合で貫通しないユニットや向きが揃わないユニットが存在する。

本研究では、リポソーム内外からそれぞれ異なる DNA ユニットを脂質膜に挿入し、膜内でこれらを結合させることで、向きの揃った膜貫通 DNA ユニットの構築を試みた。実際に長鎖アルキルを持つ DNA ユニットをリポソーム溶液に添加したところ、自発的な挿入が確認されなかったため、コレステロール修飾 DNA 相補鎖を用いて DNA ユニットをリポソーム膜へ誘導した。

1) H. Chen, *et al*. *Angew*. *Chem*. *Int*. *Ed*. **2023**, *62*, e2023015

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 H931(9号館 [3階] 931)

[H931-1vn] 17. 生体機能関連化学・バイオテクノロジー

座長：西原 達哉、蓑島 維文

日本語
15:55 ~ 16:05
[H931-1vn-01]
水溶性pHシアニン色素の応答型自己集合を利用する迅速かつ選択的な腫瘍検出

○邵 帥[1]、Huiying Mu[1]、三木 康嗣[1]、大江 浩一[1]、原田 浩[2] (1. 京都大学工学研究科、2. 京都大学放射線生物研究センター)

日本語
16:05 ~ 16:15
[H931-1vn-02]
シクロデキストリンの包接現象を利用した疎水性蛍光分子の抗体への修飾とその蛍光特性

○岩井 悠馬[1]、小林 裕一郎[1,2]、山口 浩靖[1,2] (1. 阪大院理、2. ICS-OTRI)

日本語
16:15 ~ 16:25
[H931-1vn-03]
細胞内液-液相分離を可視化するための分子プローブの合成

○北井 大空[1]、松本 晃希[1]、雨森 翔悟[1]、西山 嘉男[1]、羽澤 勝治[1]、添田 貴宏[1] (1. 金沢大学)

16:25 ~ 16:35
休憩

日本語
16:35 ~ 16:45
[H931-1vn-04]
薄層クロマトグラフィーとラマン分光法を活用したフェロトーシス関連分子群分布解析

○塚目 莉加[1]、西原 達哉[1]、田邉 一仁[1] (1. 青山学院大学)

日本語
16:45 ~ 16:55
[H931-1vn-05]
アルブミン結合性鉄(III)錯体MRI造影剤の開発

○大木 岳人[1]、北原 舜也[1]、中村 浩之[1]、岡田 智[1] (1. 東工大)

日本語
16:55 ~ 17:05
[H931-1vn-06]
生体イオン応答性MRIプローブの開発

○中西 明李[1]、中村 浩之[1,2]、岡田 智[1,2] (1. 東工大生命理工、2. 東工大化成研)

日本語
17:05 ~ 17:15
[H931-1vn-07]
急性腎障害診断を指向したメチオニンを含むジペプチド型動的核偏極MRI分子プローブの評価

© 2024 公益社団法人日本化学会

○石渕 志恩[1]、明田 悠希[2]、有村 恵維[2]、谷田部 浩行[2]、Elhelaly Elsayed[3]、兵藤 文紀[3]、松尾 政之[3]、齋藤 雄太朗[2]、山東 信介[2] (1. 東大工、2. 東大院工、3. 岐阜大医)

© 2024 公益社団法人日本化学会

水溶性 pH シアニン色素の応答型自己集合を利用する迅速かつ選択的な腫瘍検出

(1 京大院工、2 京大放生研) ○Shuai Shao[1]・Huiying Mu[1]・三木康嗣[1]・原田浩[2]・大江浩一[1]

Fast and selective tumor detection by water-soluble cyanine dye based on its pH-responsive aggregation (*[1] Graduate School of Engineering, Kyoto University, [2]Radiation Biology Center, Kyoto University*) ○Shuai Shao,[1] Huiying Mu,[1] Koji Miki,[1] Hiroshi Harada,[2] Kouichi Ohe[1]

We have developed a series of indocyanine green derivatives **CypHs** that exhibit pH-responsiveness due to the equilibrium between ring-opening and ring-closing of the 1,3-thiazinane incorporated in their structure. [1,2] Moreover, we found that the closed-ring form of **CypHs** is harder to aggregate than the open-ring form, probably because of its non-planar structure. Given this, we developed **CypH2S** as a contrast agent through the pH-responsive aggregation by introducing two sulfonate groups to the cyanine dye scaffol. It has been clearly confirmed that **CypH2S** with improved water-solubility exhibits good pH responsiveness in buffer solutions and the pH-responsive aggregation of **CypH2S** was characterized by dynamic light scattering and transmission electron microscopy. **CypH2S** facilitates fast and selective tumor visualization through its good fluorescent activation and pH-responsive aggregation in xenografted mice.

Keywords : pH-responsive, cyanine dye, aggregation, fluorescence imaging, tumor detection

当研究室では、構造中に含まれる 1, 3-チアジナン環の開環−閉環に基づく pH 応答型イドシアニングリーン誘導体 **CypHs** を開発している[1, 2]。また、閉環型 **CypHs** は開環型より凝集しにくいことを明らかにしている。これは開環型分子が非平面型構造であるためと考えられている。本研究ではシアニン色素の骨格に 2 つのスルホナト基を導入することで、pH に応じて自己集合できる蛍光プローブ **CypH2S** を開発した。高い水溶性を示す **CypH2S** が緩衝液中においてよい pH 応答性を示すことが確認された。また、動的光散乱測定と透過型電子顕微鏡観察により、**CypH2S** は自己集合体のサイズが pH に依存し変化することを見出した。さらに、**CypH2S** が迅速かつ選択的に担癌マウスの腫瘍の検出に利用できることも確認した。

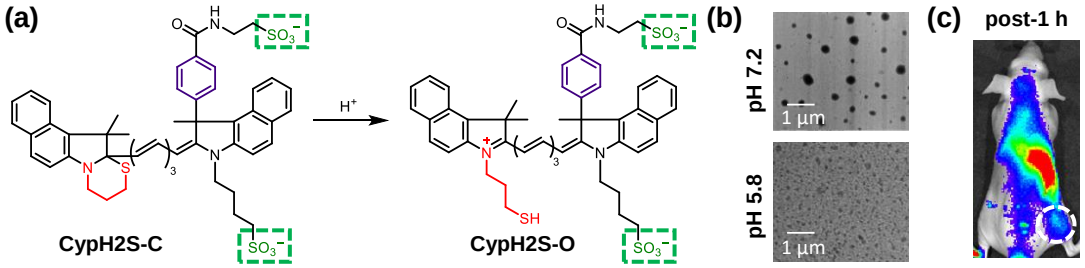


Figure 1. (a) pH-Responsive probe **CypH2S** in an equilibrium between **CypH2S-C** (closed-ring form) and **CypH2S-O** (open-ring form). (b) TEM image of self-assemblies of **CypH2S** (c) In vivo fluorescence imaging of tumor-bearing mice administrated with **CypH2S** (100 μM in 200 μL saline).

[1] K. Miki, K. Kojima, K. Oride, H. Harada, A. Morinibu, K. Ohe, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7792–7795.
[2] H. Mu, K. Miki, H. Harada, K. Tanaka, K. Nogita, K. Ohe, *ACS Sens*. **2021**, *6*, 123–129.

© The Chemical Society of Japan

シクロデキストリンの包接現象を利用した疎水性蛍光分子の抗体への修飾とその蛍光特性

（阪大院理[1]・ICS-OTRI[2]）○岩井 悠馬[1]・小林 裕一郎[1,2]・山口 浩靖[1,2]
Modification of hydrophobic fluorescent molecules to antibodies utilizing the inclusion phenomenon of cyclodextrins and their fluorescent properties ([1]*Graduate School of Science, Osaka University*, [2]*ICS-OTRI*) ○Yuma Iwai,[1] Yuichiro Kobayashi,[1,2] Hiroyasu Yamaguchi[1,2]

We found that hydrophobic fluorescent molecules could be modified into antibodies using cyclodextrins (CDs). The chemical modification of fluorescent dyes to antibodies is performed in an aqueous system, the application of hydrophobic fluorescent dyes, such as extended aryl dyes like pyrene and perylene, has been limited. In conventional methods, hydrophobic fluorochromes have been hydrophilized by sulfonation or other means. However, hydrophilization of hydrophobic fluorochromes often leads to problems such as reduced quantum yield. It is important to develop a method to solve this problem. The pyrene derivative (PYB), hydrophobic fluorescent molecule, could be modified into antibodies under 95% phosphate buffer (PBS) conditions by taking advantage of the improved solubility to water by the inclusion complex formation of CD with PYB (**Fig.1(a)**). Fluorescence intensity of PYB fixed to antibodies increased with the addition of 2- hydroxypropyl-βCD (2-HP-βCD).
Keywords : Antibody; Cyclodextrin; Pyrene Derivatives; Fluorescent Dyes; Bioconjugation

抗体への蛍光色素の化学修飾は水系で行われるため、ピレンやペリレンといった拡張アリール系を代表とする疎水性蛍光色素の適用は限られてきた。従来の手法では疎水性蛍光色素に対してスルホン化などにより親水化を行ってきた。しかし、疎水性蛍光色素の親水化は量子収率の低下などを招くことが多く、これを解決する手法の開発は重要である。

我々は、CD との包接錯体形成による疎水性分子の水への溶解度向上を利用した。CD 存在下、疎水性蛍光分子であるピレン誘導体(PYB)をリン酸緩衝液(PBS)95%条件下で抗体に効率良く修飾できることを見出した(**Fig.1(a)**)。

さらに、PYB を修飾した抗体に対して、2-ヒドロキシプロピル-βCD(2-HP-βCD)を添加したところ、その蛍光強度が増大することがわかった(**Fig.1(b)**)。

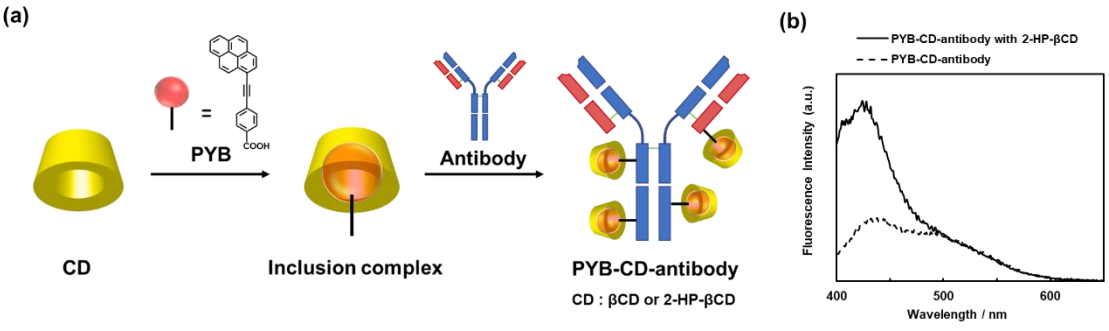


Figure 1. (a) Schematic diagram of modification of PYB to antibodies utilizing the inclusion phenomenon of cyclodextrins and PYB. **(b)** Fluorescence spectral changes of PYB in PYB-CD-antibody solution by the addition of 2-HP-βCD.

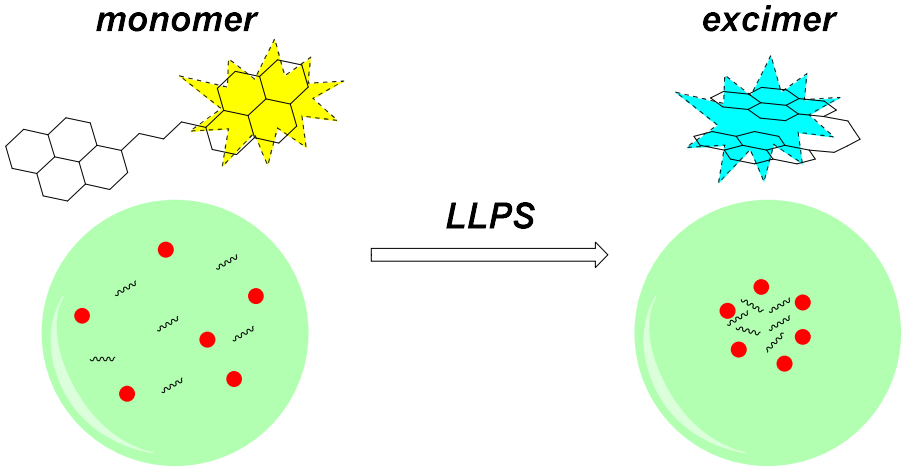
© The Chemical Society of Japan

細胞内液-液相分離を可視化するための分子プローブの合成

（金沢大院・自然科学）○北井　大空・松本　晃希・雨森　翔悟・西山　嘉男・羽澤　勝治・添田　貴宏
Synthesis of Molecular Probes for Visualization of Intercellular Liquid-Liquid Phase Separation (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○ Sora Kitai, Koki Matsumoto, Shogo Amemori, Yoshio Nishiyama, Masaharu Hazawa, Takahiro Soeta

Liquid-liquid phase separation (LLPS) controls various biological processes by spatiotemporally compartmentalizing biological macromolecules in cells. To create chemical tools that can assess changes in the viscosity and polarity of biopolymer droplets (bio-droplets) driven by LLPS, we have developed fluorescent probes that “Pyr-A” exploit the fluorescent properties of pyrene. However, there is no information on the structure-activity relationship for improving the sensitivity of Pyr-A. In this study, we have developed a set of derivatives based on Pyr-A applicable to quantify the viscosity of phase-separated environments and investigated the structure-activity relationship of the probes.
Keywords : Liquid-Liquid Phase Separation; Pyrene Dimer Fluorescent Probe

液液相分離(LLPS)は細胞内で生体高分子を時空間的に区画化し，多様な生物学的プロセスを制御する。我々は LLPS によって駆動される生体高分子液滴（バイオ液滴）の粘性・極性変化を評価できるケミカルツールの創出に向けて，ピレンの蛍光特性を生かした蛍光プローブ『Pyr-A』の開発した [1]。より精度の高いプローブ開発に向けた取り組みが必要であるが，プローブ性能向上に必要となる構造活性相関に関する情報は皆無である。そこで本研究では，Pyr-A に基づく一連の誘導体を開発し，これらプローブの構造活性相関を調査した。



1)　Hazawa, M. *et al*., *iScience*, **2021**, *24,* 102865.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

薄層クロマトグラフィーとラマン分光法を活用したフェロトーシス関連分子群分布解析

（青山学院大理工）○塚目莉加・西原達哉・田邉一仁
Distribution Analysis of Ferroptosis-Related Biomolecules Using Thin-Layer Chromatography and Raman Spectroscopy (*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Rika Tsukame, Tatsuya Nishihara, Kazuhito Tanabe

Mass spectrometry imaging (MSI) is powerful tool to image the distribution of small biomolecules. However, it is difficult to analyze the high reactive molecules and metal ion by using the MSI. Therefore, we attempted to develop a new methodology to analyze the GSH and Fe^{2+} ion, which are difficult to analyze and related to the ferroptosis. Toward the monitoring of GSH and Fe^{2+} ion in the tissue, we employed Raman molecular probes, which reacted with the targets on the TLC plate. In fact, we successfully detected the Raman signals derived from the product of GSH and Fe^{2+} in mouse liver tissue.

Keywords : Multiplex Analysis, Raman Spectroscopy, Thin-Layer Chromatography, Molecular Probes

近年、組織内の小分子の分布解析にあたり、質量分析イメージング (MSI) を用いた方法論に注目が集まっている。しかし、MSI は、質量分析計の利用を前提としており、反応性の高い分子種や金属イオンなどの分子群の検出には制限を伴う。以上を踏まえ、本研究では、これらの分子群のうち、フェロトーシスと関連するグルタチオン (GSH) と二価鉄イオン (Fe^{2+}) の組織内分布解析を実現するシステム開発を進めた。

これまでに我々は、組織内小分子を薄層クロマトグラフィー (TLC) へトレースし、その場で蛍光標識することで、標的分子の組織内分布が解析できることを報告してきた。本研究では複数成分解析にあたり、新たにラマン分光法に着目し、GSH、および Fe^{2+}に対するラマンプローブをそれぞれ設計した (Figure 1)。GSH ラマンプローブ (MAL-EB) は反応部位としてマレイミド、ラマンタグとしてエチニルベンゼンを有している。すなわち、MAL-EB は組織内 GSH との反応により高極性の生成物を与える。したがって、TLC に生体組織内物質をトレースした後、低極性の溶媒で展開操作を行うことにより、未反応の MAL-EB を除去でき、かつ GSH 付加体を TLC トレース部に保持可能となる。一方、Fe^{2+}ラマンプローブ (Phen) は、Fe^{2+}存在下で鉄錯体を形成する。この際、511 nm に吸収を示すため、前期共鳴ラマン散乱により、Phen のラマンシグナルが増強される。実際に、MAL-EB と Phen を塗布した機能化 TLC を用い、マウス肝臓組織中の GSH と Fe^{2+}の検出に成功した。

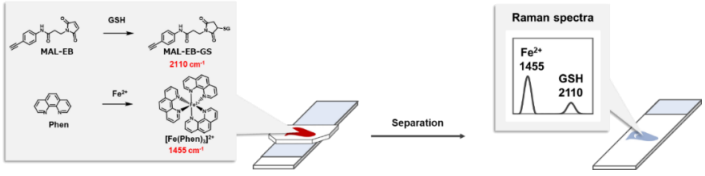


Figure 1. Outline of GSH and Fe^{2+} distribution analysis in the tissue slice using the Raman probes-coated TLC plate.

© The Chemical Society of Japan

アルブミン結合性鉄(Ⅲ)錯体 MRI 造影剤の開発

(東工大生命理工[1]・東工大化生研[2]) ○大木 岳人[1]・北原 舜也[1]・中村 浩之[1,2]・岡田 智[1,2]

Development of albumin-binding iron(III)-based MRI contrast agents ([1]*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Gakuto Oki[1], Shunya Kitahara[1], Hiroyuki Nakamura[1,2], Satoshi Okada[1,2]

Iron(III) ion is paramagnetic ion in living organisms and expected as low-toxic MRI contrast agents although little research has been conducted. In this study, we developed iron(III)-based MRI contrast agents based on 1,4,7-triazacyclononane conjugated with 7-(diethylamino)coumarin which binds to albumin. The NMR longitudinal relaxivity r_1 of the complex is 1.0 mM^{-1} s^{-1}, which increased to 1.6 mM^{-1} s^{-1} in the presence of bovine serum albumin (BSA) (Fig. 1a). The dissociation constant calculated from the changes in fluorescence intensity was 0.45 mM (Fig. 1b). These results indicate that the iron(III) complex can be utilized as an albumin-binding MRI contrast agent.

Keywords : MRI Contrast Agents; Iron(III) Complex; Coumarin; Albumin

鉄(III)イオンは生体内に存在する常磁性イオンであり、毒性の低い MRI 造影剤としての応用が期待されるものの、研究がほとんど進んでいない。本研究では、鉄(III)イオンの MRI 造影剤としての応用を目指し、1,4,7-triazacyclononane にアルブミンリガンドである 7-(diethylamino)coumarin が結合した鉄(III)錯体を合成した。錯体の NMR 縦緩和能 r_1 は、1.0 mM^{-1} s^{-1} であり、ウシ血清アルブミン（BSA）存在下で 1.6 mM^{-1} s^{-1} まで増大した（図 1a)。また BSA 濃度に対する蛍光強度変化から算出された解離定数は 0.45 mM であった（図 1b)。以上から、鉄(III)錯体が、アルブミン結合性 MRI 造影剤として機能することがわかった。

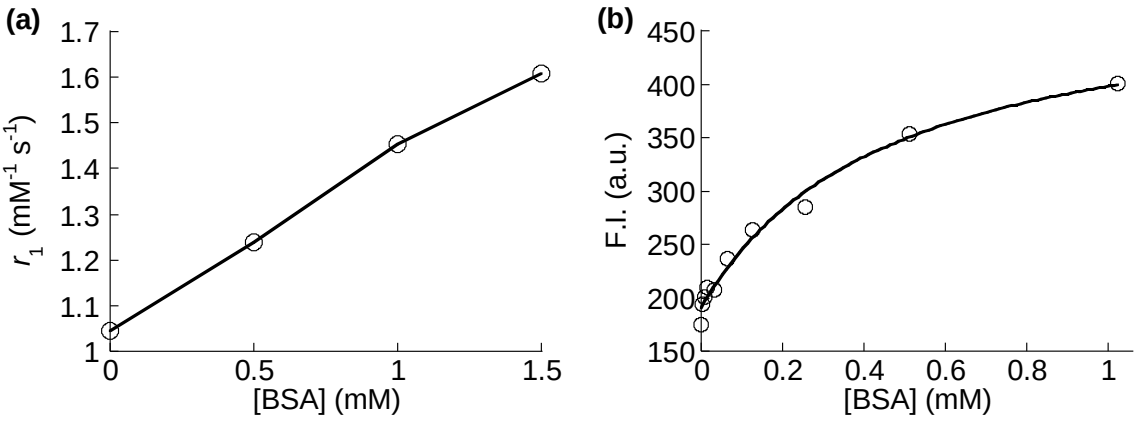


図 1. BSA 濃度に対する、(a) r_1 変化および(b) 蛍光強度変化。

© The Chemical Society of Japan

生体イオン応答性 MRI プローブの開発

（東工大生命理工[1]・東北大加齢研[2]・量研[3]・東工大化生研[4]）○中西 明李[1]・領家 梨恵[2]・住吉 晃[3]・川島 隆太[2]・中村 浩之[1,4]・岡田 智[1,4]
Development of physiological ion-responsive MRI probes ([1]*School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Institute of Development, Aging and Cancer, Tohoku University*, [3]*National Institutes for Quantum Science and Technology,* [4]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Akari Nakanishi,[1] Rie Ryoke,[2] Akira Sumiyoshi,[3] Ryuta Kawashima,[2] Hiroyuki Nakamura,[1,4] Satoshi Okada[1,4]

Functional magnetic resonance imaging is a neuroimaging technique with relatively high spatiotemporal resolution, although it does not detect actual neural activity. We herein developed MRI probes for calcium ions (Ca^{2+}) which are correlated with synaptic signal transduction as well as brain disorders. The MRI probe consists of liposomes encapsulating gadolinium contrast agents and ionophores. The probes were evaluated by fluorescence assay and NMR longitudinal relaxation time (T_1) measurements, demonstrating that the probe possessed a reasonable affinity to detect extracellular Ca^{2+} dynamics during neurotransmission by using NMR/MRI-based T_1 measurement.
Keywords : Liposome; MRI probe; Neural activity; Calcium ion; Ionophore

functional MRI は、時空間分解能の高い脳機能イメージング法であるが、実際の神経活動を検出しているわけではない。そこで我々は、シナプス伝達や脳疾患に関わるカルシウムイオン（Ca^{2+}）に応答する MRI プローブをデザイン・開発した。プローブは、pH 応答性ガドリニウム錯体とイオノフォアを内包したリポソームである。イオノフォアがイオン濃度に応じ、プロトン勾配をリポソーム内外に形成することで、内包したガドリニウム錯体が NMR 縦緩和時間（T_1）変化を引き起こす。リポソームプローブ外液中の Ca^{2+}濃度を、細胞外液と同濃度（1.2 mM）から低下させていくと、リポソーム内 pH の減少に伴い T_1 緩和能である r_1 が増大した（図）。その変化は Ca^{2+}濃度に依存し、神経伝達時における細胞外 Ca^{2+}を検出する上で十分な親和性を有することがわかった。

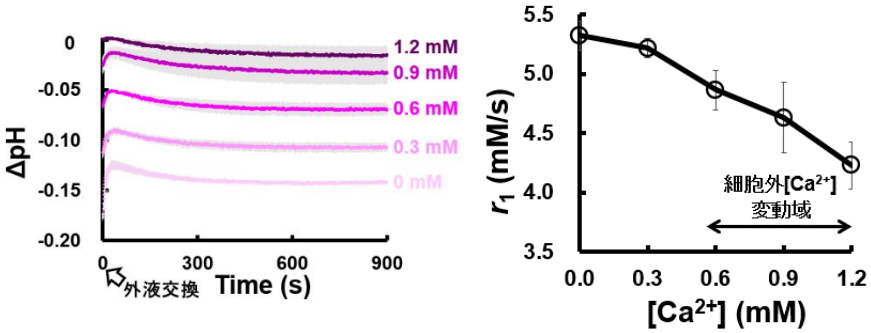


図. リポソームプローブ外液の Ca^{2+}濃度を変化させた際のリポソーム内 pH 変化（左図）および T_1 短縮能 r_1（右図）。

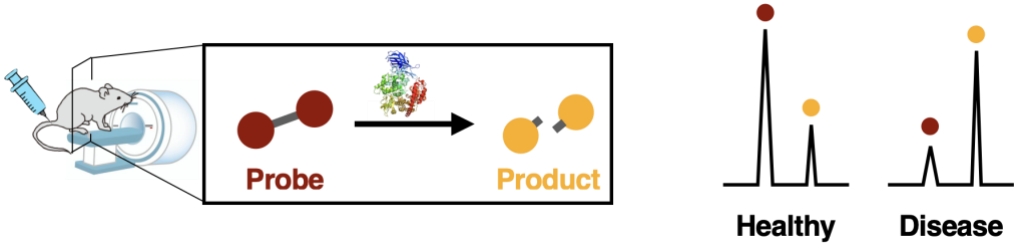
© The Chemical Society of Japan

急性腎障害診断を指向したメチオニンを含むジペプチド型動的核偏極 MRI 分子プローブの評価

(東大工[1]・東大院工[2]・岐阜大医[3])○石渕志恩[1]・明田悠希[2]・有村恵維[2]・谷田部浩行[2]・Elhelaly Abdelazim Elsayed[3]・兵藤文紀[3]・松尾政之[3]・齋藤雄太朗[2]・山東信介[2]
Evaluation of methionine-containing dipeptide-type hyperpolarized molecular MRI probes for diagnosis of acute kidney injury ([1]*School of Engineering, The University of Tokyo*, [2]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [3]*Department of Radiology, School of Medicine, Gifu University*.) ○Shion Ishibuchi[1]・Yuki Aketa[2]・Kei Arimura[2]・Hiroyuki Yatabe[2]・Elhelaly Abdelazim Elsayed[3]・Fuminori Hyodo[3]・Masayuki Matsuo[3]・Yutaro Saito[2]・Shinsuke Sando[2]

Metabolic abnormalities are associated with various diseases. The detection and imaging of such abnormalities *in vivo* contribute to early diagnosis and elucidation of disease mechanisms. A promising approach involves utilizing molecular probes that specifically respond to enzymatic activities. However, the development of such molecular probes faces challenges because of limited knowledge of disease-specific enzymatic activities. Screening with a substrate library will allow the discovery of substrates with disease-specific metabolic rates. These substrates can then be developed into molecular probes to detect metabolic abnormalities that have been previously overlooked. We have found some dipeptides with significantly different metabolic rates in healthy and acute kidney injury models. In this study, we focused on methionine-containing molecules among the hit-dipeptides and aimed to develop them for hyperpolarized MRI.
Keywords : Bioimaging; Molecular Probe; Hyperpolarization; Nuclear Magnetic Resonance

生体内の代謝異常は多くの疾患と関連しており、その異常を検出・可視化することで早期診断や疾患メカニズムの解明につながると期待される。これを可能にする手法の一つとして、代謝異常に寄与する酵素と特異的に反応する分子プローブを用いた検出が挙げられる。しかし、代謝異常との関連が明らかになっている酵素だけでは、検出可能な代謝異常に限りがある。基質ライブラリーを用いたスクリーニングによって疾患特有の代謝率を有する基質の発見が可能になる。また、それらを分子プローブへと発展することで、これまで見落とされてきた代謝異常が検出可能になる。当研究室が独自に行ったジペプチドライブラリーを用いたスクリーニングにより、健常モデルと急性腎障害モデルとで有意に代謝率が異なるジペプチドが見出された。本研究では、見出されたジペプチドの中からメチオニンを含む分子に注目し、動的核偏極 MRI 分子プローブの開発を目指した。



© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 18. 高分子：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 D341(3号館 [4階] 341)

[D341-1am] 18. 高分子

座長：須賀 健雄、福元 博基

日本語
9:00 ~ 9:10
[D341-1am-01]
スチレンスルホン酸含有ブロックコポリマーの精密合成とカチオン性有機色素との相互作用
○高藤 茜[1]、鈴木 七菜[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語
9:10 ~ 9:20
[D341-1am-02]
アントラセン-ナフトキノン付加体の分子設計と可逆架橋ポリマーとしての展開
○清原 碧[1]、店網 隆之介[1]、小柳津 研一[1]、須賀 健雄[1] (1. 早大理工)

日本語
9:20 ~ 9:30
[D341-1am-03]
ビニルボロン酸エステルとビニルケトンのラジカル共重合：得られる共重合体のイミン結合形成挙動
○川田 琢真[1]、西川 剛[1]、大内 誠[1] (1. 京大院工)

日本語
9:30 ~ 9:40
[D341-1am-04]
アントラニルアミド保護型ビニルボロン酸のラジカル重合：ルイス酸が重合性と立体規則性に及ぼす影響
○鈴木 宏史[1]、西川 剛[1]、大内 誠[1] (1. 京大院工)

日本語
9:40 ~ 9:50
[D341-1am-05]
ラジカル縫合重合の開発による新規架橋型ポリマーの合成
○浜田 祐介[1]、外川 蒼野[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[D341-1am-06]
多核ヒドロキシド/オキシド架橋型アクリル酸亜鉛錯体をモノマーとして用いたスチレンとの配列制御型共重合
○末久 凱斗[1]、岩﨑 孝紀[1]、野崎 京子[1] (1. 東京大学)

日本語
10:00 ~ 10:10
[D341-1am-07]
疎水性官能基を導入した脱水アスピリンの合成と重合
○鳥澤 華恵[1]、風間 茜[1]、高坂 泰弘[1,2,3] (1. 信州大繊維、2. 信州大先鋭材料研、3. JSTさきがけ)

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20

休憩

日本語

10:20 ~ 10:30

[D341-1am-08]

TERPを用いて合成した樹枝状多分岐ポリアクリレートのレオロジー特性

○仝 天翔[1]、登阪 雅聡[1]、松宮 由実[1]、渡辺 宏[1]、山子 茂[1] (1. 京大化研)

日本語

10:30 ~ 10:40

[D341-1am-09]

疎水性Te連鎖移動剤を用いたマイクロエマルジョンTERPによる線状および多分岐高分子の実用的合成

○見吉 七海[1]、登阪 雅聡[1]、山子 茂[1] (1. 京都大学)

日本語

10:40 ~ 10:50

[D341-1am-10]

温度応答性を示す含フッ素ポリビニルエーテルの合成

○浦橋 直希[1]、山口 朋輝[2]、吾郷 友宏[3]、福元 博基[2] (1. 茨城大学工学部、2. 茨城大学大学院理工学研究科、3. 兵庫県立大学大学院理学研究科)

日本語

10:50 ~ 11:00

[D341-1am-11]

2-メチルベンゾイミダゾール配位ニッケルジクロリド錯体によるイソプレンの*cis*-1,4-選択的重合およびイソプレン-スチレン共重合

○蓮見 正仁[1]、塚原 翔[1]、植田 泰之[2]、加藤 岳仁[1]、戸田 智之[3]、太田 俊[4]、西井 圭[1] (1. 小山高専、2. 量研機構、3. 長岡技科大院工、4. 弘前大院理工)

日本語

11:00 ~ 11:10

[D341-1am-12]

ボリルアセチレンの配位重合による主鎖にホウ素が直結したポリアセチレンの合成

○植山 壮太[1]、西川 剛[2]、大内 誠[2] (1. 京大工、2. 京大院工)

日本語

11:10 ~ 11:20

[D341-1am-13]

2,2′-ジイソシアノ-1,1′-ビナフタレン誘導体の分子内環化を伴う重合反応の開発

○西丸 遼[1]、良永 裕佳子[1]、杉野目 道紀[1] (1. 京都大学)

英語

11:20 ~ 11:30

[D341-1am-14]

Coordination Polymerization Behavior of Norbornene Derivatives with Highly Active Nickel Catalysts

○Yao Taidong[1], Hifumi Ryoyu[1], Tomita Ikuyoshi[1] (1. Tokyo institute of technology)

© 2024 公益社団法人日本化学会

スチレンスルホン酸含有ブロックコポリマーの精密合成とカチオン性有機色素との相互作用

（早大先進理工）○高藤 茜・鈴木 七菜・小柳津 研一・須賀 健雄

Styrene Sulfonate Block Copolymer: Precise Synthesis and Interaction with Cationic Dyes (*Dept of Applied Chem., Waseda Univ.*)

○Akane Takato, Nana Suzuki, Kenichi Oyaizu, Takeo Suga

Block copolymers composed of sodium styrene sulfonate and acrylonitrile were synthesized using RAFT polymerization. Electrostatic interaction between the block copolymers and cationic dyes were investigated to improve photostability.

Keywords ： RAFT Polymerization; block copolymer; micelle; dye; photostability

刺激応答性の発光センサーや吸収波長選択性の付与を目的として、各種有機色素を添加したコーティングが広く適用されているが、色素自身の長期耐光性の向上がしばしば課題となっている。本研究では、アニオン性ブロックポリマーとカチオン性色素との静電相互作用に基づき色素を担持したポリマーカプセルを調製し、各マトリクスポリマーに添加したコーティング中での耐候性の向上を目的とした。

具体的には、スチレンスルホン酸ナトリウムモノマーを可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合により精密重合し、他のモノマーとして気体バリア性の高いアクリロニトリルを逐次添加し、ブロック共重合体 **PSS-*b*-PAN** へと誘導した($M_n = 2.2\times10^4$)。**PSS-*b*-PAN** 溶液にカチオン性色素を各カチオン/アニオン比(4/1～1/1)で加え、ポリマーカプセルを調製した。得られたポリマーカプセルの溶解性に注意しながらアクリル樹脂に添加し、得られた塗膜に Xe ランプを照射し、耐光性を評価した。48 時間照射後の UV 可視スペクトルより、カプセル化せず色素のみを添加した塗膜と比べ、カプセルを添加した塗膜では光劣化が見られず高い光安定性を明らかにした。成膜溶媒や膜厚による光安定性についても比較する。

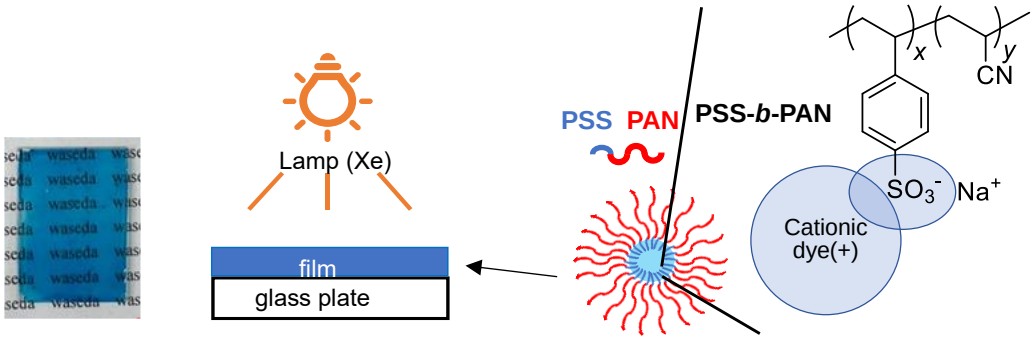


Figure coating with PSS-*b*-PAN (via RAFT polymerization)/dye capsule.

© The Chemical Society of Japan

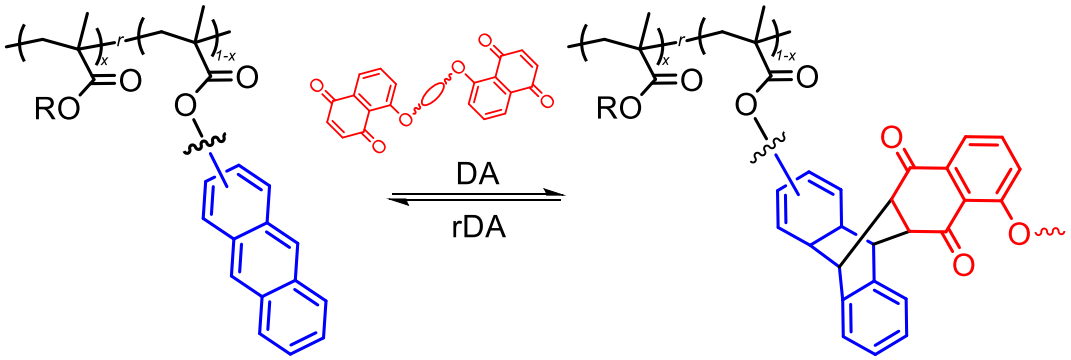
アントラセン–ナフトキノン付加体の分子設計と可逆架橋ポリマーとしての展開

（早大理工）○清原 碧・店網 隆之介・小柳津 研一・須賀 健雄
Molecular Design of Anthracene-naphthoquinone Adducts and their Utilization to Reversibly Cross-linked Polymers (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○Hikaru KIYOHARA, Ryuunosuke TANAAMI, Kenichi OYAIZU, Takeo SUGA,

Anthracene-containing pre-polymers can be thermo-reversibly crosslinked with bisnaphthoquione. We investigated the substituent position and electron-donating/-withdrawing properties of Diels-Alder (DA) adducts to tune DA and rDA reaction temperatures.
Keywords：Diels-Alder reaction, crosslinking, de-crosslinking, dynamic covalent bond

可逆な Diels-Alder(DA)反応部位を連結・架橋点に組み込んだポリマーは、リサイクル性や自己修復能から注目を集めている。アントラセンを導入したプレポリマーとビスナフトキノン(**BNQ**)を架橋剤として DA 反応させた架橋ポリマーは熱可逆的に解架橋でき、フラン-マレイミドなどの代表的な DA 付加体と比べて高温域(~170°C)での可逆性を明らかにしている。本研究では、アントラセンに電子求引性の置換基を導入することで HOMO 準位を調整し、置換位置や種類を制御することで可逆温度のさらなる高温域へのシフトを試みた。

アントラセン置換メタクリレートのラジカル重合、及びアントラセンカルボン酸を用いてグリシジル置換ポリメタクリレートのエポキシ基を開環、グラフト反応させることでアントラセン部位にカルボニルを導入したプレポリマーを得た(M_n = 1.4×10^5, M_w/M_n = 2.02)。得られたポリマーとビスナフトキノン **BNQ** を溶解、キャスト成膜し 100°C で加熱することで架橋フィルムを得た。DSC より解架橋温度を見積もり、溶解性・分子量の回復から架橋ポリマーの可逆性を明らかにした。回転レオメーターを用いたゲル化点の観測より、架橋ポリマーへの再成形性の付与についても議論する。



Scheme

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ビニルボロン酸エステルとビニルケトンのラジカル共重合：得られる共重合体のイミン結合形成挙動

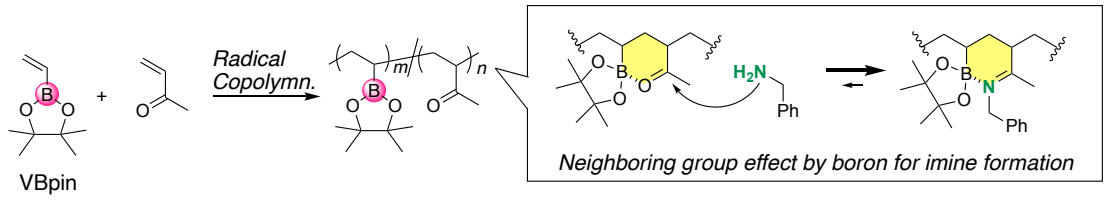
（京大院工 [1]）○川田 琢真 [1]・西川 剛 [1]・大内 誠 [1]

Radical copolymerization of vinylboronic ester with vinyl ketone and the imination behaviors of the resultant copolymers ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takuma Kawada,[1] Tsuyoshi Nishikawa,[1] Makoto Ouchi[1]

Neighboring group effects in polymers have attracted attention because sophisticated functions of biomacromolecules are based on the cooperation of some functional groups close to each other on the macromolecular scaffold. However, there have been few examples of the neighboring group effects with artificial polymers or giant molecules. We have recently found the alternating-rich copolymer of vinylboronic acid pinacol ester (VBpin) with maleic anhydride (MAH) exhibited a catalytic function for esterification reaction based on the neighboring group effect of the boron pendant for activation of the MAH unit. In this study, we performed radical copolymerization of VBpin with vinyl ketone to study the neighboring group effect through the imination reaction of the resultant copolymer. The ketone pendant of the copolymer underwent the rapid imination reaction with benzylamine due to the activation by the neighboring boron pendant.

Keywords : Boron; Imination; Copolymerization; Neighboring Group Effect; Radical Polymerization

生体高分子の精緻な機能は隣接する複数の官能基の協調によってもたらされることから高分子に導入された複数官能基の協調機能には興味がもたれるが，このような隣接基効果を人工的に実現した例は限られる。我々は最近、ビニルボロン酸ピナコールエステル（VBpin）と無水マレイン酸の交互性の高い共重合体が，ホウ素側鎖の隣接無水マレイン酸の活性化に基づいてエステル化触媒として機能することを見出した[1)2)]。本研究ではホウ素モノマー共重合体の隣接基効果をさらに調べるためにケトンとアミンの反応によるイミン形成反応に着目した。イミンは代表的な動的共有結合の一つであり，自己修復性材料やビトリマーなどの開発が期待される。VBpin とビニルケトンのラジカル共重合は円滑に進行し，得られたコポリマーにベンジルアミンを添加すると，速やかにイミンを形成した。ビニルケトンの単独重合体で同じ反応を行っても，イミンはほとんど形成されなかったことからホウ素側鎖が隣接するビニルケトンのカルボニル基を活性化した効果と考えられる。



1) T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem.* **2019**, 58, 12435-12439
2) H. Makino; T. Nishikawa; M. Ouchi, *70th SPSJ Annual Meeting.*

© The Chemical Society of Japan

アントラニルアミド保護型ビニルボロン酸のラジカル重合：ルイス酸が重合性と立体規則性に及ぼす影響

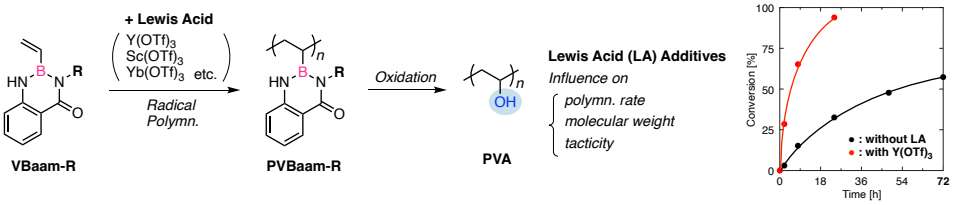
（京大院工 [1]）○鈴木 宏史 [1]・西川 剛 [1]・大内 誠 [1]

Radical Polymerization of Anthranilamide-Protected Vinylboronic Acid: Effects of Lewis Acid Additive on Polymerization Ability and Tacticity ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hiroshi Suzuki,[1] Tsuyoshi Nishikawa,[1] Makoto Ouchi[1]

Organoboron compounds show the unique reactivity that is tunable by the electronic or steric effects of protecting groups on boron. We have recently revealed radical polymerization ability of vinylboronic acid derivatives and impact of boron-protecting group on their polymerization behaviors[1,2,3]. In this research, we studied effects of Lewis acid additive on radical polymerization of vinylboronic acids bearing anthranilamide-based protecting group with some alkyl groups on the amide moiety (VBaam-R). The addition of catalytic amount of Lewis acids such as yttrium trifluoromethanesulfonate [$Y(OTf)_3$] and scandium trifluoromethanesulfonate [$Sc(OTf)_3$] allowed a dramatic increase in the polymerization rate and molecular weight of the resultant polymers. The boron pendant of the resultant polymers underwent oxidation for transformation into PVA and the addition of Lewis acid caused an increase of isotacticity.

Keywords : Boron; Radical Polymerization; Post-Polymerization Modification; Lewis Acid; Tacticity

含ホウ素化合物はホウ素上保護基の電子・立体効果を反映した多彩な反応性を示すため，保護基によってホウ素を側鎖に有するモノマーの重合性を制御できると期待される。実際我々は，最近の研究でビニルボロン酸誘導体がラジカル重合のモノマーとなり [1,2]，ホウ素上保護基の構造が生成ポリマーの分岐構造の有無や立体規則性などの一次構造に大きな影響を及ぼすことを明らかにした [3]。本研究では，アミド基窒素上にアルキル基を有するアントラニルアミド誘導体でホウ素を保護したビニルボロン酸（VBaam-R）の重合に様々なルイス酸を添加し，ルイス酸がモノマーの重合性や立体規則性に与える影響について調べた。その結果，触媒量のイットリウムトリフラート（$Y(OTf)_3$）やスカンジウムトリフラート（$Sc(OTf)_3$）の添加によって，重合速度やポリマーの分子量が大きく向上した。また，生成ポリマーのホウ素側鎖を酸化して，PVA に変換して立体規則性を評価すると，ルイス酸の添加によってメソ率が向上することがわかった。



1) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, *58*, 12435-12439.
2) Suzuki, H.; Nishikawa, T.; Makino, H.; Ouchi, M. *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 12703-12712.
3) Suzuki, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *72nd Symposium on Macromolecules.* 1D04.

© The Chemical Society of Japan

ラジカル縫合重合の開発による新規架橋型ポリマーの合成

（阪大院基礎工 [1]）○浜田　祐介 [1]・外川　蒼野 [1]・新谷　亮 [1]

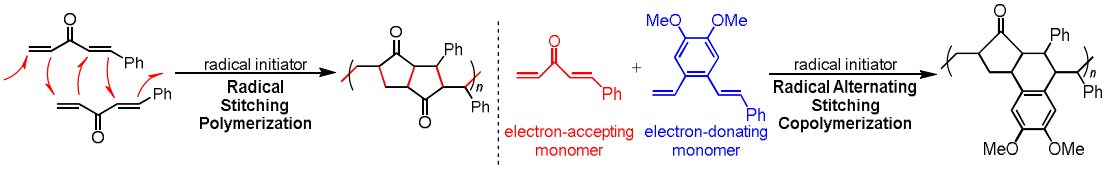
Synthesis of New Bridged Polymers by the Development of Radical Stitching Polymerization

([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yusuke Hamada,[1] Soya Togawa,[1] Ryo Shintani[1]

Polymers possessing saturated cyclic structures in the main-chain repeating units are expected as useful organic materials due to their promising properties such as high thermal stability and high transparency,[1] but accessible structures are currently still limited. On the other hand, our group recently developed a new polymerization method “stitching polymerization” that allowed for the construction of fused polycyclic repeating units and the polymer chain propagation at the same time from readily accessible linear monomers.[2] However, applicable monomers are limited and only homopolymerization has been achieved to date. In this study, radical stitching polymerization has been developed as a new mode of stitching polymerization, and both homopolymerization of single monomers and alternating copolymerization of two electronically different monomers have been realized in a stitching manner to give new types of bridged polymers.

Keywords :　radical stitching polymerization; diene monomer; alternating copolymerization; polyketone

主鎖の繰返し単位に飽和型の環構造をもつポリマーは、高い耐熱性や透明性などの優れた性質を示すことから有機材料としての利用が期待されているが [1)]、アクセス可能な繰返し単位の構造は限られている。一方、近年我々は、不飽和結合を複数もつ鎖状モノマー同士を縫い合わせるようにして重合することで、繰返し単位となる縮環構造の構築と、ポリマー鎖の成長を同時に行う「縫合重合」を開発してきた [2)]。しかしながら、これまでの手法では飽和型の縮環構造の自在構築は困難であり、また、1 種類のモノマーを用いた単独縫合重合しか実現できていなかった。本研究では新たに、ラジカル開始剤を用いたジエンモノマーのラジカル縫合重合の開発に取り組み、単独縫合重合ばかりでなく、電子密度の異なる 2 種類のモノマーを用いた交互縫合共重合を行うことにも成功し、対応する新規架橋型ポリマーが合成できることを見出した。



1) (a) Yamazaki, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 81–87. (b) Nunes, P. S.; Ohlsson, P. D.; Ordeig, O.; Kutter, J. P. *Microfluid. Nanofluid.* **2010**, *9*, 145–161.

2) (a) Ikeda, S.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5734–5738. (b) Ikeda, S.; Hanamura, Y.; Tada, H.; Shintani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19559–19566. (c) Togawa, S.; Shintani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18545–18551. (d) Ikeda, S.; Shintani, R. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5281–5284.

© The Chemical Society of Japan

多核ヒドロキシド/オキシド架橋型アクリル酸亜鉛錯体をモノマーとして用いたスチレンとの配列制御型共重合

（東大院工 [1]）○末久 凱斗 [1]・岩﨑 孝紀 [1]・野崎　京子 [1]

Sequence-controlled copolymerization of styrene with multinuclear zinc μ-hydroxido/μ-oxido-acrylate complexes as a monomer

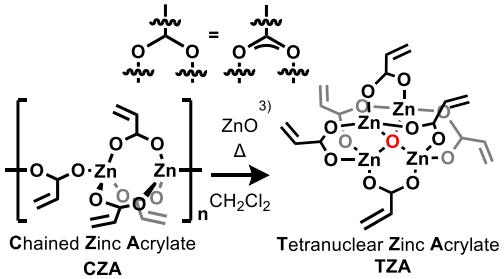
([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*)
○Gaito Suehisa,[1] Takanori Iwasaki,[1] Kyoko Nozaki[1]

In random copolymerization of two monomers, the monomer sequences are statistically distributed. For example, radical copolymer of styrene (S) with zinc acrylate (A) showed statistical distribution of acrylate residues in the polymer chain. In this research, copolymers with non-statistical sequences were obtained by adjusting distances between fixed acrylic acid sites around the multinuclear zinc complexes. Synthesis and structural determination of chained-structure (**CZA**) and tetranuclear (**TZA**) zinc acrylate complexes were conducted, and they were used as monomers in radical copolymerization with styrene in benzene. Comparisons of Acrylate-Acrylate-Styrene (AAS) triad between observed values and calculated values of random incorporation revealed a higher AAS value using **CZA** (No. 1) and lower values using **TZA** (No. 2) compared to calculated values.

Keywords : Copolymerization; Sequence-control; Zinc acrylate; Radical polymerization; Styrene

二種類のモノマーのランダム共重合では、モノマー配列は統計的に分布する。先行研究ではスチレンとアクリル酸亜鉛のラジカル共重合体は、アクリル酸残基がポリマー主鎖に対して統計的に分散して分布することが報告されている[1)]。本研究では、多核構造を有するアクリル酸亜鉛錯体の周囲に固定されたアクリル酸部位同士の距離を錯体の構造により調節することで、統計的な分布から逸脱した配列を持つ共重合体の合成を達成した。

実際に、直鎖状構造をもつアクリル酸亜鉛錯体(**CZA**)と 4 核構造をもつアクリル酸亜鉛錯体(**TZA**)の合成・構造決定を行い、これらの錯体をモノマーとして用いスチレン(S)とのラジカル共重合をベンゼン中で行った。得られた共重合体の配列のうちアクリル酸残基(A)が 2 つ連続した 3 連子 (AAS)に着目し、A が取込率 a でランダムに取り込まれた場合の計算値との比較を行った。**CZA** を用いると、AAS は取込率から算出した値(2%)よりも高い値を示した(No. 1)。一方、**TZA** を用いると、AAS は計算値よりも低い値を示した(No. 2)。



Calc.; calculated: $100\times a^2s/(a^2s+as^2+a^3)$, a=i.r. of A, s= 1-a, Obs.; observed.

No.	zinc acrylate	solvent	AAS (%)	
			Calc.	Obs.
1	**CZA**	benzene	4	12
2	**TZA**	benzene	26	4

1) Włochowicz, A. *et al. Polymer* **1988**, *29*, 1581–1585.

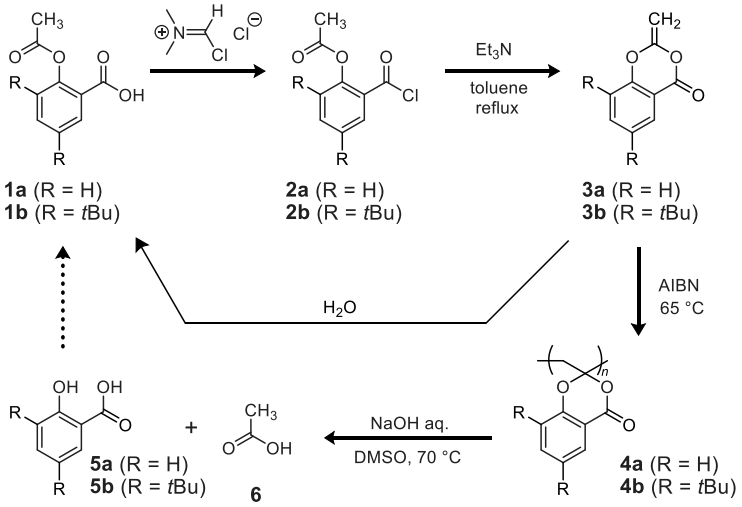
© The Chemical Society of Japan

疎水性官能基を導入した脱水アスピリンの合成と重合

（1. 信州大繊維，2. 信州大先鋭材料研，3. JST さきがけ）○鳥澤 華恵[1]，風間 茜[1]，高坂 泰弘[1,2,3]
Synthesis and polymerization of ‘dehydroaspirin’ derivatives bearing hydrophobic functional groups ([1]*FTST Shinshu University,* [2]*RISIM, Shinshu University,* [3]*JST PREST*) ○ Hanae Torisawa[1], Akane Kazama[1], Yasuhiro Kohsaka[1,2,3]

‘Dehydroaspirin’ (**1a**) is a cyclic ketene acetal ester derived from **1a**.[1] We recently reported that the radical polymerization of **1a** afforded a vinyl polymer degradable by hydrolysis.[2,3] However, the monomer is unstable against moisture due to the hydrolysis yielding **1**,[1] while the low solubility of **4a** in common organic solvent was also an issue. Therefore, **3b**, an analogue of **3a** bearing two *tert*-butyl groups, was prepared from **1b** in 60% of total yield. The hydrophobicity of **3b** suppressed the hydrolysis by moisture. The radical polymerization yielded **4b** (M_n = 14200, $Đ$ = 1.11) in 40.7% yield under bulk conditions, while no polymer was obtained in solution polymerization. **4b** was soluble in THF and chloroform, and the hydrolysis using NaOH in THF recovered **5b** via the extraction of a products. Copolymerization with equimolar vinyl acetate resulted in the copolymer (M_n = 57000, $Đ$ = 1.56).

Keywords : cyclic ketene acetal ester, acetylsalicylic acid, radical polymerization, bulk polymerization, degradable vinyl polymer



脱水アスピリン (**3a**) は，**1a** から誘導される環状ケテンアセタールエステルである[1]．著者らは最近，**3a** のラジカル重合体 **4a** が加水分解により主鎖切断し，**5a** と **6** に分解することを報告した[2,3]．反応式全体を俯瞰すると，酢酸を利用してビニルポリマーの主鎖を構築したことになるため，再生可能性に優れた分子設計と評価できる．一方で，**3a** が吸湿により **1a** に分解することや，**4a** が DMSO など高極性有機溶媒にのみ可溶であることが課題であった．そこで，本発表では芳香環上に 2 つの *tert*-ブチル基を導入した **3b** について検討した．**3a** の合成と同様に，**1b** の塩素化，脱離反応を経て収率 60%で **3b** を得た．**3b** は疎水性で吸湿分解が抑制されたほか，積極的に水に浸漬しても加水分解は生じなかった．**3b** を AIBN (2 mol%) を用いて 65 °C でラジカル重合したところ，溶液中ではポリマーが得られなかったが，塊状重合では収率 40.7%で M_n = 14200, $Đ$ = 1.11 の **4b** が得られた．**4b** はクロロホルムや THF に可溶で，水酸化ナトリウムで処理し，反応液を抽出すると，**5b** を再生した．酢酸ビニルとの共重合も可能で，等モル混合物から M_n = 57000, $Đ$ = 1.56 の共重合体がほぼ仕込み比通りの組成比で得られた．

[1] P. Babin, B. Bennetau, *Tetrahed. Lett.* **2001**, 42, 5231. [2] A. Kazama and Y. Kohsaka, *Polym. Chem.*, **2019**, *10*, 2764. [3] A. Kazama and Y. Kohsaka, *Polym. Chem.*, **2022**, *13*, 6484.

© The Chemical Society of Japan

TERP を用いて合成した樹枝状多分岐ポリアクリレートのレオロジー特性

（京大化研[1]）○仝 天翔[1]、登阪 雅聡[1]、松宮 由実[1]、渡辺 宏[1]、山子 茂[1]

Synthesis of structurally controlled dendritic hyperbranched polyacrylates by TERP and their rheological properties ([1]Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○TIANXIANG TONG[1], Masatoshi Tosaka[1], Yumi Matumiya[1], Hiroshi Watanabe[1], Shigeru Yamago[1]

Hyperbranched polymers (HBPs) have several characteristic properties that differ from those of linear polymers. Thus, they are potentially useful for the fabrication of functional polymer materials. However, their use is largely limited by the lack of practical synthetic methods to control their structures. Recently, our group has developed a one-step method to synthesize HBPs with significantly lower dispersity than conventional methods based on organotellurium-mediated radical polymerization (TERP).[1, 2] In order to obtain information on the control of the structure of HBPs, we focused on rheological properties, i.e., dynamic viscoelasticity and zero shear viscosity.[2] Synthesis of HBPs and their rheological properties will be discussed.
Keywords: Hyperbranched polymer, Dendrimer, Controlled radical polymerization, Rheology,

多分岐ポリマー（HBP）は線状ポリマーと異なる特徴的な物性を持つことから、機能性高分子材料創製に有用であると考えられる。しかし実際には、その利用は大きく限られている。これは、HBP の構造を制御して実用的に合成する方法が無いためである。それに対し、我々のグループは有機テルル化合物を用いる制御ラジカル重合法 TERP を用い、新たに分岐誘起モノマーを設計することで、従来法よりも格段と分散度の低い HBP を一段階で合成する方法の開発に成功している（図１）。[1] さらに、固有粘度[1b,d]やシミュレーション[1c]等からも分岐構造の高度な制御が示唆されている。本研究では、本法で得られる HBP の構造の制御に関するさらなる情報を得るために、バルク状態におけるレオロジー特性（動的粘弾性、ゼロずり粘度）[2] に着目して検討を行ったので報告する。すなわち、図１の方法により、分岐構造や分子量の異なる HBP を系統的に合成し、そのレオロジー特性を計測した。その結果、本法で合成した HBP の分岐構造が良く制御されていることが示唆された。

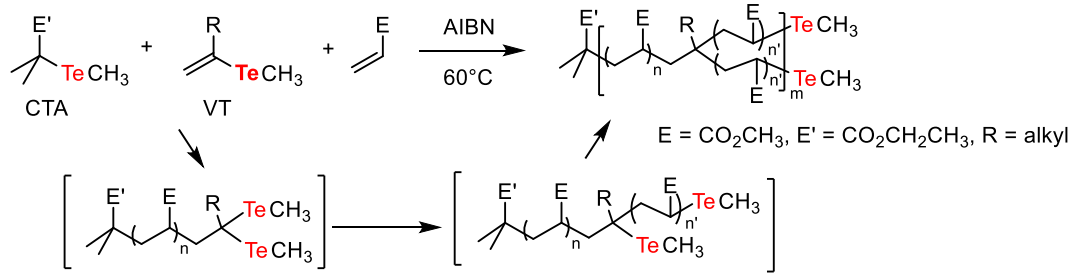


図 1. TERP による HBP 合成法

[1] a) Yamago, S. *Polymer J.*, **2021**, *53*, 847. b) Lu, Y. *et. al. Nat. Commun*. **2017**, *8*, 1863. c) Tosaka, M. et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305127. d) Jiang, Y. *et. al.Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306916. [2] Dorgan, J. *et. al. Macromolecules*, **2003**, *36*, 380.

© The Chemical Society of Japan

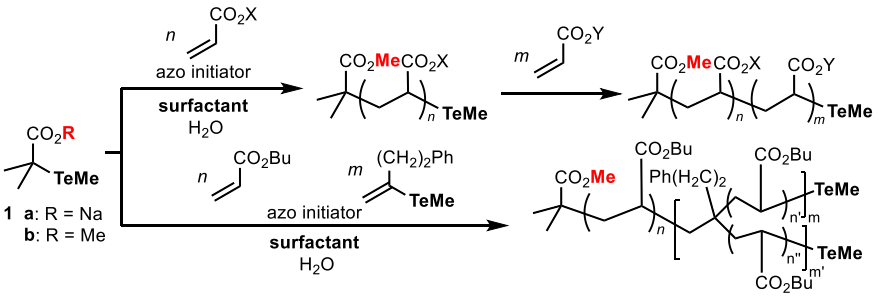
疎水性 Te 連鎖移動剤を用いたマイクロエマルジョン TERP による線状および多分岐高分子の実用的合成

（京大化研[1]）○見吉　七海[1]・登阪　雅聡[1]・山子　茂[1]
Practical synthesis of linear and hyperbranched polymers by microemulsion TERP with hydrophobic organotellurium chain transfer agents ([1]*Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*) ○Nanami Miyoshi,[1] Masatoshi Tosaka,[1] Shigeru Yamago,[1]

Organotellurium-mediated living radical polymerization (TERP) developed in our laboratory is an excellent controlled radical polymerization method showing high monomer versatility[1]. Recently, we have succeeded in developing an emulsion polymerization system in water using a sodium salt, hydrophilic CTA **1a** (R = Na), to increase the versatility of TERP[2, 3]. However, **1a** is more difficult to synthesize than the hydrophobic CTA **1b** (R = Me), which has been used in homogeneous systems, and this has been a bottleneck in the use of emulsion polymerization. Therefore, we investigated emulsion polymerization using **1b**. As a result, we report the successful synthesis of polymers with linear and hyperbranched structures by emulsion polymerization in water by controlling the amount of surfactant (Scheme 1).

Keywords: emulsion polymerization, microemulsion, controlled radical polymerization, hyperbranched polymer, organotellurium compound

研究室で開発した有機テルル化合物を用いるラジカル重合 TERP は高いモノマー汎用性を示す優れた制御ラジカル重合法である[1]。最近我々は、TERP の汎用性を増すため、ナトリウム塩である親水性 CTA **1a** (R = Na)を用いた水中でのエマルジョン重合系の開発に成功した[2, 3]。しかし、**1a** は従来均一系で用いていた疎水性 CTA **1b** (R = Me) に比べて合成が困難であり、これがエマルジョン重合利用のボトルネックとなっていた。そこで、**1b** を用いるエマルジョン重合の検討を行った。その結果、界面活性剤の量を制御することで、水中でのエマルジョン重合法により、構造を制御して線状及び多分岐構造を持つポリマーの合成に成功したので報告する（Scheme 1）。



Scheme 1. Synthesis of linear and hyperbranched polymers by emulsion TERP using **1b**

1) Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051-5068. 2) Fan, W.; Tosaka, M.; Yamago, S.; Cunningham, M. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 962-966. 3) Jiang, Y., Kibune, M., Tosaka, M., S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306916.

© The Chemical Society of Japan

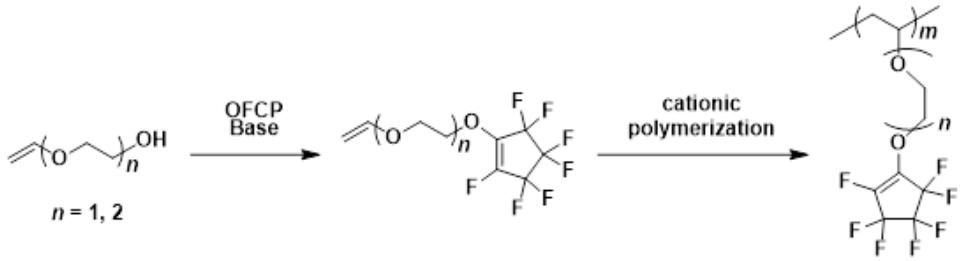
温度応答性を示す含フッ素ポリビニルエーテルの合成

（茨城大工[1]・茨城大院理工[2]・兵庫県大院理[3]）○浦橋直希[1]・山口朋輝[2]・吾郷友宏[3]・福元博基[2]
Synthesis of Fluorine-containing Poly(vinyl ether) Showing Temperature Responsiveness
([1]*College of Engineering, Ibaraki University,* [2]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University,* [3]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Naoki Urahashi[1], Tomoki Yamaguchi[2], Tomohiro Agou[3], Hiroki Fukumoto[2]

Temperature-responsive polymers whose solubilities change rapidly over a certain temperature are expected to be applied to switching materials in various fields. Several fluorine-containing polymers with linear perfluoroalkyl groups become insoluble as temperature goes down due to aggregation between side perfluoroalkyl groups of their polymer molecules. We are investigating the application of octafluorocyclopentene (OFCP), which is readily available, easy to handle and introduces organic substituents to polymers. In this study, we have synthesized fluorine-containing vinyl ethers with a cyclic perfluorinated structures using OFCP as a starting material and the corresponding poly(vinyl ether)s by cationic polymerization of the synthesized monomers. We also report the temperature response of the obtained polymers by measurement of their solubility in organic solvents.
Keywords : Fluorine-containing Polymer; Temperature Responsiveness; Phase Separation

ある温度を境に溶解度が急激に変化する温度応答性高分子は、様々な分野でスイッチング基剤への応用が期待されている。側鎖にペルフルオロアルキル基を有するポリビニルエーテルの一部は温度応答性を示し、温度の下降に伴い高分子側鎖間の凝集が起こるため溶媒に不溶化することが知られている[1)]。本研究室では、入手可能で取り扱いやすく置換基の導入も容易であるオクタフルオロシクロペンテン(OFCP)を用いて、フルオロポリマーの簡便合成を行っている。本研究では、OFCP を用いることで側鎖に環状ペルフルオロ骨格を有する含フッ素ポリビニルエーテルを合成した。

塩基存在下、OFCP と長さの異なる 2 種類のビニルエーテルを反応させることで環状ペルフルオロ骨格を側鎖に有するモノマーを合成し、カチオン重合により含フッ素ポリビニルエーテルを得た。また、合成したポリマーの溶媒への溶解度を測定することで温度応答性を評価したので併せて報告する。



1) Aoshima, S. et al. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2011, 49, 2051-2058

© The Chemical Society of Japan

2-メチルベンゾイミダゾール配位ニッケルジクロリド錯体による イソプレンの *cis*-1,4-選択的重合およびイソプレン-スチレン共重合

（小山高専[1]・量研機構[2]・長岡技大院工[3]・弘前大院理工[4]）○蓮見 正仁[1]・塚原 翔[1]・植田 泰之[2]・加藤 岳仁[1]・戸田 智之[3]・太田 俊[4]・西井 圭[1]

cis-1,4-Selective Isoprene Polymerization and Isoprene-Styrene Copolymerization by a 2-Methylbenzimidazole-coordinated Nickel Dichlorido Complex Catalyst System ([1]*National Institute of Technology, Oyama College*, [2]*National Institutes for Quantum Science and Technology*, [3]*Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology*, [4]*Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*) ○Masahito Hasumi,[1] Kakeru Tsukahara,[1] Yasuyuki Ueda,[2] Takehito Kato,[1] Tomoyuki Toda,[3] Shun Ohta,[4] Kei Nishii[1]

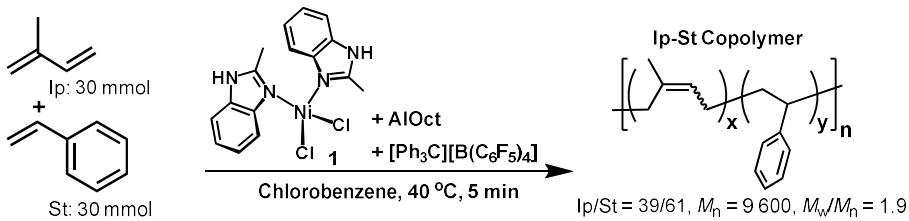
Regio- and stereoselectivity control in the polymerization of isoprene (Ip) and styrene (St) is of much interest and importance. However, studies on the highly stereoselective polymerization of Ip and copolymerization of Ip with St by nickel catalysts are limited[1-3]. Herein we report the *cis*-1,4-selective polymerization of Ip and copolymerization of Ip with St by (2-methylbenzimidazole)$_2$ $NiCl_2$ (**1**) combined with $AlOct_3$ and $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$.

Complex **1** was newly prepared according to the synthetic methods based on bis(benzimidazole)NiX_2 (X = Br or Cl) complexes[4,5]. The homopolymerization of Ip and St were examined by complex **1** activated with 10 equivalent of $AlOct_3$ and 1 equivalent of $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ in chlorobenzene at 40 °C to give a high *cis*-1,4-PIp (97%) and an *atactic*-PSt with low molecular weight and broad molecular weight distribution. The catalyst system was also active for the copolymerization of Ip with St. The St content in the Ip-St copolymer was 61 mol% based on the ^{1}H NMR spectrum.

Keywords : Nickel complex; Isoprene; Styrene; Polymerization; Copolymer

イソプレン（Ip）やスチレン（St）の重合では，遷移金属錯体を用いた配位重合により，生成するポリマーの精密構造制御が可能である．しかし，ニッケル錯体触媒系を用いた Ip の高立体選択的重合および Ip-St 共重合の報告例は極めて少ない[1-3]．そこで本研究では，既存のニッケル錯体[4,5]を参考に，新規ビス(2-メチルベンゾイミダゾール)ニッケルジクロリド錯体 **1** を合成し，Ip の重合および Ip-St 共重合を検討した．

錯体 **1** をオクチルアルミニウム（$AlOct_3$: Al/Ni = 10）および$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$（Ni = B = 20 μmol）と組み合わせた触媒系で Ip および St 重合を行った．得られたポリ Ip（PIp）の *cis*-1,4-選択率は 97%であった．一方，St 重合においてはアタクチックポリ St（*ata*-PSt）が生成した．また，両ポリマーとも比較的低い分子量（M_n = 8 100: PIp, = 12 000: PSt），広い分子量分布（M_w/M_n = 3.0: PIp, = 2.7: PSt）であった．さらに，同触媒系による Ip-St 共重合の進行も確認し，St 含量 61 mol%のコポリマーを得た．



1) *Macromolecules* **2021**, *54*, 5879. 2) *Prog. Polym. Sci*. **2009**, *34*, 688. 3) *Chem. Rev*. **2015**, *115*, 12091. 4) *Macromolecules* **2007**, *40*, 8162. 5) *Cryst. Growth Des*. **2020**, *20*, 4046.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ボリルアセチレンの配位重合による主鎖にホウ素が直結したポリアセチレンの合成

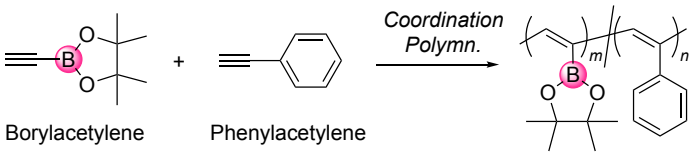
（京大工[1]・京大院工[2]）○植山 壮太[1]・西川 剛[2]・大内 誠[2]

Coordination Polymerization of Borylacetylenes for Synthesis of Polyacetylene Bearing Boron on the Main Chain ([1]*Faculty of Engineering, Kyoto University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Sota Ueyama,[1] Tsuyoshi Nishikawa,[2] Makoto Ouchi,[2]

Polyacetylenes is known to show interesting properties such as electric conductivity and gas permeability due to their rigid C(sp^2)-C(sp^2) backbone, and synthetic strategy for introduction various elements on the main chain would allow us development of diverse functional materials. We have recently revealed the radical polymerization ability of alkenyl boronates, and post-polymerization transformation of main-chain-attaching boron enabled the synthesis of conventionally inaccessible polymers. In this research, we envisioned that coordination polymerization of boryl acetylene, of which boron is directly connected to ethynyl moiety, and post-polymerization C-B bond transformation would be helpful to obtain a variety of polyacetylene derivatives. We first conducted coordination polymerization of ethynylboronic acid pinacol ester using tungsten (VI) chloride and tetraphenyltin. The reaction did not afford any polymers due to the cyclotrimerization of the boron compound. In contrast, copolymerization of boron monomer with phenylacetylene using the same catalyst system gave corresponding copolymer containing boron attaching to the main chain.

Keywords : Boron; Polyacetylene; Coordination polymerization; Copolymerization; Tungsten

π共役系高分子であるポリアセチレンはC(sp^2)-C(sp^2)結合により構成される比較的剛直な主鎖構造を有し、電気伝導性や気体透過性など興味深い特性を示す。よく用いられるモノマーとしてフェニルアセチレン誘導体が知られおり、フェニル基を介して機能基を導入できるものの、主鎖に炭素以外の元素が直結したポリアセチレンの合成例は少ない。我々は最近、アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合性を見出し、主鎖にホウ素が直結したビニルポリマー、並びに炭素-ホウ素結合の変換によって従来法では合成困難な様々なビニルポリマーを得ることに成功している[1)]。本研究ではC(sp^2)-ホウ素結合の変換多様性に着目し、エチニル基にホウ素が直結した構造を持つボリルアセチレンの配位重合により、主鎖にホウ素が直結したポリアセチレンの合成を行った。エチニルボロン酸ピナコールエステルの単独重合を塩化タングステン(VI)とテトラフェニルスズを触媒として用いる条件下で検討したところ、環化三量化によってトリボリルベンゼンが選択的に生成し、ポリマーは全く生成しなかった。一方、同じ触媒を用いてフェニルアセチレンとの共重合を行ったところ、環化三量化がほとんど起こらずに共重合が進行し、主鎖にホウ素が直結したポリアセチレン誘導体が得られた。



1) T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12435.

© The Chemical Society of Japan

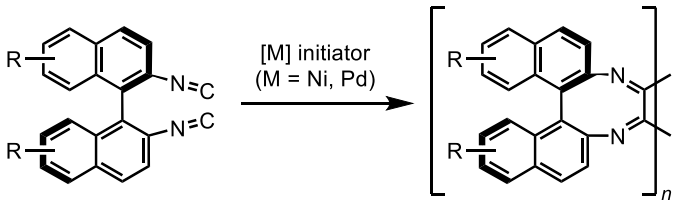
2,2′-ジイソシアノ-1,1′-ビナフタレン誘導体の分子内環化を伴う重合反応の開発

（京都大学）○西丸 遼・良永 裕佳子・杉野目 道紀

Polymerization Reaction through Successive Intramolecular Cyclization of 2,2′-Diisocyano-Substituted 1,1′-Binaphthalenes (*Kyoto University*) ○Ryo Nishimaru, Yukako Yoshinaga, Michinori Suginome

Isocyanide groups generally insert into carbon–metal bonds successively, which enables the formation of polyisocyanides[1] and poly(quinoxaline-2,3-diyl)s.[2] In this research, we synthesized the novel polymers through the cyclopolymerization of biaryl monomers bearing two isocyano groups at 2,2′-position in the presence of a nickel or palladium initiator. Circular dichroism (CD) measurements revealed that the obtained polymers had a helical conformation.
Keywords : Cyclopolymerization, Binaphthyl, Axial Chirality, Polyisocyanide, Nickel Catalyst

イソシアノ基は一般に炭素–金属結合に多重連続挿入することが知られており、この素反応を用いた重合によってポリイソシアニド[1]やポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)[2]等の高分子が合成されてきた。今回我々は、1,1′-ビナフチル骨格の 2,2′-位にイソシアノ基を導入した分子をモノマーとして、ニッケル錯体やパラジウム錯体の存在下で反応をおこなうと、分子内 8 員環形成を伴って重合が進行することを見出した。さらに、得られた高分子がモノマーの軸不斉に由来するらせん不斉を有することを、円偏光二色性 (CD) スペクトルの測定によって明らかにした。



1) a) Y. Yamamoto, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1084. b) E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 33.
2) a) Y. Ito, E. Ihara, M. Hirai, H. Ohsaki, A. Ohnishi, M. Murakami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 403. b) M. Suginome, T. Yamamoto, Y. Nagata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2015**, *73*, 1141.

© The Chemical Society of Japan

Coordination Polymerization Behavior of Norbornene Derivatives by Highly Active Nickel Catalysts

([1]*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○ Taidong Yao,[1] Ryoyu Hifumi,[1] Ikuyoshi Tomita[1]

Keywords: Coordination addition polymerization; Norbornene; Nickel catalysts; Co-catalysts.

The coordination addition polymerization of norbornene (NB) and its derivatives produces polymers containing saturated hydrocarbon-based rigid cyclic skeletons which exhibit excellent thermal stability and optical properties. In most cases, palladium-based catalysts are employed, while many facile nickel catalysts have not been studied extensively presumably due to the insufficient activity. We have described that the nickel-catalyzed living coordination polymerization of allenes can produce polymers containing various functional groups and that nickel catalysts possessing 2,6-dihydroxybenzoate ligand exhibit remarkably high catalytic activity for the allene polymerization. We have recently described that the catalysts provide a chance to construct the coordination polymerization system for NB and its derivatives.[1]

In this research, the polymerization of NB was carried out by the nickel catalyst possessing 2,6-dihydroxybenzoate ligand in the presence of nearly stoichiometric amounts of co-catalyst $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (1.2 eq) (Figure 1). With the corresponding nickel catalysis, it was found that the living polymerization of NB can take place, giving polynorbornene with controlled molecular weights in high yields. The effects of the polymerization conditions such as the polymerization temperature and the catalyst compositions such as the amount of the cocatalyst were studied in detail to discuss the polymerization mechanism. The results on the copolymerization of NB with other monomers such as allene derivatives will also be described.

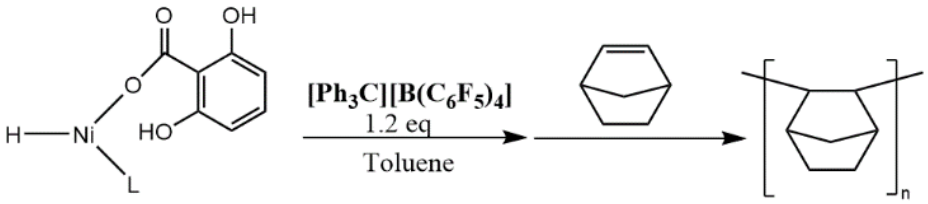


Figure 1 Coordination polymerization of NB with Highly Active Nickel Catalysts.

1) (a) T. Kino, M. Taguchi, A. Tazawa, I. Tomita, *Macromolecules*, **39**, 7474 (2006). (b) I. Tomita, K. Kikuchi, *Polymer. Jpn.*, **56**, 2547(2007). (c) T. Shono, I. Tomita, *The 90th Ann. Meeting Chem. Soc. Jpn.*, 2G4-17(2010)

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 18. 高分子：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:40 D342(3号館 [4階] 342)

[D342-1pm] 18. 高分子

座長：太田 英俊、木原 伸浩

日本語
13:00 ~ 13:10
[D342-1pm-01]
重縮合による硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる力学特性の評価
○神岡 龍之介[1]、橋本 駿[2]、西村 龍人[2]、堀口 顕義[2]、小林 裕一郎[2]、山口 浩靖[2] (1. 阪大理、2. 阪大院理)

日本語
13:10 ~ 13:20
[D342-1pm-02]
$BiCl_3$を触媒とする種々のビスヒドロキシウレタンの重縮合によるイソシアネートフリーなポリウレタン合成
○小林 有理子[1]、落合 文吾[1] (1. 山形大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[D342-1pm-03]
メタセシス反応によるビニルポリマーへの酸化分解性の導入
○齋藤 穂高[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
13:30 ~ 13:40
[D342-1pm-04]
スルフィドの酸化反応を利用した酸化分解性ポリエステルの合成
○望月 美緒[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[D342-1pm-05]
酸化分解性エラストマーの開発
○露木 俊介[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
13:50 ~ 14:00
[D342-1pm-06]
酸化分解性の新規フェノール系エポキシ樹脂硬化剤の開発
○橋爪 孝太[1]、木原 伸浩[1] (1. 神奈川大学)

日本語
14:00 ~ 14:10
[D342-1pm-07]
p-フェニレンジアミンに対する光ペルフルオロアルキル化反応とポリイミドの合成
○角本 夏[1]、神原 將[1]、矢島 知子[1] (1. お茶女大院理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:10 ~ 14:20

休憩

日本語

14:20 ~ 14:30

[D342-1pm-08]

主鎖にペルフルオロエーテル基を有する新規含フッ素ポリイミドの合成

○白野 里歩[1]、中村 珠子[1]、神原 將[1]、矢島 知子[1] (1. お茶女大理)

日本語

14:30 ~ 14:40

[D342-1pm-09]

配列制御炭素鎖ポリマーの合成を志向したマロン酸エステル合成型重合法

○目野 泰地[1]、土屋 竣資[2]、松岡 慶太郎[2,3]、佐田 和己[2,3] (1. 北大理、2. 北大院総化、3. 北大院理)

日本語

14:40 ~ 14:50

[D342-1pm-10]

新規ホスフィンスルフィド高分子の合成とその応用

○小澤 孝太[1]、太田 英俊[1]、林 実[1] (1. 愛媛大学)

英語

14:50 ~ 15:00

[D342-1pm-11]

Polyethylenes bearing in-chain amide groups *via* Beckmann rearrangement: Synthesis and their physical properties

○Yipu Lu[1], Kohei Takahashi[1], Jian Zhou[2], Shintaro Nakagawa[2], Naoko Yoshie[2], Kyoko Nozaki[1] (1. Grad. Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo, 2. Inst. of Industrial Sci., The Univ. of Tokyo)

日本語

15:00 ~ 15:10

[D342-1pm-12]

ホスフィンスルフィド基を高密度に有する芳香族ポリエーテルの合成と物性評価

○関 直祥[1]、冨田 育義[1]、一二三 遼祐[1] (1. 東京工業大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[D342-1pm-13]

ジチオアセタール骨格を有する高屈折率ポリマー

○矢野 智也[1]、安 澤鑫[1]、渡辺 清瑚[1]、小柳津 研一[1] (1. 早大理工)

日本語

15:20 ~ 15:30

[D342-1pm-14]

超強酸を用いた酸化重合によるフッ素含有ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

○吉田 有希[1]、三浦 嵩真[1]、渡辺 清瑚[1]、小柳津 研一[1] (1. 早大理工)

日本語

15:30 ~ 15:40

[D342-1pm-15]

硫黄比率の制御によるジメチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)-ポリ(フェニレンオキシド)共重合体の低誘電損失化

© 2024 公益社団法人日本化学会

○中村 勇渡[1]、三浦 嵩真[1]、渡辺 清瑚[1]、小柳津 研一[1] (1. 早大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

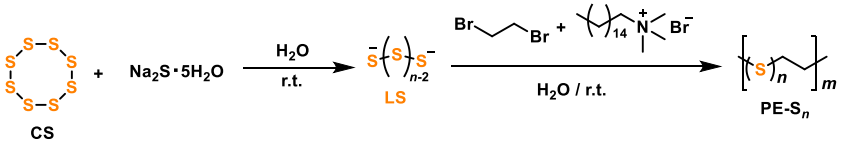
重縮合による硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる力学特性の評価

(阪大理[1]・阪大院理[2]) ○神岡 龍之介[1]・橋本 駿[2]・西村 龍人[2]・堀口 顕義[2]・小林 裕一郎[2]・山口 浩靖[2]
Synthesis of sulfur-containing polymers by polycondensation and evaluation of their mechanical properties at different sulfur numbers ([1]*Faculty of Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Ryunosuke Kamioka,[1] Shun Hashimoto,[2] Ryuto Nishimura,[2] Akiyoshi Horiguchi,[2] Yuichiro Kobayashi,[2] Hiroyasu Yamaguchi[2]

This study aimed to explore the relationship between the number of sulfur atoms in polymers and their mechanical properties, shedding light on the impact of sulfur atoms on polymers. In this investigation, PE-S_n polymers with varying sulfur numbers were synthesized by manipulating the equivalents of CS and base (Na_2S-$5H_2O$). Notably, high sulfur numbers resulted in the formation of rubbery polymers. All synthesized PE-S_n polymers exhibited low solubility to major organic solvents. The sulfur number of PE-S_n was determined through elemental analysis, and each property was assessed after monitoring changes in the sulfur number. The study revealed that thermal properties of PE-S_n exhibited variations based on the sulfur number. Furthermore, tensile testing of the rubbery polymers showed that the breaking strain increased and Young's modulus decreased as the sulfur number increased.
Keywords : Sulfur; Sulfur-containing polymer; Polycondensation

重縮合による硫黄含有ポリマーの合成では、環状硫黄(CS)を塩基によって開環した直鎖硫黄(LS)を反応に使用することにより硫黄数の異なるポリマーが得られる。本研究では、ポリマー内の硫黄数と力学特性の相関関係を調査し硫黄原子がポリマーに及ぼす影響を明らかにするため、下記スキームの CS と塩基(Na_2S･$5H_2O$)の当量を変えることでポリマー内の硫黄数が異なる PE-S_n を合成した。PE-S_n は硫黄数が小さいと粉末状のポリマーになり、硫黄数が大きいとゴム状のポリマーとなった。合成した PE-S_n はいずれも主要な有機溶媒に不溶であった。元素分析によって PE-S_n の硫黄数を計算し、硫黄数の変化を確認した後、各物性評価を行った。硫黄数の違いによって PE-S_n の熱分解温度やガラス転移温度などの物性が変化することがわかった。ゴム状のポリマーに対して引張試験を行ったところ、図 1 に示すように硫黄数が大きくなるほど破断歪みは 5.6%から 350%に増加し、ヤング率は 160 MPa から 1.5 MPa まで低下することがわかった。

Scheme 1



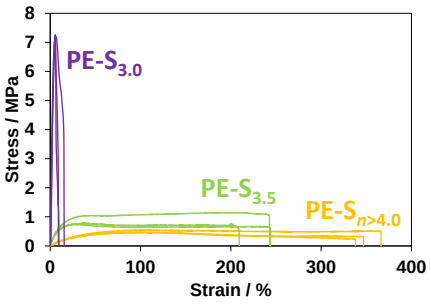


Figure 1. S-S curves of PE-S_n.

© The Chemical Society of Japan

$BiCl_3$ を触媒とする種々のビスヒドロキシウレタンの重縮合によるイソシアネートフリーなポリウレタン合成

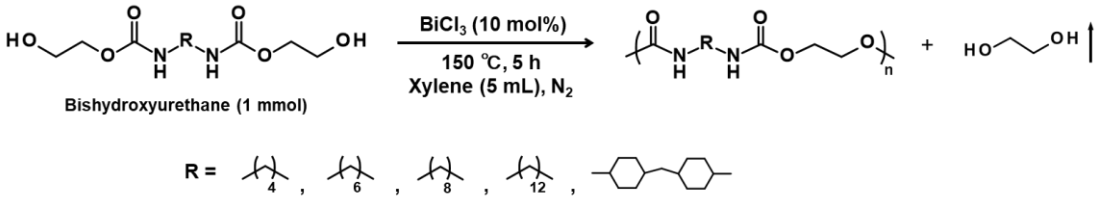
（山形大院理工）○小林 有理子・落合 文吾
Isocyanate-free Polyurethane Synthesis by $BiCl_3$-catalyzed Polycondensation of Various Bishydroxyurethanes (*Graduate School of Science and Engineering*, *Yamagata University*) ○ Yuriko Kobayashi, Bungo Ochiai

Transurethanation polycondensation of bishydroxyurethanes is a phosgene- and isocyanate-free method for polyurethane synthesis. However, typical catalysts are highly toxic tin compounds, and it is desirable to develop less toxic catalysts. We have previously reported that bismuth compounds, which are less toxic than conventional Sn-based catalysts, act as catalysts in the self-polycondensation of bishydroxyurethanes derived from hexanediamine and ethylene carbonate, and that $BiCl_3$ exhibits the highest activity. The polyurethanes obtained by this method can introduce various structures into polyurethanes by the choice of diamine. In this work, polyurethanes were synthesized by self-polycondensation of various bishydroxyurethanes derived from diamines with different linear alkyl chains and alicyclic structures.

Keywords : Polyurethane; Isocyanate-free; Bismuth; Polycondensation

ホスゲン及びイソシアネートフリーなポリウレタン合成法として、ビスヒドロキシウレタンのトランスウレタン化重縮合があるが [1]、代表的な触媒は毒性の高いスズ化合物 [2]であることから、毒性の低い触媒の開拓が望まれている。我々はこれまでに、ヘキサンジアミンとエチレンカーボネートから得られたビスヒドロキシウレタンの自己重縮合において、Bu_2SnO などの従来の Sn 系触媒よりも低毒性なビスマス化合物が触媒として作用し、$BiCl_3$ が最も高活性であることを報告した [3]。

本手法で得られるポリウレタンは、ジアミンの選択により、様々な構造をポリウレタンに導入し得る。そこで本研究では、アルキル鎖長が異なる直鎖ジアミン、及び脂環式構造を有するジアミン由来のビスヒドロキシウレタンを用いた自己重縮合によりポリウレタンを合成した。



1) L. Maisonneuve, *et al*., *Chem. Rev*., **2015**, *115*, 12407-12439.
2) B. Ochiai, *et al*., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **2013**, *51*, 525-533. etc.
3) Y. Kobayashi, *et al*., *JACI/GSC Symposium*, **2022**, *11*, II-6-04.

© The Chemical Society of Japan

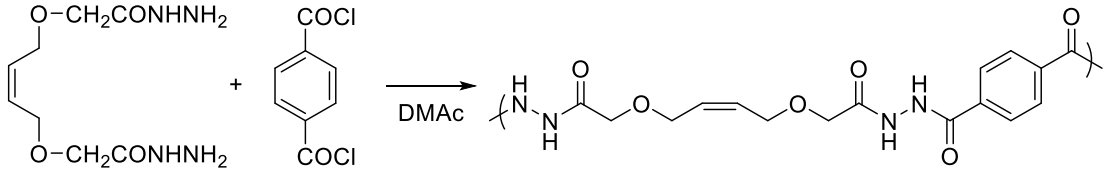
メタセシス反応によるビニルポリマーへの酸化分解性の導入

（神奈川大理）○齋藤　穂高・木原　伸浩

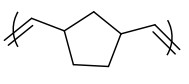
Introducing Oxidatively Degradable to Vinyl Polymer by Olefin Metathesis Reaction(*Graduate School of Sience, Kanagawa University*) ○Hodaka Saito, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is chemically stable, although it readily decomposes to carboxylic acid and nitrogen gas by the treatment with oxidants such as sodium hypochlorite. Therefore, polymers bearing diacylhydrazine moiety on the main chain can be oxidatively degradable polymers. To incorporate diacylhydrazine moiety into the main chain of vinyl polymers, olefin metathesis reaction of unsaturated poly(diacylhydrazine) with vinyl polymers with C=C double bond in the main chain was investigated. Polycondensation of unsaturated bishydrazide **1** with terephthaloyl dichloride **2** gave poly(diacylhydrazine) **3** of M_n 30,000, M_w/M_n 610 (GPC, PSt standards, DMF) in 53% yield. Olefin metathesis reaction of **3** with unsaturated polymers **4** and **5**, and the oxidative degradation of resulting polymer were investigated.
Keywords : oxidative degradation; oxidatively degradable polymer; diacylhydrazine; olefin metathesis reaction; vinyl polymer

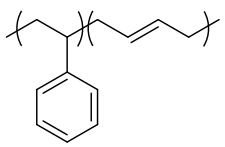
ジアシルヒドラジンは酸やアルカリには侵されないが、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤によってカルボン酸と窒素ガスに容易に分解する。そのため、ジアシルヒドラジンを主鎖に組み込んだポリマーは酸化分解性ポリマーとなる。ビニルポリマーの主鎖にジアシルヒドラジンを組み込み、ビニルポリマーに酸化分解性を付与するために、主鎖に二重結合を持つビニルポリマーと不飽和ポリ（ジアシルヒドラジン）のオレフィンメタセシス反応を検討した。不飽和ジヒドラジド **1** とテレフタル酸クロリド **2** との重縮合により M_n 30,000, M_w/M_n 610 (GPC, PSt standards, DMF)の不飽和ポリ（ジアシルヒドラジン）**3** が収率 53%で得られた。得られた **3** を用いて、**4** や **5** といった不飽和ポリマーとのオレフィンメタセシス反応と生成ポリマーの酸化分解を検討している。



1 **2** **3**



4



5

© The Chemical Society of Japan

スルフィドの酸化反応を利用した酸化分解性ポリエステルの合成と応用

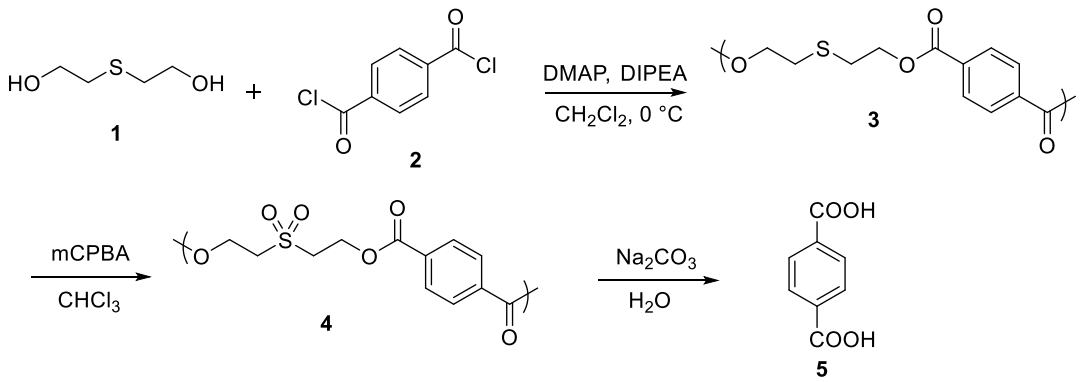
（神奈川大理 [1]）○望月 美緒 [1]・木原 伸浩 [1]

Synthesis and Application of Oxidatively Degradable Polyesters Based on Oxidation of Sulfides ([1]*Kanagawa University*) ○Mio Mochizuki,[1] Nobuhiro Kihara,[1]

2-Thioethyl ester can be used as an oxidatively degradable functional group because of its rapid β-elimination even under mild basic conditions after oxidation to sulfone.[1] In this study, the synthesis and oxidative degradation of polyesters **3** prepared from 2,2'-thiodiethanol **1** as a diol component were investigated. Polycondensation of **1** and **2** yielded the desired polyester **3** in 78% yield with a peak molecular weight of 24,000 (GPC, PSt standards, $CHCl_3$). **3** was oxidized with mCPBA in chloroform, and the sulfide moiety was quantitatively converted to sulfone to obtain polyester **4** in 95% yield. Polyester **4** underwent rapid degradation by the treatment with sodium carbonate solution via β-elimination. Therefore, the polyester with 2-thioethyl ester moiety can be an oxidatively degradable polymer.

Keywords : oxidative degradation, diacylhydrazine, sulfone, sulfoxide, sulfide, sodium carborate

2-チオエチルエステルは、スルホンに酸化されると穏やかな塩基性条件でも速やかにβ脱離することから酸化分解性官能基として利用可能であると考えられる[1]。本研究では、2,2'-チオジエタノール **1** をジオール成分とするポリエステル **3** の合成と酸化分解を検討した。**1** と **2** の重縮合を行ったところ、ポリエステル **3** が収率 78%で得られた。**3** は GPC（$CHCl_3$）でテーリングが見られたが、ピーク分子量 24000 であった。**3** をクロロホルム中 mCPBA で酸化したところ、スルフィド部位が定量的に酸化され、スルホン構造をもつポリエステル **4** が収率 95%で得られた。ポリエステル **4** は炭酸ナトリウム水溶液によってもβ-脱離が速やかに進行して分解した。このことから、得られたポリエステル **3** は酸化分解性ポリマーとなることがわかった。



1) (a) P. M. Hardy, H. N. Rydon, R. C. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1968** *9,* 2525. (b) S. Inoue , K. Okada, H. Tanino, K. Hashizume, H. Kakoi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *50*, 2729.

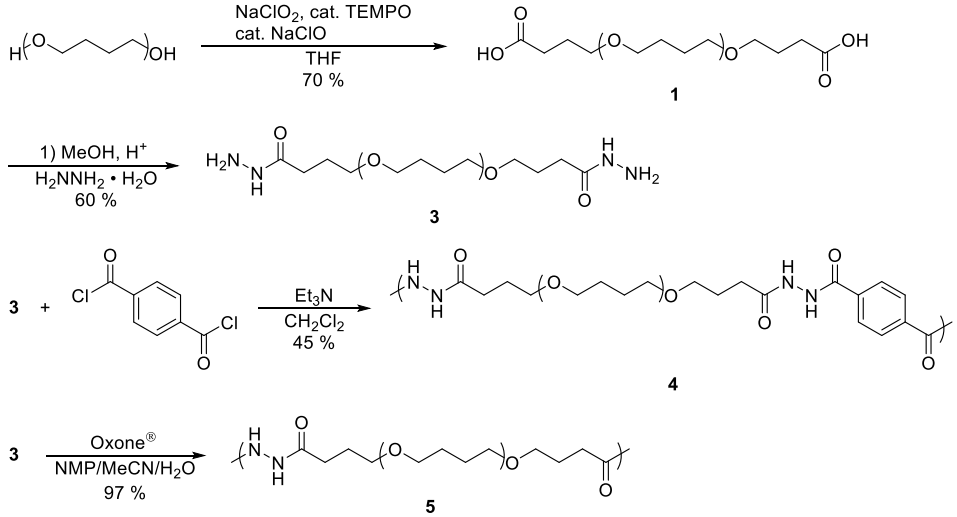
© The Chemical Society of Japan

酸化分解性エラストマーの開発

（神奈川大院理）○露木 俊介・木原 伸浩
Development of Oxidatively Degradable Elastomers (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Shunsuke Tsuyuki, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is an oxidatively degradable functional group, and is a strong hydrogen-bonding unit. Therefore, oxidatively degradable elastomer is expected by using diacylhydrazine as a hard segment. The termini of poly(THF) were oxidized with sodium chlorite in the presence of TEMPO and sodium hypochlorite as catalysts to obtain dicarboxylic acid **1**. After esterification and hydrazination, dihydrazide **3** (M_n 2,000) was obtained. In every reaction, the functionalization ratio was 100 %. Poly(diacylhydrazine) **4** (M_n 15,300, M_w/M_n 2.24) was synthesized by polycondensation of **3** with terephthaloyl chloride. **4** exhibited elastic nature. The oxidative coupling polymerization of **3** by Oxone® also yielded poly(diacylhydrazine) **5** (M_n 22,700, M_w/M_n 2.41). **1** was recovered by the oxidative degradation of **4** or **5** with sodium hypochlorite solution.
Keywords : oxidative degradation; elastomer; diacylhydrazine; poly(THF); Hydrogen bonding

酸化分解性官能基であるジアシルヒドラジンは高い水素結合能を持つため、これをハードセグメントとして用いたエラストマーは酸化分解性を持つと期待できる。ポリTHF の末端を、触媒として TEMPO と次亜塩素酸ナトリウム存在下、亜塩素酸ナトリウムで酸化し、ジカルボン酸 **1** を得た。これをエステル化した後、ヒドラジド化して M_n 2,000 のジヒドラジド **3** を得た。いずれの反応も官能基化率 100 %で進行した。得られた **3** とテレフタル酸クロリドの重縮合により、M_n 15,300（M_w/ M_n 2.24）のポリ（ジアシルヒドラジン）**4** を得た。**4** はエラストマーの性質を示した。また、**3** を Oxone® で処理し、酸化カップリング重合により M_n 22,700（M_w/M_n 2.41）のポリ（ジアシルヒドラジン）**5** を得た。**4** または **5** に次亜塩素酸ナトリウムを作用させると酸化分解し **1** が回収された。



© The Chemical Society of Japan

酸化分解性の新規フェノール系エポキシ樹脂硬化剤の開発

（神奈川大）○橋爪　孝太・木原　伸浩

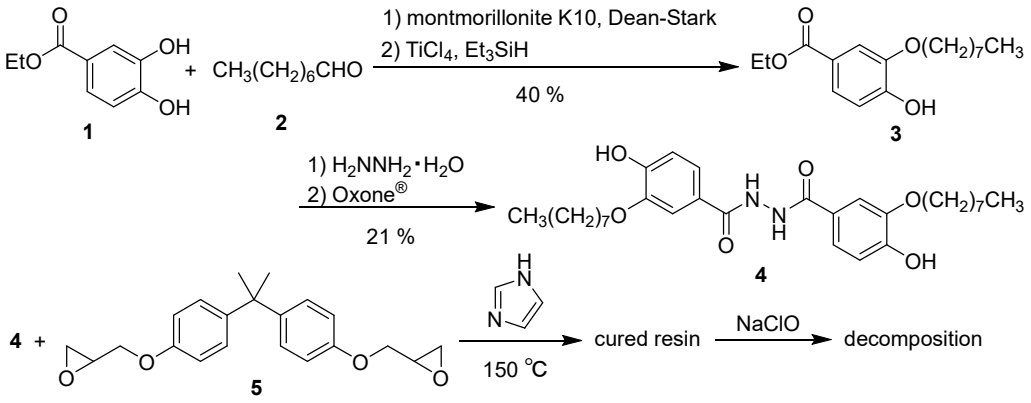
Development of a Novel Oxidatively Degradable Phenolic Epoxy Resin Curing Agent

(*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Kouta Hashizume, Nobuhiro Kihara

Diacylhydrazine is an oxidatively degradable functional group, and diphenol with diacylhydrazine moiety can be used as an oxidatively degradable curing agent for epoxy resin.[1] Acetalization of catechol **1** with an ester group and reductive ring-opening of the acetal ring gave **3** regioselectively. Diphenolic diacylhydrazine **4** with long alkyl chain was synthesized by the hydrazination of **4** and oxidative coupling. Epoxy resin **5** was cured by **4** by heating in the presence of imidazole, and cured resin exhibited oxidative degradability by the treatment with sodium hypochlorite solution.

Keywords: diacylhydrazine; oxidatively degradable polymer; epoxy resin curing agent; acetalization with solid acid; reductive ring-opening of cyclic acetal

ジアシルヒドラジンは特定の酸化剤によって速やかに分解する官能基であり、ジアシルヒドラジン構造を有するジフェノールはエポキシ樹脂の酸化分解性硬化剤として利用できる[1)]。エステル基を持つカテコール **1** をアセタール化し、アセタール環を還元的に開環したところ、**3** が位置選択的に得られた。**3** をヒドラジド化してから酸化カップリングすることで、長鎖アルキルエーテルを持つフェノール性ジアシルヒドラジン **4** を合成した。**4** をエポキシ樹脂 **5** と混和し、イミダゾールを加えて 150℃で加熱したところ硬化体が得られた。硬化体は次亜塩素酸ナトリウム水溶液で処理したところ、直ちに発泡して分解可溶化した。このことから、**4** は酸化分解性エポキシ樹脂硬化剤となることが分かった。



1) T. Oguri, A. Kawahara, N. Kihara, *Polymer*, **2016**, *99*, 83-89.

© The Chemical Society of Japan

p-フェニレンジアミンに対する光ペルフルオロアルキル化反応とポリイミドの合成

（お茶女大院理）○角本 夏・神原 將・矢島 知子
Photo-induced Perfluoroalkylation of *p*-Phenylenediamine and Synthesis of Polyimides (*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu university*) ○Natsu Kakumoto, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima

Fluorinated polyimides have excellent properties such as high transparency and low dielectric constant. However, their structures are limited, so the development of new fluorine-containing polyimides is demanded. We have developed the visible-light-induced perfluoroalkylation of anilines. In this study, we applied the condition of photo-induced perfluoroalkylation to *p*-phenylenediamine to synthesize diamine monomers. Furthermore, we achieved synthesis of novel fluorinated polyimides by polymerizing the synthesized diamine monomers with acid dianhydride.
Keywords : Photo-induced radical reactions; Visible-light-induced perfluoroalkylation; Fluorinated polyimide; Aromatic polymer; p-Phenylenediamine

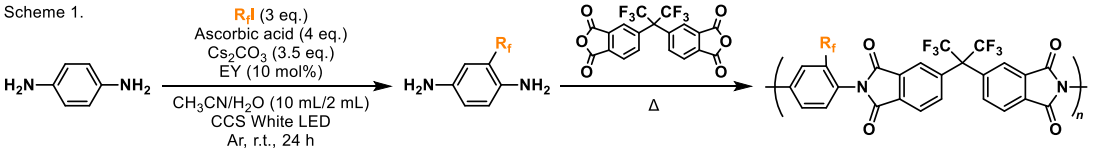
含フッ素ポリイミドは、ポリイミドが本来有する高い耐熱性、機械的強度、化学的安定性に加え、フッ素原子由来の低誘電性や無色透明性などの優れた特性を有する。しかしながら、これまで報告されているものは、フッ素原子やトリフルオロメチル基など短いフッ素鎖を有するものが多く、新規含フッ素ポリイミドの開発が期待される。

一方、当研究室では、ヨウ化ペルフルオロアルキルをフッ素源として用いた、アニリン類に対する可視光ペルフルオロアルキル化反応を報告している[1)]。本反応は、エオシン Y をフォトレドックス触媒として利用することで、遷移金属フリーの条件下、反応が進行する。

そこで本研究では、*p*-フェニレンジアミンに対して可視光ペルフルオロアルキル化反応を適用することで、長鎖のペルフルオロアルキル基を有するジアミンモノマーおよび含フッ素ポリイミドの合成を試みた (Scheme 1) 。

初めにモノマー合成を行った。*p*-フェニレンジアミンに対し、ヨウ化ヘプタフルオロプロピルを 3 当量、アスコルビン酸を 4 当量、炭酸セシウムを 3.5 当量、エオシン Y を 10 mol%添加し、白色 LED による光照射と攪拌を 24 時間行ったところ、目的のジアミンモノマーを 39%の収率で得た。さらに、得られたジアミンモノマーを酸二無水物と重合することで、新規含フッ素ポリイミドを合成した。

Scheme 1.



1) 中村 珠子, 伊藤 ゆり子, 柴田 桜子, 神原 將, 矢島 知子, 日本化学会第 102 回春季大会, **2022**, C202-2pm-08.

© The Chemical Society of Japan

主鎖にペルフルオロエーテル基を有する新規含フッ素ポリイミドの合成

（お茶女大理）○白野 里歩・中村 珠子・神原 將・矢島 知子
Synthesis of new fluorinated polyimides with perfluoroether groups in the main chain (*Ochanomizu University*) ○Riho Shirano, Tamako Nakamura, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima

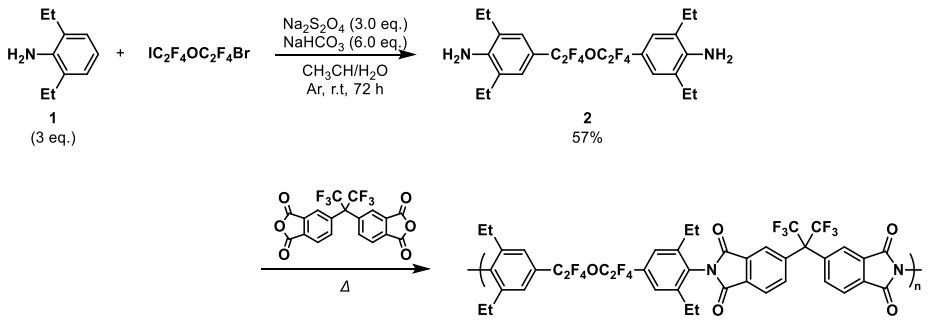
Fluorinated polyimides have excellent properties such as low dielectric constant, high transparency, and low water absorption. In particular, polyimides having a perfluoroalkylene skeleton in the main chain are expected to have excellent processability and dielectric properties. In this study, we synthesized diamine monomers with perfluoroether groups in the main chain and polymerized them with acid dianhydride to synthesize novel fluorinated polyimides.
Keywords : Fluorinated polyimide; Perfluoroalkylation; Perfluoroether; Radical reaction; Aromatic polymer

含フッ素ポリイミドはフッ素特有の性質より、ポリイミド本来の特徴に加えて低誘電性や無色透明性、低吸水性などの優れた性質を持つ。そのため、エレクトロニクス分野や航空宇宙分野で幅広く用いられている。しかし、現在報告されている含フッ素ポリイミドの構造は側鎖に含フッ素基を導入したものが大半であり、その構造が限られている。よって、新規含フッ素ポリイミドの開発が期待される。

そこで本研究では、主鎖にペルフルオロエーテル鎖を有する新規ジアミンモノマーの合成及びポリイミドの合成を検討した。亜ジチオン酸ナトリウムを還元剤とする、アニリン類と $IC_2F_4OC_2F_4Br$ との反応により、ペルフルオロアルキレン鎖を有するジアミンモノマーを合成した。この手法では遷移金属フリーの穏やかな条件で反応が進行する。さらに、得られたジアミンモノマーと市販の酸二無水物を加熱によって重縮合することで、新規含フッ素ポリイミドの開発に成功した。

発表時には、ポリイミドの熱物性を測定した結果についてもあわせて述べる。

Scheme 1.



© The Chemical Society of Japan

配列制御炭素鎖ポリマーの合成を志向したマロン酸エステル合成型重合法

（北大理[1]・北大院総化[2]・北大院理[3]）○目野 泰地[1]・土屋 竣資[2]・松岡 慶太郎[2,3]・佐田 和己[2,3]

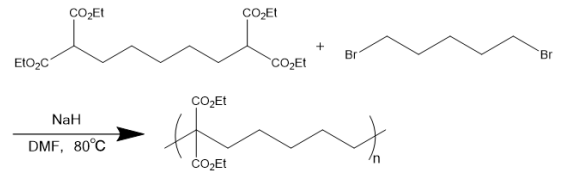
Malonate ester synthesis-type polymerization method toward synthesis of sequence-controlled carbon chain polymers ([1]*School of Science, Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,* [3]*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Taichi Meno[1], Shunsuke Tsuchiya[2], Keitaro Matsuoka[2,3], Kazuki Sada[2,3]

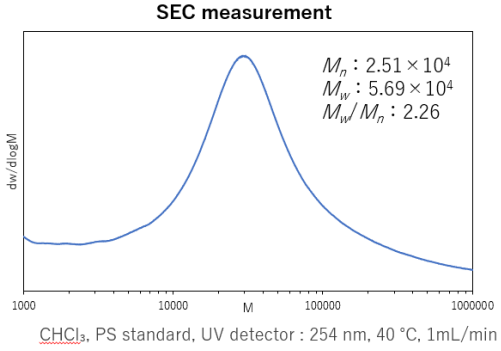
Carbon chain polymers whose main chains consist of sp^3 carbon-carbon bonds have been synthesized mainly by polymerization of vinyl monomers or ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins with the precise control of the degree of polymerization and end groups. However, sequence control, particularly the distances between the side chain functional groups, remains difficult since the chain length in the unit structure is uniquely regulated by each polymerization method. In this study, we developed a malonic ester synthesis-type polymerization method to synthesize sequence-controlled carbon chain polymers. Polymerization of a monomer containing diethyl malonate structures and a dibromide monomer in DMF at 80°C proceeded to afford sequence-controlled polymers. The distance of side chains could be regulated by changing the length of the methylene unit in the monomer structure.

Keywords: Carbon-chain polymers; sp^3 carbon-carbon bonds; Sequence control; Malonic ester synthesis; Polymerization

主鎖が sp^3 炭素-炭素結合からなる炭素鎖ポリマーは、主にビニルモノマーの重合や環状オレフィンの開環メタセシス重合によって合成されており、これまでに重合度や末端基の精密制御が達成されてきた。しかし、重合法ごとにユニット構造内の主鎖炭素数や置換基の種類・間隔が限定されるため、ユニット構造の自在な設計は困難といえる[1]。本研究では、1 炭素ごとの配列が制御された炭素鎖ポリマーの合成を目指し、マロン酸エステル合成を応用した sp^3 炭素-炭素結合形成を介する重合法を開発した[2]。

マロン酸ジエチル構造を有する二官能性モノマーとブロモ基を有する二官能性モノマーを DMF 中 80°C で反応させることで、M_n=2.51×10^4 程度の 5 炭素おきにマロン酸ジエチル構造を有するポリマーが得られた。また、マロン酸ジエチル構造の間隔が異なるポリマーや、マロノニトリルなどの電子求引基が異なるポリマーの合成を行い、熱特性などの比較を行った。





1) Nishimori, K.; Ouchi, M. *Chem. Commun*. **2020**, 56, 3473.
2) S_N2 polymerization has been reported. Shen, Y.; Cong, H.; Yu, B.; Gao, L.; Jiao, C. *RSC Adv.* **2019**, 9, 40455

© The Chemical Society of Japan

新規ホスフィンスルフィド高分子の合成とその応用

（愛媛大院理工）○小澤孝太・太田英俊・林　実

Synthesis and Application of New Phosphine Sulfide Polymers (*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*)○Kota Ozawa, Hidetoshi Ohta, Minoru Hayashi

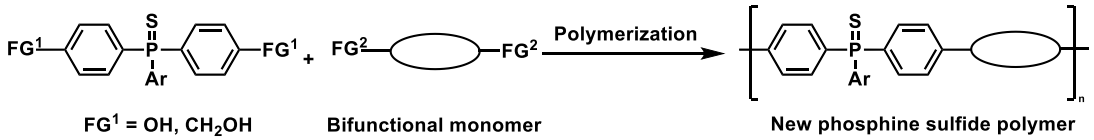
Polymers containing phosphorus atoms are used as functional materials such as flame retardants, polymer immobilizing ligands, and high refractive index materials. In addition, those polymers are expected to exhibit various functions based on the coordination of phosphorus atoms and the molecular structure in the main chain. However, preparable structures around the phosphine units are quite limited due to poor synthetic methods for phosphines. We have already reported Pd-catalyzed P-C cross-coupling reactions and synthesized various bifunctional phosphine sulfide compounds by using these reactions. Herin, we wish to report the polymerization of bifunctional phosphine sulfide monomers with hydroxy groups at both ends and various bifunctional monomers. Application of the obtained new phosphine sulfide polymers will also be reported.

Keywords :　Cross-coupling reaction; Phosphine Sulfide Polymer

有機リン官能基を含む高分子は、難燃剤、高分子固定化配位子、高屈折率材料など機能性材料として用いられている。これらの主鎖にリン原子を有する高分子は、主鎖中に含まれるリン原子の配位や分子構造に基づく様々な機能の発現が期待されている。しかしながら、有機リン化合物の合成法の制約により合成できる構造の自由度は限られていた。演者らは、Pd 触媒 P-C クロスカップリング反応[1),2)]を既に報告しており、この反応により種々の二官能性ホスフィンスルフィド化合物を合成できることを示している。

今回、この二官能性ホスフィンスルフィドモノマーと各種二官能性モノマーの重合を行い、新規ホスフィンスルフィド含有高分子の合成に成功したので、その応用と併せて報告する。

P-C クロスカップリング反応による２つの *p*-アニシル基の導入に続く脱メチル化反応、または２つの *p*-ヒドロキシメチルフェニル基の導入により、両末端に水酸基を有する様々な二官能性ホスフィンスルフィドモノマーを合成した。続いて、得られたモノマーと各種二官能性モノマーの重合により、それぞれ対応するホスフィンスルフィド含有高分子が収率良く得られることを見出した。発表では、ホスフィンスルフィドモノマーと各種二官能性モノマーの重合検討結果に加え、得られた新規ホスフィンスルフィド含有高分子の応用について述べる。



1) Hayashi, M.; Matsuura, T.; Tanaka, I.; Ohta, H.; Watanabe, Y. *Org. Lett*., **2013**, *15*, 628.

2) Ohta, H.; Xue, Q.; Hayashi, M. *Eur. J. Org. Chem*., **2018**, *6*, 735.

© The Chemical Society of Japan

Polyethylenes Bearing In-chain Amide Groups *via* Beckmann Rearrangement: Synthesis and Their Physical Properties

(*[1]Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, [2]Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Yipu Lu[1], Kohei Takahashi[1], Jian Zhou[2], Shintaro Nakagawa[2], Naoko Yoshie[2], Kyoko Nozaki[1]

Keywords: Polyethylene; Beckmann Rearrangement; Polyamide; Main Chain Editing

The post-polymerization modification of polymer is a useful method to improve properties of commodity plastics. Insertion of atoms into polymer main chain is rather attractive, which would allow the significant change of physical properties of polymer. However, relatively less examples are known utilizing Schimidt rearrangement, Baeyer-Villiger oxidation, Claisen rearrangement, etc. Recently, Mecking *et al* and our group reported the polymerization of high density polyethylene (HDPE) bearing isolated in-chain carbonyls from ethylene and CO or $Fe_2(CO)_9$ as a CO source (**Figure 1**a).[1, 2] Furthermore, Mecking *et al* also reported the Baeyer-Villiger oxidation of polyethylene bearing in-chain carbonyls to polyethylene-ester, which demonstrates the potential of polyethylene-ketone as a substrate for main chain editing.[3]

In this work, polyethylenes bearing in-chain amide groups were synthesized by oxime-formation and Beckmann rearrangement of polyethylenes bearing in-chain carbonyl groups (**Figure 1**b). Despite the low solubility of the polymers, the use of DAST as a highly reactive promoter of Beckmann rearrangement allowed high conversion to amide functional group at room temperature with no remarkable decrease of molecular weight.[4] The new polymer showed similar thermal stability and melt property with polyethylene, however, the tensile test of the polymer revealed significantly increased strength compared to an unfunctionalized polyethylene bearing similar molecular weight, probably due to the hydrogen-bonding of amide groups.

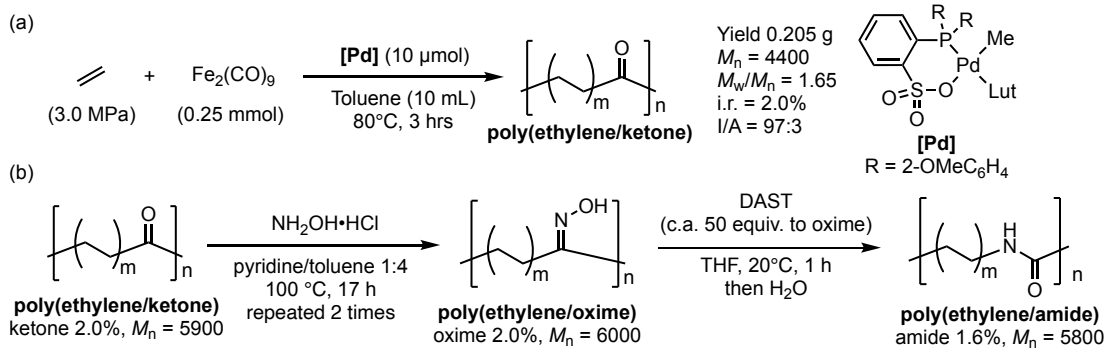


Figure 1. Post-polymerization modification of polyethylene bearing in-chain carbonyls

Reference: 1. S. Tang, F. W. Seidel, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26506. 2. M. Baur, F. Lin, T. O. Morgen, L. Odenwald, S. Mecking, *Science* **2021**, *374*, 604. 3. M. Baur, N. K. Mast, J. P. Brahm, R. Habé, T. O. Morgen, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202310990. 4. Y. Lu, A. Kasahara, T. Hyodo, K. Ohara, K. Yamaguchi, Y. Otani, T. Ohwada, *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3482.

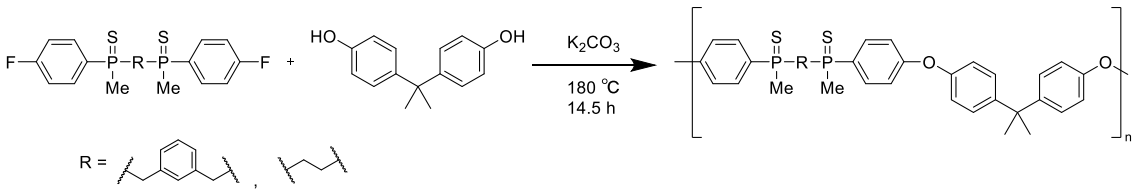
© The Chemical Society of Japan

ホスフィンスルフィド基を高密度に有する芳香族ポリエーテルの合成と物性評価

（東工大物質理工[1]）○関 直祥[1]・一二三 遼祐[1]・冨田 育義[1]
Synthesis and Properties of Aromatic Poly(ether)s with High Content of Phosphine Sulfide Groups ([1]*Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)○Naoyoshi Seki[1], Ryoyu Hifumi,[1] Ikuyoshi Tomita[1]

Phosphine sulfide has some unique properties, such as high stability to heat, air, and moisture, high molar refractivity, low polarity, and so on. We have previously reported the synthesis and high refractive index properties of aromatic poly(ether)s with triphenylphosphine sulfide groups in the main chain.[1)]In this study, polymers with high content of phosphine sulfide groups were prepared toward high refractive index materials. That is, the polymers were synthesized by the nucleophilic aromatic substitution reaction of bisphenol A with monomers having two (*p*-fluorophenyl)methylphosphine sulfide moieties linked by *m*-xylylene or ethylene groups in the presence of potassium carbonate as a base. Properties of the resulting polymers including thermal stability and refractive indices will also be described.

ホスフィンスルフィド基は高い分子屈折や低極性、高い熱安定性などの特長を有する官能基である。我々はこれまでに、トリフェニルホスフィンスルフィド部位を主鎖に有する芳香族ポリエーテルの合成と高屈折率特性を報告している[1)]。本研究では、さらなる高屈折率化を目的に、繰り返し単位中にホスフィンスルフィド基を高密度に有するポリマーを設計・合成した(Scheme 1)。すなわち、二つの（*p*-フルオロフェニル）メチルホスフィンスルフィド基を *m*-キシリレンおよびエチレンリンカーで繋いだモノマーを合成し、ビスフェノール A との芳香族求核置換反応によってそれぞれ数平均分子量 M_n=4900, M_w=28000 および M_n=890, M_w=2900 のポリエーテルを得た。これらのポリマーの熱分解温度・難燃性等の熱特性、および屈折率等の光学特性についても報告する。



Scheme 1. Synthesis of aromatic poly(ether)s with high content of phosphine sulfide groups.

1) Hifumi, R.; Tomita, I. *Polymer* **2020**, *186*, 121855.

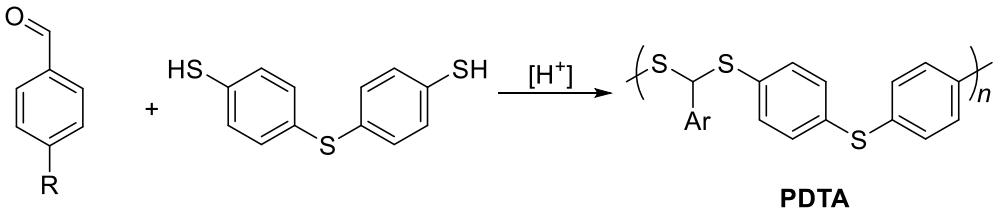
© The Chemical Society of Japan

ジチオアセタール骨格を有する高屈折率ポリマー

（早大理工）○ 矢野 智也、安 澤鑫、渡辺 清瑚、小柳津 研一
Dithioacetal-containing High Refractive Index Polymers (*Dept. of Applied Chem., Waseda University*) ○Tomoya Yano, Zexin An, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Poly(dithioacetal)s can be regarded as a sulfur-containing polymer with a methine spacer, which would be a promising candidate for transparent yet high refractive index polymers. Here, we synthesized the dithioacetal-containing polymers (**PDTA**) and elucidated their structure-property relationships. A series of **PDTA** were synthesized via the polycondensation of 4,4'-thiobisbenzenethiol and the benzaldehyde derivatives, yielding high-molecular-weight polymers (M_w ~ 10^4) with efficient solubility and amorphous properties. **PDTA** were subsequently fabricated as optical thin films via wet-processing, and based on their high sulfur content, **PDTA** exhibited outstanding optical properties including visible transparency (ca. 95 *%T*) and high refractive indices (n_D ~ 1.76).
Keywords : Dithioacetal, Sulfur, High Refractive Index

ポリ(ジチオアセタール)は硫黄含有率が高く [1-2]、メチンスペーサーを有することから、可視光用途の高屈折率ポリマーの候補として有望である。本報告では、4,4'-チオビスベンゼンチオールとベンズアルデヒド誘導体の重縮合によって、ポリ(フェニレンスルフィド)骨格を有する種々のポリ(ジチオアセタール) (**PDTA**) を合成し、熱・光学特性を明らかにした (**Scheme**)。得られた **PDTA** は高分子量 (M_w ~ 10^4) かつ非晶性であり、汎用有機溶媒に可溶であることからガラス基板上に湿式成膜可能であった。得られた薄膜は可視光域において高い透明性 (~95 %*T*) を示し、高屈折率 (n_D ~ 1.76) を示した。**PDTA** の側鎖置換基を種々拡張し、更に高い屈折率を示す構造も見出したので、当日報告する。



Scheme

1) S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu, *ACS Polym. Au* **2022**, *2*, 6, 458-466.
2) S. Watanabe, K. Oyaizu, *BCSJ* **2023**, *96*, 10, 1108-1128.

© The Chemical Society of Japan

超強酸を用いた酸化重合によるフッ素含有ポリ(フェニレンスルフィド)の合成

（早大理工）○吉田 有希・三浦 嵩真・渡辺 清瑚・小柳津 研一

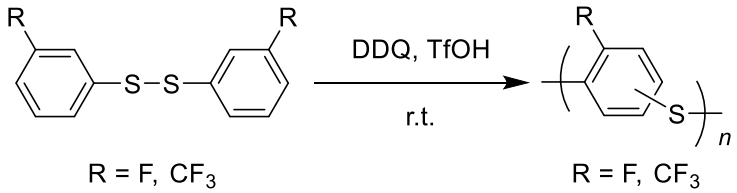
Synthesis of Fluorinated Poly(phenylene sulfide)s Enabled by Superacid-catalyzed Oxidative Polymerization (*Dept. of Applied Chem., Waseda University*)

○Yuki Yoshida, Shuma Miura, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Poly(phenylene sulfide) (PPS) derivatives are functional polymers with excellent thermal and optical properties, originated from their high sulfur and aromatic content. Oxidative polymerization of aromatic disulfides is one synthetic route towards PPS derivatives, despite its substrate scope has been limited only for the electron-donating substituents due to its mechanism regarding the electrophilic substation reaction. Here, we succeeded in preparing fluorinated PPS *via* the superacid-catalyzed oxidative polymerization. The resulting polymers showed amorphous properties, excellent solubility, and their thin films represented high visible-transparent features. Dielectric properties of the polymers will also be discussed.

Keywords : Oxidative Polymerization, Poly(phenylene sulfide), Fluorine, Dielectric Properties

ポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) およびその誘導体は、その芳香環・硫黄含量の高さに由来して、優れた耐熱性・光学特性などを示す[1]。我々はこれまでに、芳香族ジスルフィドの酸化重合による PPS 誘導体の合成を報告してきたが、その重合機構は芳香族求電子置換反応に基づくため、電子求引基を有する PPS 誘導体の合成への適用は従来困難とされてきた。本報では、酸化重合における酸触媒として超強酸のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を用いることで、側鎖にフルオロ系置換基を有する PPS 誘導体の合成に成功した (**Scheme**)。得られたポリマーは非晶性であり、湿式製膜により得られた薄膜は高い可視光透明性 (~ 96 %*T*) を示した。当日はポリマーの誘電特性も報告する。



Scheme

1) S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu, *ACS Polym. Au* **2022**, *2*, 458-466.

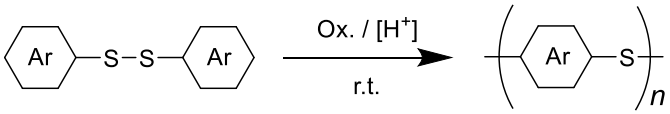
© The Chemical Society of Japan

硫黄含量の制御によるジメチル置換ポリ(フェニレンスルフィド)-ポリ(フェニレンオキシド)共重合体の低誘電損失化

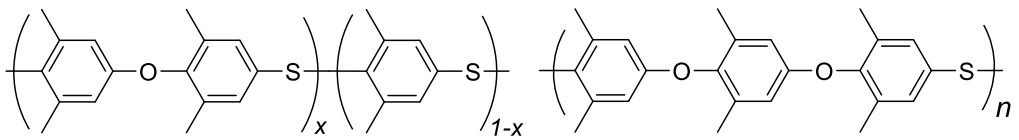
（早大理工）○中村 勇渡・三浦 嵩真・渡辺 清瑚・小柳津 研一
Synthesis of Dimethyl-Substituted Poly(phenylene sulfide)-Poly(phenylene oxide) Copolymers via Oxidative Polymerization and Their Properties (*Dept. of Applied Chem., Waseda Univ.*) ○ Yuto Nakamura, Shuma Miura, Seigo Watanabe, Kenichi Oyaizu

Oxidative polymerization of diaryl disulfide is a facile and promising synthetic route for preparing poly(phenylene sulfide) (PPS) derivatives, exhibiting tunable properties in accordance with the side chain structures. In this study, we prepared the PPS derivatives having poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) linkages towards minimizing dielectric loss of PPS/PPO-based polymers (**Figure** 1). Two kinds of PPS-PPO copolymers, **P1** and **P2**, were synthesized *via* oxidative polymerization, which resulted in high yield and high molecular weight (M_w ~ 1.7×10^4). Notably, the synthesis of **P1** resulted in adjustable copolymerization ratio, leading to their tunable thermal and optical properties. **P1** and **P2** represented suitable properties for optical and dielectric polymers, such as amorphous nature, high solubility, and thermostability (T_g > 185 ºC). Dielectric properties of the polymers will also be discussed.
Keywords : Oxidative Polymerization, Poly(phenylene sulfide), Poly(phenylene oxide), Low Dielectric Properties

ポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) は芳香族ジスルフィドの酸化重合により合成され、側鎖に多様な置換基を結合した誘導体にも拡張可能である [1)]。本報では主鎖内にフェニレンオキシド骨格を導入した構造へと拡張し、ジメチル置換 PPS とポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO) の共重合体 **P1** と、フェニレンオキシド骨格を多く含む交互共重合体 **P2** を合成した (**Scheme 1**, **Fig. 1**)。**P1** は高収率 (~58 %) で得られ、導入率に応じてガラス転移温度・光学特性を制御可能であった。**P1** と **P2** はいずれも高分子量体 (M_w ~ 1.7×10^4) で、非晶性・溶媒可溶性・高耐熱性 (ガラス転移温度 T_g > 185 ºC) など、光学・誘電材料に適切な性質を示した。当日は誘電特性についても報告予定である。



Scheme 1



P1 **P2**

Figure 1 Chemical structures of the PPS derivatives in this study

1) S. Watanabe, T. Takayama, K. Oyaizu, *ACS Polym. Au* **2022**, *2*, 458-466.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭A講演

2024年3月18日(月) 9:00 ~ 11:30 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-1am] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：西村 涼、船曳 一正

日本語
9:00 ~ 9:10
[C442-1am-01]
スピロピラン-ペプチド複合体を用いた超分子ゲルの構築と物性

○脇田 光星[1]、樋口 真弘[1,2]、松原 翔吾[1,2] (1. 名古屋工業大学、2. 名古屋工業大学院工学研究科)

日本語
9:10 ~ 9:20
[C442-1am-02]
塗布重合による2次元共有結合性有機構造体の薄膜形成

○山崎 空[1]、相澤 直矢[1]、中山 健一[1]、鈴木 充朗[1] (1. 大阪大学)

日本語
9:20 ~ 9:30
[C442-1am-03]
ハロゲン化白金錯体のアリール化による機能性分子結晶の開発

○是永 大樹[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

日本語
9:30 ~ 9:40
[C442-1am-04]
機械的刺激に応答する発光性薄膜による応力検知

○森山 裕歩[1]、窪田 陸人[1]、岸田 裕子[2]、植草 秀裕[2]、伊藤 傑[1,3] (1. 横浜国立大学、2. 東京工業大学、3. JSTさきがけ)

日本語
9:40 ~ 9:50
[C442-1am-05]
凝集構造制御によるAu(I)錯体の多色発光挙動

○Andriani Furoida[1]、浩輔 松本[1]、治 堤[1] (1. 立命館大学)

日本語
9:50 ~ 10:00
[C442-1am-06]
ベンゼン縮環インドレニンからなるC_{2v}対称スクアレン色素の結晶性薄膜の作製と近赤外光検出器への展開

濱 玲史[1]、○前田 壮志[1]、鈴木 直弥[1]、八木 繁幸[1]、藤原 秀紀[2] (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪公立大学大学院理学研究科)

日本語
10:00 ~ 10:10
[C442-1am-07]
シスおよびトランスアリール白金錯体の合成とそれらの結晶の刺激応答性の比較

○斉藤 詢[1]、関 朋宏[2] (1. 静大院総合科学、2. 静大理)

© 2024 公益社団法人日本化学会

10:10 ~ 10:20
休憩

日本語
10:20 ~ 10:30
[C442-1am-08]
デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物の合成とポリイミドフィルムの評価
○山田 浩綱[1] (1. JNC石油化学株式会社)

日本語
10:30 ~ 10:40
[C442-1am-09]
ひずみ印加によるキラル液晶微粒子の内部配向変化
○緒方 真希[1]、森本 涼太[1]、松本 浩輔[1]、堤 治[1] (1. 立命館大学)

日本語
10:40 ~ 10:50
[C442-1am-10]
チオフラビリウム骨格からなる中間開殻性クロコナイン色素の相転移が磁気特性に及ぼす効果
○小野 皓平[1]、岡 大志[2]、前田 壮志[2]、酒巻 大輔[3]、藤原 秀紀[3]、鈴木 直弥[2]、小玉 晋太朗[2]、八木 繁幸[2] (1. 大阪府立大学工学域、2. 大阪公立大学大学院工学研究科、3. 大阪公立大学大学院理学研究科)

日本語
10:50 ~ 11:00
[C442-1am-11]
ビスピロールクロコニウム色素のホウ素錯体化
○犬伏 龍之介[1]、犬塚 俊康[1]、船曳 一正[1]、窪田 裕大[1] (1. 岐阜大学)

日本語
11:00 ~ 11:10
[C442-1am-12]
ジフェニルアミノ基を有する近赤外光吸収D-A色素の合成と各種特性
○桝岡 広暉[1]、萬関 一広[1]、窪田 裕大[1]、犬塚 俊康[1]、杉浦 隆[1]、船曳 一正[1] (1. 岐阜大学)

日本語
11:10 ~ 11:20
[C442-1am-13]
スクアリリウム色素のメチン鎖水素の変換反応
○岡本 亜結実[1]、窪田 裕大[1]、犬塚 俊康[1]、船曳 一正[1] (1. 岐阜大学)

英語
11:20 ~ 11:30
[C442-1am-14]
Effect of oxygen on the fluorescence properties of pyrene doped silica nanoparticles
○Noor E Ashrafi[1], Nao Kojima[1], Kouta Uchiyama[1], Hideyuki Nakano[1], Toshifumi Iimori[1] (1. Muroran Institute of Technology)

© 2024 公益社団法人日本化学会

スピロピラン–ペプチド複合体を用いた超分子ゲルの構築と物性

（名工大工[1]・名工大院工[2]）○脇田　光星[1]・樋口　真弘[1,2]・松原　翔吾[1,2]

Construction of supramolecular gels using spiropyran-peptide conjugates and its property

(*[1]Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, [2]Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Kosei Wakita[1], Masahiro Higuchi[1,2], Shogo Matsubara[1,2]

Supramolecular gels are formed by self-assembly of small molecules through non-covalent bonding such as hydrogen bonding and Van der Waals interaction, thus the gels easily undergo a reversible sol-gel transition. In this study, we aim to prepare novel smart gels that can control the mechanical properties by multiple external stimuli. We focused on a photochromic molecule “spiropyran” which exhibits structural changes induced by light, heat, and/or pH and designed the spiropyran-peptide conjugates as a component of supramolecular gel (Figure 1). Here we report the construction of a stimuli-responsive supramolecular gel by self-assembly of spiropyran-peptide conjugates and its properties.

Keywords : supramolecule, hydrogel, self-assembly, photochromism

低分子が非共有結合によって集積体を構築し、それらが物理的に絡み合うことで形成する超分子ゲルは次世代のゲル材料として幅広い注目を集めている[1]。この超分子ゲルは弱い分子間相互作用で繋がっているため、可逆的なゾル-ゲル転移が起こりやすいという特徴をもち、中でも、高い生体適合性を示すペプチドを用いた超分子ゲルはDDS担体や人工軟骨などのバイオマテリアルへの応用が期待されている[2,3]。本研究では、複数の外部刺激によりゾル-ゲル転移を制御できるスマートゲルの開発を目指し、光・熱・pHにより構造変化を示すスピロピランというフォトクロミック材料とペプチドを組み合わせたスピロピラン-ペプチド複合体を設計・合成した(Figure 1)。

スピロピラン-ペプチド複合体は、Fmoc 固相合成法で調製したペプチド中のリシン側(アミノ基)とカルボン酸を有するスピロピランを縮合させることで合成した。ペプチドは水を加え加熱することで溶解させ、その後冷却を行うことでゲル化させ、得られた超分子ゲルに酸・塩基滴定および光照射を行うことで刺激応答性ゾル-ゲル転移の観察を行ったのでここに報告する。

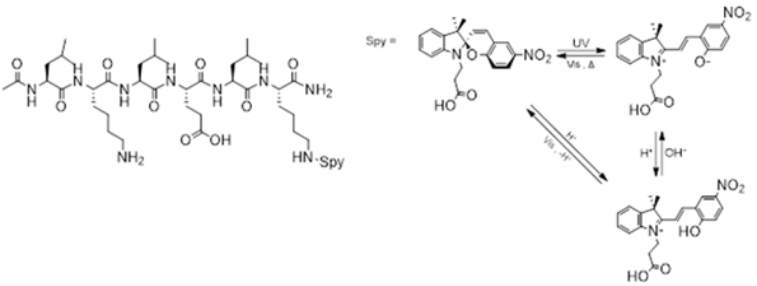


Figure 1. Chemical structure of spiropyran-peptide conjugates.

1) Y. Zhao, *et al*., *Chem. Rev.,* **2022**, *122,* 5604; 2) W. Wang, *et al*., *ACS Nano,* **2021**, *15*, 9913; 3) D. G. Leach, *et al*., *ACS Biomater. Sci. Eng*., **2019**, *5*, 6755.

© The Chemical Society of Japan

塗布重合による 2 次元共有結合性有機構造体の薄膜形成

（阪大工[1]・阪大院工[2]）○山崎 空[1]・相澤 直矢[2]・中山 健一[2]・鈴木 充朗[2]

Preparation of thin films of two-dimensional covalent organic frameworks via a solution-deposition–polymerization approach ([1]*School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering*, *Osaka University*) ○ Sora Yamazaki,[1] Naoya Aizawa,[2] Ken-ichi Nakayama,[2] Mitsuharu Suzuki[2]

Researchers are currently engaged in the development of thin films of covalent organic frameworks (COFs) for a variety of applications such as sensing and catalysis. However, COFs are usually obtained in the form of insoluble fine powder, posing severe challenges for processing. Consequently, there is a growing demand for a general and efficient method to produce high-quality thin films of COFs. With these in mind, we are developing a "solution-deposition–polymerization" method. This involves applying a monomer-containing solution onto a substrate followed by in situ polymerization, aiming for facile preparation of COF films. In this work, we tried to optimize the conditions for forming a pyrene-based, two-dimensional imine COF (PyTA–TPA), and found that ambient humidity critically impacts the quality of the resulting films. This presentation will report successful formation of crystalline, smooth films of PyTA–TPA COF (Fig. 1a, b) and their sensing characteristics against moisture (Fig. 1c).
Keywords: Covalent Organic Frameworks (COFs); Thin Films; Solution Process; Sensing

現在, 共有結合性有機構造体（COF）の薄膜をセンシングや触媒に応用する研究が, 活発に進められている．しかし, COF は一般に不溶性の微粉末結晶として得られるため加工性が低く, 高品質な薄膜を形成するための汎用的かつ高効率な方法は確立されていない．このような背景のもと我々は，COF の薄膜を効率的に得る手法として「塗布重合」の開発に取り組んでいる．この手法は，モノマーを含む溶液を塗布し，その乾燥と同時に重合を進行させるものであり, 材料利用効率や時間効率に優れると期待される．今回は，ピレンを構成要素とするイミン連結型 2 次元 COF（PyTA–TPA）を対象に条件検討を進め, 成膜環境の湿度を調整することにより平滑性と結晶性が両立された薄膜を得ることに成功したので，その詳細を発表する（図 1a, b）．また，得られた COF 薄膜の水蒸気に対する応答特性についても述べる（図 1c）．

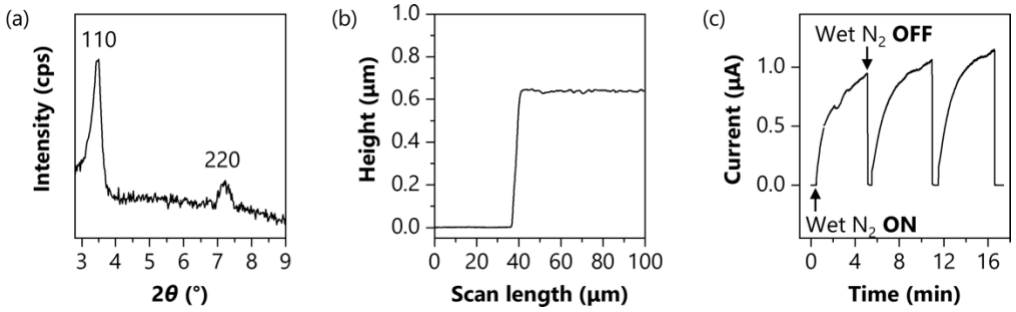


Fig. 1 PXRD profile (a), height profile (b), and ON–OFF switching behavior against wet N_2 (c) of PyTA–TPA COF films prepared in this work.

© The Chemical Society of Japan

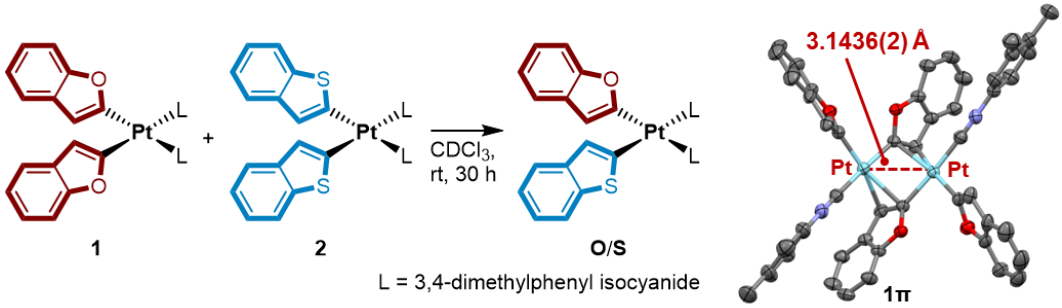
ハロゲン化白金錯体のアリール化による機能性分子結晶の開発

（静大院総合科学[1]・静大理[2]）○是永 大樹[1]・関 朋宏[2]
Development of Functional Molecular Crystals by Arylation of Halogenoplatinum Complex
([1]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*, [2]*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Daiki Korenaga,[1] Tomohiro Seki[2]

In general, it is difficult to rationally design stimuli-responsive molecular crystals. Although halogenogold complexes show almost no stimuli-responsiveness, the development of molecular crystals showing various stimuli-responsiveness by arylation has been reported.[1)] Herein, we attempted to develop functional molecular crystals by connecting aromatic rings and metal ions.[2)] New arylated platinum complexes with benzofuryl groups **1** showed stimulus-responsive properties such as luminescent mechanochromism. Mixing **1** with the structurally related **2** in $CDCl_3$ resulted in comproportionation to form **O/S**. This comproportionation reaction enables tuning of the mechanochromic profiles. Furthermore, recrystallization of **1** can produce **1π**, in which platinum atoms are bridged by benzofurans. **1π** is a "π" version of analogues of halogen bridged dimer and has a very short interplatinum distance.
Keywords : molecular crystals; mechanochromism; phase transition; platinum complex

刺激応答性を示す分子結晶を意図してデザインすることは一般に困難とされている。ハロゲン化金イソシアニド錯体はほとんど刺激応答性を示さないが、アリール化により多様な刺激応答性を示す分子結晶の開発が報告されている[1)]。本研究では芳香環と金属イオンの結合を作ることで、機能性分子結晶の開発を試みた。その結果、ハロゲン化白金錯体のアリール化が刺激応答性の付与を可能にすることを見出した[2)]。

ベンゾフリル基を有する新規アリール化白金錯体 **1** は発光性メカノクロミズムなどの刺激応答性を示した。**1** は類縁体 **2** と大気中室温で撹拌するだけで均化反応が進行し、均化体 **O/S** が生成する。この均化反応により発光色のチューニングを可能にした。さらに **1** を再結晶させると白金がベンゾフランで架橋された **1π** の生成が可能であることを見出した。**1π** は非常に短い白金間距離を持つことを明らかにした。



1) H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T, Seki, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2009.
2) T. Seki, D. Korenaga, *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202302333.

© The Chemical Society of Japan

機械的刺激に応答する発光性薄膜による応力検知

(横浜国大院理工 [1]・東工大理 [2]・JST さきがけ [3]) ○森山 裕歩 [1]・窪田 陸人 [1]・岸田 裕子 [2]・植草 秀裕 [2]・伊藤 傑 [1,3]

Stress Sensing by Mechanical-Stimuli-Responsive Luminescent Thin Film ([1]*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University,* [2]*School of Science, Tokyo Institute of Technology,* [3]*PRESTO, JST*) ○Yuho Moriyama,[1] Rikuto Kubota,[1] Yuko Kishida,[2] Hidehiro Uekusa,[2] Suguru Ito[1,3]

Mechanical-stimuli-responsive luminescent organic crystals are promising for applications in stress sensing. However, the formation of molded structures is challenging for crystalline powders and single crystals. Herein, flexible luminescent thin films were obtained by assembling fibrous microcrystals of the newly designed molecules **1a** and **1b**. The molecular arrangement of crystal **1a** featured head-to-head stacks along its long axis. Stress sensing by thin film **1b** was achieved based on the mechanoresponsive decrease in luminescence intensity.
Keywords : Organic Crystals; Solid-State Luminescence; Intermolecular Interactions; Mechanochromic Luminescence; Stress Sensing

機械的刺激に応答する発光性有機結晶は、応力検知への応用が期待されているが [1]、結晶性粉末や単結晶では成形が困難な点が課題となっている。今回、二種類の複素芳香環をエチレングリコール鎖で連結した **1** を設計・合成し、再沈法により得た繊維状微結晶をろ過により集積することで、有機結晶のみからなる柔軟な発光性薄膜を得ることに成功した。結晶 **1a** は、長軸方向に沿って分子が head-to-head 型で積層した構造であった(Figure 1a)。また、結晶 **1b** に機械的刺激を加えると発光強度が大きく低下することを活用し、**1b** の発光性薄膜による応力検知を実現した(Figure 1b)。

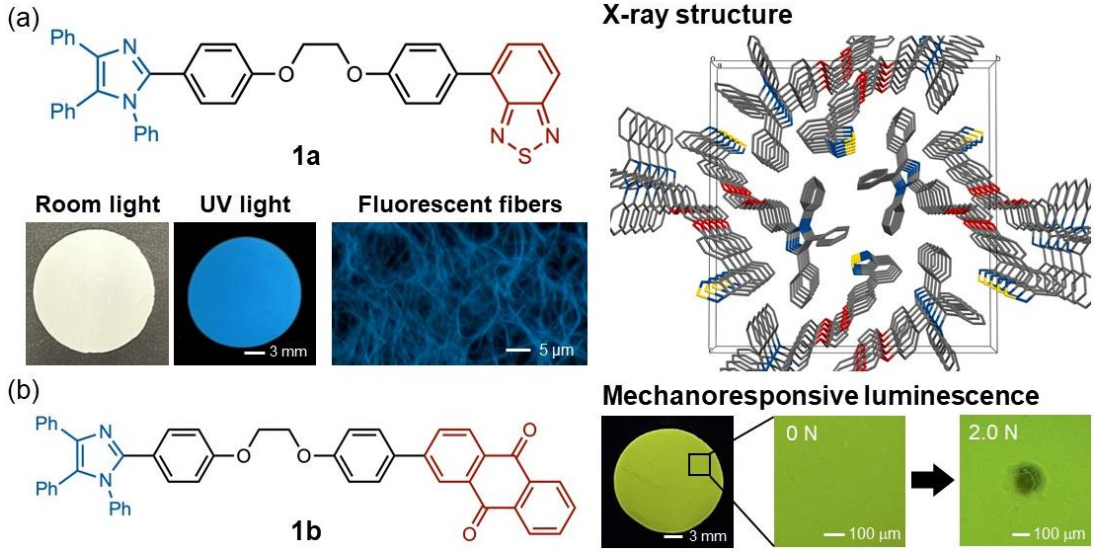


Figure 1. (a) **1a** の発光性薄膜と結晶構造、(b) **1b** の発光性薄膜による応力検知

1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 649 (review).

© The Chemical Society of Japan

凝集構造制御による Au(I)錯体の多色発光挙動

（立命館大生命）○Andriani Furoida・松本 浩輔・堤 治

Multicolor Luminescence from Au(I) Complexes Control through Aggregated Structures

(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Andriani Furoida, Kohsuke Matsumoto, Osamu Tsutsumi

The solid-state luminescent of aggregation-induced emission (AIE) materials relies strongly on their molecular packing and intermolecular interaction. Notably, mechanochromic luminescence materials, where mechanical force (e.g., grinding and stretching) could induce a significant change in optical properties, offering broad applicability in sensors, probes, and memory devices. The utilization of Au(I) complex is particularly appealing for inducing efficient luminescence in aggregated states and stimuli-responsive luminescence, due to the unique Au–Au (aurophilic) system. In this study, a rod-like Au complex featuring cyclohexylphenyl and isocyanide ligand exhibited multicolor emission in the crystal attributed to both polymorphism and mechanochromism behavior. Alternation of crystal structure of the gold complex could be induced by varying recrystallization condition and applying mechanical grinding, resulting in emission color tuning.

Keywords : Aggregation-induced emission; Gold complex; Mechanochromism.

凝集誘起発光（AIE）材料の固体発光は，固体構造すなわち分子凝集構造に強く依存する。特に，発光メカノクロミズム材料では機械的な力（例えば，磨砕や伸張）によって光物理特性に大きな変化が生じることから，センサー，プローブ，およびメモリデバイスなど広範な応用が期待される [1]。Au(I) 錯体は親金相互作用に基づいて凝集相で効率的な発光を示す。また，刺激応答性を示すものも多数報告されており，極めて魅力的な材料である。

本研究では，シクロヘキシルフェニルアセチリドおよびアルキルイソシアニドを有する金錯体（図 1）の発光挙動について報告する。この錯体は結晶多形を示し，結晶–結晶転移により発光色が変化した（図 2）。結晶–結晶転移は磨砕によっても誘起でき，機械的な刺激により発光色変化が起こる発光メカノクロミズム特性を示すことを明らかにした。

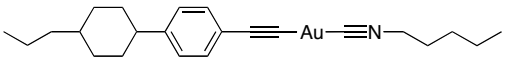


Figure 1. Molecular structure of Au complex.

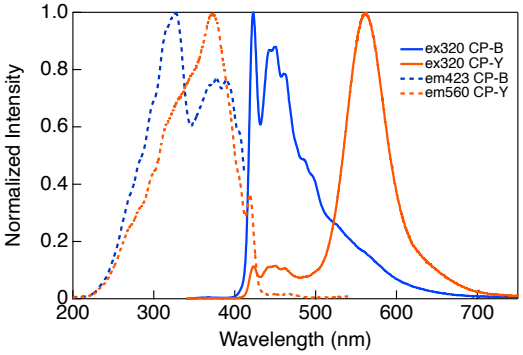


Figure 2. Excitation (dashed line) and emission spectra (solid line) of crystal polymorphs.

1) Y. Sagara and T. Kato, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5175.

© The Chemical Society of Japan

ベンゼン縮環インドレニンからなる C_{2v} 対称スクアレン色素の結晶性薄膜の作製と近赤外光検出器への展開

（阪公大院工[1]・阪公大院理[2]）濱 玲史[1]○前田 壮志[1]・鈴木 直弥[1]・八木 繁幸[1]・藤原 秀紀[2]

Crystalline thin films of C_{2v} symmetric squaraine dyes bearing benzene-fused indolenine moieties and their application to near-infrared photodetectors ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University,* [2]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) Reiji Hama,[1] ○Takeshi Maeda,[1] Naoya Suzuki,[1] Shigeyuki Yagi,[1] Hideki Fujiwara[2]

Organic photodetectors (OPDs) are gaining attention due to their high detectivity to near-infrared (NIR) light and suitability for flexible substrates. To improve the detectivity of OPDs, we need donor materials with excellent electronic absorption and semiconducting properties. In this work we investigate dicyanovinylene-modified squaraine dyes bearing benzo[*e*]indolenine **2H** and benzo[*g*]indolenine **3H** to fulfill these requirements (Figure). They exhibit high thermal stability due to intramolecular hydrogen bonding. Notably, **2H** is highly soluble in $CHCl_3$, allowing film fabrication through spin-casting. **2H** formed crystalline thin films with broad NIR absorption. The OPDs based on the photoactive layer with **2H** and a fullerene derivative exhibited moderate specific detectivity at 800 nm, indicating the utility of **2H** as a NIR absorbing donor. We will also discuss the π-orbital overlap of **2H** in the film state.
Keywords : Near Infrared, Photodetector, Squaraine, Bulk Heterojunction, Electron Donor

有機光検出器（OPD）は近赤外光（NIR）の高感度検出やフレキシブル基板への適用可能性から注目されている。OPD の高性能化に向けて，優れた光吸収能と半導体特性を兼ね備えたドナー材料が求められる。そこで本研究では，それら要件を満たすドナー材料として，ベンゾ[*e*]インドレニンおよびベンゾ[*g*]インドレニン骨格からなるジシアノビニレン修飾型スクアレン色素 **2H** および **3H** に着目し，それらの薄膜の光吸収能と結晶性を評価し，OPD への応用について検討した（Figure）。

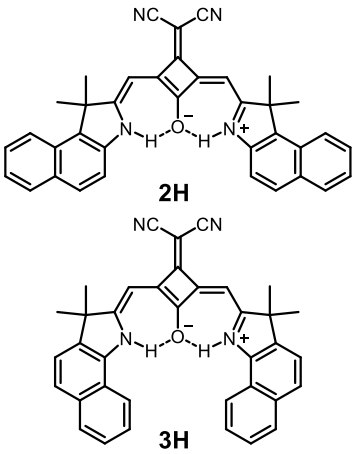


Figure. Structures of dyes.

それら色素は分子内水素結合の効果によって高い熱安定性を示した[1]。**2H** は $CHCl_3$ に対して高い溶解性を示し，スピンキャスト法による成膜が可能であった。**2H** の薄膜は NIR 領域にブロードな吸収を示した。また，その薄膜は結晶性を有することが広角 X 線回折で確認された。**2H** とフラーレン誘導体（$PC_{61}BM$）の混合薄膜を光活性層とした OPD は 800 nm において良好な比検出感度を示し，**2H** が NIR 吸収ドナー材料として有用であることが示された。本発表では，**2H** の薄膜における π 軌道の重なりについても議論する。

1) T. Maeda, M. Stolte, F. Würthner *et al*. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9890.

© The Chemical Society of Japan

シスおよびトランスアリール白金錯体の合成とそれらの結晶の刺激応答性の比較

(静大院総合科学[1]・静大理[2]) ○斉藤 詢[1]・関 朋宏[2]

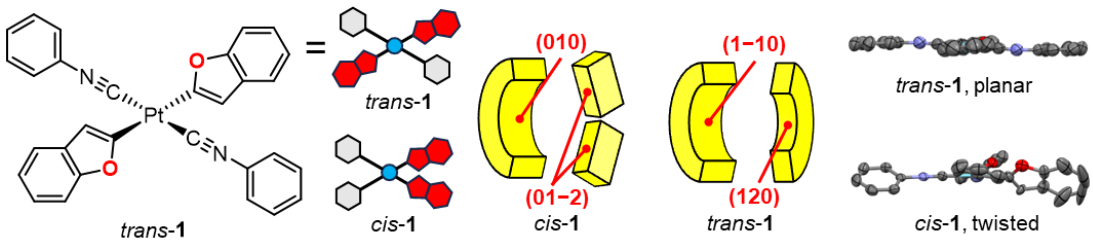
Preparation of *cis*- and *trans*-Aryl Platinum Complexes and Comparison of the Stimuli Responsiveness of Their Crystalline States ([1]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*, [2]*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Shun Saito,[1] Tomohiro Seki[2]

We have reported that *cis*-form of a diarylplatinum complex exhibited stimuli-responsive properties such as luminescent mechanochromism.[1)] Herein, we prepared a pair of isomers *trans*-**1** and *cis*-**1** to compare their stimuli-responsive properties. The crystal of *cis*-**1** showed elastic bending upon applying stress to (010), but broken when pushing (01−2) face. Contrary, the crystal of *trans*-**1** showed elastic deformation upon applying stress to (1−10) and (120). Crystal-structure analyses indicate that molecules in *cis*-**1** and *trans*-**1** adopt a twisted and planar conformations, respectively. The difference in crystal structures including these conformations is proposed to cause different bending behaviors of *cis*-**1** and *trans*-**1**.

Keywords : Molecular Crystals; Mechanochromism; Phase Transition; Elasticity; Platinum Complex

我々は *cis* 体の塩化白金錯体にアリール基を導入することで得られる白金錯体が、発光性メカノクロミズムなどの刺激応答性を発現することを報告している[1)]。本研究では、異性体間における刺激応答性を比較するため、*trans* 体の白金錯体 *trans*-**1** と対応する *cis* 体の *cis*-**1** を合成した。*cis*-**1** の結晶は単一の結晶面への応力に対してのみ弾性変形を示したが、*trans*-**1** の結晶は二つの結晶面への応力によって弾性変形を示すことが明らかとなった。

cis-**1** の結晶は、最も広い主結晶面(010)への応力に対し弾性変形を示すが、その側面の(01−2)面への応力に対しては弾性変形を示さず結晶が破断した。一方、*trans*-**1** は主結晶面(1−10)とその側面(120)の両方の面への応力に対し弾性変形を示した。これらの屈曲挙動の違いを明らかにするべく、結晶構造解析を行ったところ、異性体間で結晶中の単分子の配座が異なることを明らかにした。*cis*-**1** は白金四配位平面に対し、すべての芳香環がツイストした配座であった。一方 *trans*-**1** は芳香環のねじれ角が小さく、平面的な配座であった。このような異なる配座の分子からなる結晶構造の違いが、異性体間で異なる屈曲挙動の要因であることが示唆されたので詳しく紹介する。



1) T. Seki, D. Korenaga, *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202302333.

© The Chemical Society of Japan

デカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物の合成とポリイミドフィルムの評価

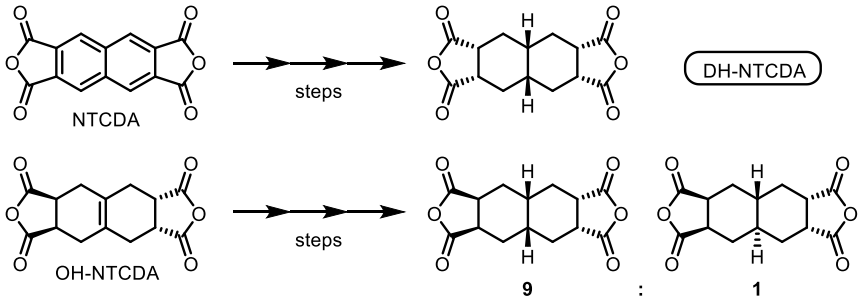
（JNC 石油化学 [1]）○山田 浩綱 [1]
Synthesis of Decahydronaphthalene Tetracarboxylic Anhydride and Evaluation of Its Polyimide Film ([1]JNC PETROCHEMICAL CORPORATION) ○Hirotsuna Yamada[1]

Alicyclic acid dianhydrides have been used as a raw material for polyimides with high heat resistance, high transparency, and low dielectric constant. In this study, decahydronaphthalene tetracarboxylic dianhydride (DH-NTCDA) was derived from two different raw materials, and NMR and X-ray structure analysis showed that it has different isomeric structures.

It has been reported that catalytic hydrogenation of naphthalene yields a mixture of *cis* and *trans*-decalins.[1)] However, only the *cis*-decalin structure was obtained from naphthalene tetracarboxylic dianhydride (NTCDA), while a mixture of *cis* and *trans*-decalins were obtained from octahydronaphthalene tetracarboxylic dianhydride (OH-NTCDA). Polyimide prepared from the obtained DH-NTCDA has flexibility and transparency as expected. In the presentation, the formation mechanism of these isomers and properties of polyimide will be reported in detail.
Keywords : Alicyclic acid dianhydride, Polyimide, High transparency, low dielectric constant

脂環式酸二無水物は高耐熱性・高透明性・低誘電率を持つポリイミドの原料として使用されている。本研究ではデカヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物(DH-NTCDA)を２つの異なる原料より合成し、NMR および X 線構造解析によりそれぞれ異なる異性体構造を持つことを明らかにした。

一般的に、ナフタレンの接触水素化ではシスおよびトランスデカリンの混合物が得られる事が報告されているが [1)]、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTCDA)からはシスデカリン骨格のみが得られ、オクタヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物(OH-NTCDA)からはシスおよびトランスデカリンの混合物が得られた。また、得られた化合物よりポリイミドを調製すると柔軟かつ透明なフィルムが得られた。本講演では、これらの異性体の生成機構および物性の詳細について報告する。



1) R. M. Claydon, L. A. Roman-Ramirez, J. Wood, *ACS Omega* **2021**, *6*, 20053.

© The Chemical Society of Japan

ひずみ印加によるキラル液晶微粒子の内部配向変化

（立命館大生命）○緒方 真希・森本 涼太・松本 浩輔・堤 治
Change in Molecular Alignment in Chiral Liquid Crystal Particle by Strain (*Col. of Life Sci., Ritsumeikan University*) ○Maki Ogata, Ryota Morimoto, Kohsuke Matsumoto, Osamu Tsutsumi

Chiral nematic liquid crystal polymers are known for their unique optical and mechanical properties. We have fabricated chiral nematic liquid crystal polymer particles and reported the change of selective reflection wavelength with elongation deformation. In this study, we applied pressure to chiral nematic liquid crystal polymer particles and measured the change of selective reflection wavelength with deformation of polymer particles. We also investigated the correlation between the change of orientation and the change of selective reflection wavelength in fine particles. Through this study, we report the possibility of chiral nematic liquid crystal polymer particles as a sensing material.
Keywords: Liquid Crystals; Polymer Particles; Strain Sensing; Molecular Alignment

近年，ひずみセンシングはあらゆる分野において注目されている。しかし，既存の材料は電気抵抗の変化を用いてひずみを検出しているため，複雑な配線が必要といった課題がある。そこで，複雑な配線を必要とせず，ひずみの分布を大面積に渡って計測できる，薄くて軽い柔軟な材料の開発が求められている。われわれは新たなセンシング材料として，キラルネマチック液晶に着目し，研究を行ってきた。キラルネマチック液晶は，液晶分子がらせん構造を形成しており，らせんピッチに対応した波長の光を選択的に反射する特徴をもつ。われわれはこれまでに，キラルネマチック液晶エラストマーフィルムを変形すると選択反射色が変化し，ひずみが可視化できることを報告した[1)]。また，キラルネマチック液晶高分子微粒子を分散した弾性フィルムにおいても，伸長変形に反射色の変化が起こることを見いだした。

本研究では，キラルネマチック液晶微粒子に圧力を印加したときの微粒子の変形と選択反射波長の変化を測定した。圧力を印加した際の反射スペクトルを測定したところ（図 1），圧縮変形により反射波長はブルーシフトした。これは，圧縮変形によりらせんピッチが収縮したことに起因する。圧縮変形によるらせん軸の配向変化についても検討したので報告する。

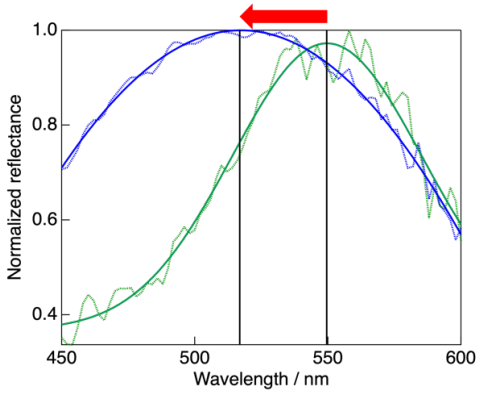


Figure 1. Reflectance spectra of the chiral nematic liquid crystal polymer particles before (green) and after compression (blue). Dotted lines: row data, solid lines: fitting curves.

1) K. Hisano, *et.al.*, *Adv. Funct. Mater*. **2021**, *31*, 2104702.

© The Chemical Society of Japan

チオフラビリウム骨格からなる中間開殻性クロコナイン色素の相転移が磁気特性に及ぼす効果

（阪府大工[1]・阪公大院工[2]・阪公大院理[3]）○小野 皓平[1]・岡 大志[2]・前田 壮志[2]・酒巻 大輔[3]・藤原 秀紀[3]・鈴木 直弥[2]・小玉 晋太朗[2]・八木 繁幸[2]

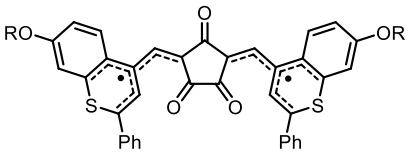
Effect of phase transition on magnetic properties of intermediate open-shell croconaine dyes consisting of thioflavylium skeletons ([1]*College of Engineering, Osaka Prefecture University,* [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University,* [3]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Kohei Ono,[1] Taishi Oka,[2] Takeshi Maeda,[2] Daisuke Sakamaki,[3] Hideki Fujiwara,[3] Naoya Suzuki,[2] Shintaro Kodama,[2] Shigeyuki Yagi[2]

Molecules with an intermediate diradical character exhibit paramagnetic properties owing to unpaired electrons in the diradical forms.[1] In the solid phase of these molecules, spin interactions may influence their magnetic properties. However, the details of this phenomenon remain unclear. In this study, we focus on thioflavylium-based croconaine dyes with the intermediate diradical character and investigate their magnetic properties in the solid state. Croconaine dyes bearing hexyloxy, dodecyloxy, and octadecyloxy groups were synthesized (Figure). Thermal analyses indicated that powder samples of **CRTF6**, **CRTF12**, and **CRTF18** underwent phase transitions at 383 K, 365 K, and 407 K, respectively. In the variable temperature ESR spectrum, a significant rise in signal intensity was observed around the phase transition temperature for each dye. This observation suggests that modifications in the molecular packing and intermolecular interactions during the thermal phase transition impact the spin state of the dye.

Keywords : Diradical, Near Infrared, Croconaine, Antiferromagnetic, Paramagnetic

中間ジラジカル性をもつ分子は，ジラジカル構造中の不対電子に起因した磁性を示すことが知られている[1)]。それら分子は固体状態においてスピン間に相互作用が働き，それが磁性に影響すると考えられるが，その詳細は判っていない。そこで本研究では中間ジラジカル性をもつチオフラビリウム骨格からなるクロコナイン色素に焦点を当て，固体状態における分子パッキングが磁性に及ぼす効果を調査した。

ヘキシルオキシ基，ドデシルオキシ基，オクタデシルオキシ基が置換したチオフラビリウム骨格をもつクロコナイン色素を合成した（Figure）。**CRTF6**，**CRTF12**，および **CRTF18** の粉末試料は，それぞれ 383 K，365 K，407 K に相転移を示すことが熱量分析で確認された。それらの ESR スペクトルでは，それぞれの相転移温度付近で急激なシグナル強度の増大が観測された。この結果から，熱相転移による分子パッキングや分子間相互作用の変化が固体状態における磁気物性に影響することが示唆された。



CRTF6 (R = C_6H_{13}), **CRTF12** (R = $C_{12}H_{25}$)
CRTF18 (R = $C_{18}H_{37}$)

Figure. Structures of present dyes.

1) T. Maeda, T. Oka, D. Sakamaki, H. Fujiwara, N. Suzuki, S. Yagi, T. Konishi, K. Kamada, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 1978-1985.

© The Chemical Society of Japan

ビスピロールクロコニウム色素のホウ素錯体化

（岐阜大）○犬伏 龍之介・犬塚 俊康・船曳 一正・窪田 裕大
Boron complexation of bis(pyrrol-2-yl) croconaines (*Gifu University*) ○Ryunosuke Inubushi, Toshiyasu Inuzuka, Kazumasa Funabiki, Yasuhiro Kubota

Squarylium (squaraine) dyes are one of the most important near-infrared (NIR) absorbing dyes and often exhibit fluorescence in the NIR region. Previously, we have reported that boron-complexation of bis(pyrrol-2-yl)squaraines lead to enhancement of the fluorescence quantum yield. On the other hand, croconium (croconaine) dyes are analogs of squarylium dyes. Although croconium dyes exhibit absorption in the near-infrared region, they do not exhibit fluorescence. In this study, we report the boron-complexation of bis(pyrrol-2-yl) croconaines.
Keywords : Near-infrared (NIR) Absorbing Dyes; NIR Fluorescence; Squarylium Dyes; Croconium Dyes; Boron Complexes

スクアリリウム色素は代表的な近赤外吸収色素である．スクアリリウム色素は蛍光を示すため蛍光プローブなどへの応用が期待されている．また，ホウ素錯体化は色素の蛍光量子収率を向上させるための，有用な分子設計の一つである．以前に我々は，ビスピロールスクアリリウム色素において，ホウ素錯体化により単核ホウ素錯体が得られ，蛍光量子収率が大きく向上することを報告している[1]．一方，クロコニウム色素はスクアリリウム色素の類縁体であり，スクアリリウム色素よりも長波長領域に吸収を示すことが知られている．クロコニウム色素は蛍光を示さないため，有用な近赤外および赤外吸収色素として知られており，光温熱治療（PTT）や近赤外光応答ソフトアクチュエーターなどの光熱変換材料への応用が期待されている．本研究では，ビスピロールクロコニウム色素のホウ素錯体化について報告する．

ビスピロールクロコニウム色素 **1** のホウ素錯体化により二核ホウ素錯体 **2** および **3** が得られた．ビスピロールクロコニウム色素 **1** のジクロロメタン溶液中での最大吸収波長は 690 nm であり，蛍光を示さなかった．二核ホウ素錯体 **2** および **3** のジクロロメタン溶液中での最大吸収波長はそれぞれ 668 nm および 598 nm であった．また，二核ホウ素錯体 **2** は蛍光を示し，最大蛍光波長は 683 nm であった．二核ホウ素錯体 **2** のジクロロメタン溶液中での吸収および蛍光スペクトルを **Figure 1** に示した．

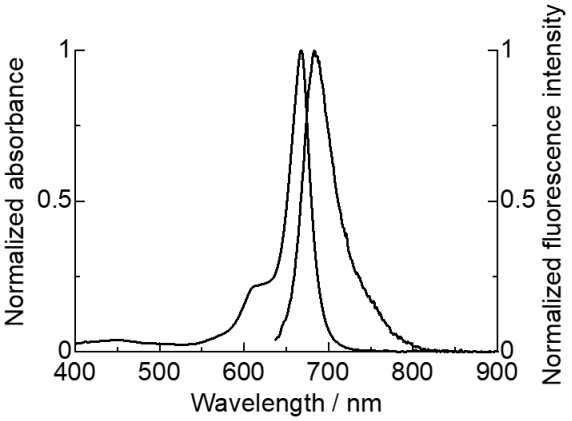


Figure 1. Normalized absorption and fluorescence spectra of **2**.

1) Kubota, Y.; Tsukamoto, M.; Ohnishi, K.; Jin, J.; Funabiki, K.; Matsui, M. *Org. Chem. Front*. **2017**, *4*, 1522−1527.

© The Chemical Society of Japan

ジフェニルアミノ基を有する近赤外光吸収 D-A 色素の合成と各種特性

(岐阜大院自然科技[1]・岐阜大工[2]・岐阜大生命セ[3]) ○桝岡 広暉[1]・萬関 一広[2]・窪田 裕大[2]・犬塚 俊康[3]・杉浦 隆[2]・船曳 一正[2]
Synthesis and properties of near-infrared absorbing D-A dyes with diphenylamino groups ([1]*Department of Materials Science and Processing Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University,* [2]*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University,* [3]*Life Science Research Center Division of Instrumental Analysis, Gifu University*) ○ Hiroki Masuoka,[1] Kazuhiro Manseki,[2] Yasuhiro Kubota,[2] Toshiyasu Inuzuka,[3] Takashi Sugiura,[2] Kazumasa Funabiki[2]

Donor-acceptor (D-A) dyes, which transmit visible light and absorb only near-infrared (NIR) light, have garnerd considerable attention for their potential application in colorless dye-sensitized solar cells (DSSCs). However, their photoelectric conversion efficiency (PCE) is remarkably low. We have previously synthesized and evaluated the properties of NIR-absorbing D-A dyes with different indolenine ring structures.

In this study, we synthesized a novel NIR-absorbing D-A dye **7a** with diphenylamino groups at the indolenine ring structure (**Fig 1.**) and compared its properties with those of our previously synthesized dyes. The maximum absorption wavelength (λ_{max}) of dye **7a** with diphenylamino groups was red-shifted (86 nm) compared to dye **7d**, and its absorption bandwidth was broadened significantly from 650 to 1000 nm. (**Fig 2.**)

Keywords : Organic Dyes; Near-Infrared Light; Doner-Acceptor Dyes; Dye sensitized solar cells

可視光を透過し、近赤外光のみを選択的に吸収するドナー・アクセプター(D-A)色素は、従来と異なる無色透明の色素増感型太陽電池(DSSCs)への応用が期待されている一方で、その光電変換効率(PCE)は著しく低い。我々はこれまでに、近赤外光吸収 D-A 色素の、インドレニン環部分が異なる色素を開発し、その特性を評価してきた。

本研究では、インドレニン環部分にジフェニルアミノ基を導入した新規な近赤外光吸収 D-A 色素 **7a** を合成し(**Fig 1.**)、我々がこれまでに合成した色素 **7b**, **7c**, **7d** との吸収特性の比較を行った。色素 **7d** にジフェニルアミノ基を導入した色素 **7a** の最大吸収波長(λ_{max})は、色素 **7d** と比較して 86 nm 長波長化し、その吸収幅は 650～1000 nm へと大きく拡大することが分かった。(**Fig 2.**)

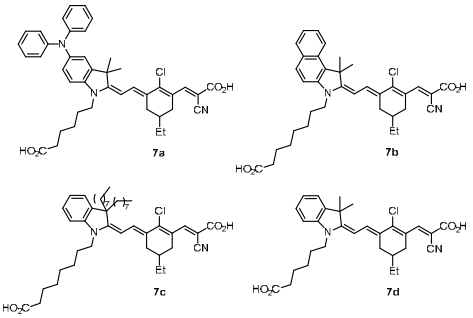


Fig 1. Structure of donor-acceptor(D-A) dyes.

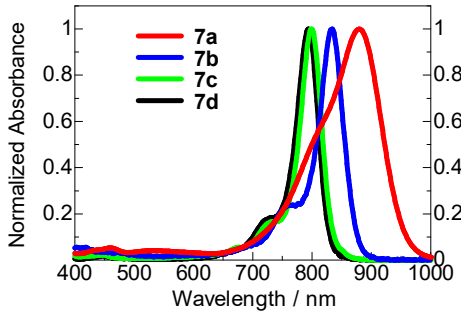


Fig 2. UV–Vis–NIR spectra of the dyes **7a,b,c,d** in CH_2Cl_2 solution.

本発表では、新規色素 **7a** と我々が過去に合成した色素 **7b, 7c, 7d** の、TiO_2 薄膜上での吸収特性、及び吸着特性の評価についても発表予定である。

© The Chemical Society of Japan

スクアリリウム色素のメチン鎖水素の変換反応

(岐阜大院自然科技[1]・岐阜大工[2]・岐阜大生命セ[3]) ○岡本 亜結実[1]・山田 裕也[1]・窪田 裕大[2]・犬塚 俊康[3]・船曳 一正[2]

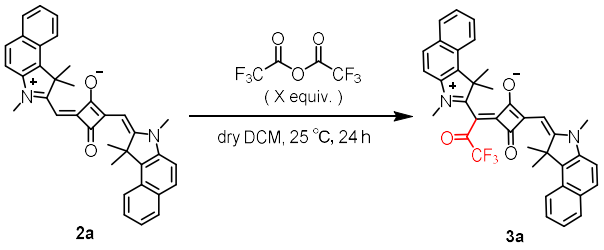
Conversion reaction of methine chain hydrogen in squarylium dyes

([1]*Department of Materials Science and Processing Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University,* [2]*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University,* [3]*Life Science Research Center Division of Instrumental Analysis, Gifu University*) ○Ayumi Okamoto,[1] Yuya Yamada,[1] Yasuhiro Kubota,[2] Toshiyasu Inuzuka,[3] Kazumasa Funabiki[2]

Squarylium (SQ) dyes exhibit sharp and strong absorption bands and fluorescence emission in the long-wavelength or near-infrared region of visible light, and are expected to be used in dye-sensitized solar cells and fluorescent probes. Due to these characteristics, various SQ dyes have been synthesized, but no functional group has been introduced into the methine chain of SQ dyes. In this study, we introduced a trifluoroacetyl group into the methine chain of SQ dyes. As a result, the maximum absorption wavelength (λ_{max}) is shortened, the molar absorption coefficient (ε) is greatly reduced, and fluorescence is eliminated. The introduction of trifluoroacetyl groups to other SQ dyes will also be presented in this presentation.

Keywords : Squarilium Dyes ・Single-crystal X-ray Structure Analysis ・Optical Properties ・C-H Conversion Reaction

スクアリリウム (SQ) 色素は、可視光の長波長領域もしくは近赤外光領域に鋭く強い吸収帯および蛍光発光を示し、色素増感型太陽電池や蛍光プローブとしての応用が期待されている。その特性により、様々な SQ 色素が合成されてきたが、SQ 色素のメチン鎖部分に官能基を導入した例はない。



Scheme 1. Synthesis of SQ dye **3a**.

本研究では、SQ 色素のメチン鎖にトリフルオロアセチル基を導入することに成功した **(Scheme 1)** 。その結果、最大吸収波長（λ_{max}）を短波長化し、モル吸光係数（ε）を大きく低下させ、蛍光を消失させることが明らかになった **(Figure 1, 2)** 。また単結晶X線構造解析により、構造の変化を確認した。本発表では、他の SQ 色素へのトリフルオロアセチル基導入についても発表予定である。

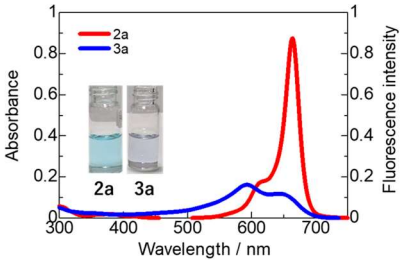


Figure 1. UV-vis-NIR absorption spectra.

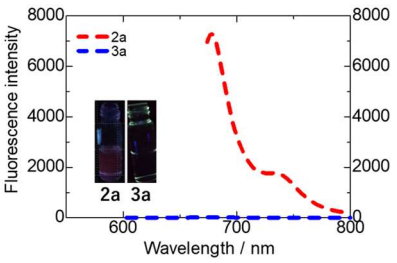


Figure 2. Fluorescence spectra.

© The Chemical Society of Japan

Effect of Oxygen on the Fluorescence Properties of Pyrene Doped Silica Nanoparticles

(*[1] Department of Sciences and Informatics, Muroran Institute of Technology*)
○Noor-E-Ashrafi[1], Nao Kojima[1], Kouta Uchiyama[1], Hideyuki Nakano[1], Toshifumi Iimori[1]
Keywords: Excimer Emission; Silica Nanoparticle; Singlet Oxygen

Fluorescent dye-doped silica nanoparticles (SNPs) are a class of nanoparticles renowned for their advantageous attributes including low toxicity, remarkable photostability, facile surface customization, minimal susceptibility to photobleaching and degradation, and compatibility with biological systems. By covalently anchoring fluorescent dyes to the silica matrix, the leaching of dye molecules from SNPs can be mitigated, thereby yielding long-lasting dye-doped SNPs. Here, we report the synthesis of the pyrene doped silica nanoparticles (PSNPs) showing low dye leakage, and the fluorescence characteristics in the presence of oxygen.

Water-in-oil microemulsion method was adopted to synthesize the PSNPs. To measure the morphology of the prepared PSNPs, transmission electron microscopy (TEM) was used, revealing that it has spherical shape with a diameter of around 65 nm. Distinct absorption bands in the range from 350 nm to shorter wavelengths were observed in the absorption spectrum, which correspond to the π-π* transitions of the pyrene chromophores trapped in the SNPs (Fig. 1a). PSNPs exhibited excimer fluorescence at 480 nm (Fig. 1b).

Oxygen (O_2) is an elemental component for living system. We studied the effect of oxygen on the fluorescence properties of the synthesized PSNPs. The excimer fluorescence of the PSNPs got quenched in the presence of oxygen. The fluorescence lifetime became shorter with the increase in the concentration of oxygen. This study demonstrated that PSNPs can potentially be applied to various biological studies such as oxygen sensing, photodynamic therapy, and bioimaging research.

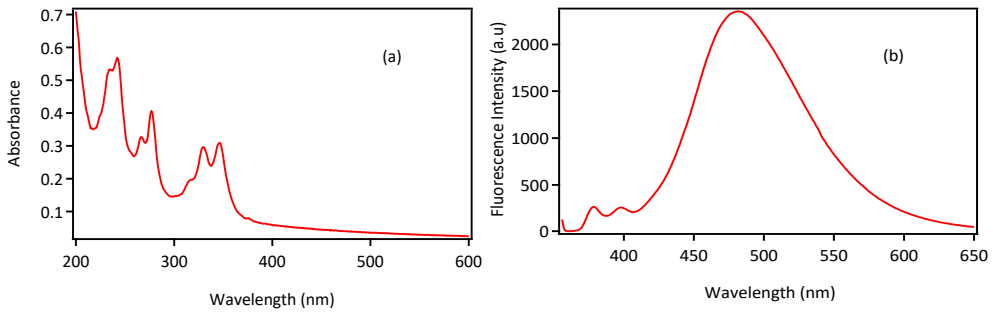


Figure 1. (a) Absorption spectrum, (b) fluorescence spectrum of PSNP in water excited at 346 nm.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:20 C443(4号館 [4階] 443)

[C443-1pm] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：芹澤 武、大背戸 豊

日本語
13:00 ~ 13:10
[C443-1pm-01]
ポリエーテルとボロキシンからなる超分子電解質の合成と評価（VI）—ピリジン基を有するポリエーテル誘導体の諸特性評価—
○郭 蒙恩[1] (1. 上智大理工)

日本語
13:10 ~ 13:20
[C443-1pm-02]
ポリチオインドレニン骨格を有するシアニン色素の合成とその光学特性
○萩山 悠人[1]、窪田 裕大[1]、犬塚 俊康[1]、船曳 一正[1] (1. 岐阜大学)

日本語
13:20 ~ 13:30
[C443-1pm-03]
自己修復性超分子架橋コーティング膜の防曇特性と光二量化反応による表面硬さ制御
○井田 匠海[1]、村岡 雅弘[2]、靜間 基博[3]、川野 真太郎[3] (1. 阪工大院工、2. 阪工大工、3. 阪技術研)

日本語
13:30 ~ 13:40
[C443-1pm-04]
分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体の液晶性と発光挙動
○大谷 錬三郎[1]、松本 浩輔[1]、堤 治[1] (1. 立命館大学)

日本語
13:40 ~ 13:50
[C443-1pm-05]
新規ラダー型縮環を有する非フラーレンアクセプターの合成と物性
○上田 理紗[1]、三木江 翼[1]、斎藤 慎彦[1]、尾坂 格[1] (1. 広大院先進理工)

日本語
13:50 ~ 14:00
[C443-1pm-06]
ナノシート状セルロース集合体からなる高熱伝導性フィルムの構築
○丸山 寛斗[1]、秦 裕樹[1]、澤田 敏樹[1]、原 光生[2]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工、2. 名大院工)

日本語
14:00 ~ 14:10
[C443-1pm-07]
セロオリゴ糖の中和誘起自己集合化の変調とゲル力学物性の向上
○田代 真優[1]、秦 裕樹[1]、澤田 敏樹[1]、川村 出[2]、芹澤 武[1] (1. 東工大物質理工、2. 横国大院理工)

14:10 ~ 14:20

© 2024 公益社団法人日本化学会

休憩

日本語
14:20 ~ 14:30
[C443-1pm-08]
スクアリリウムアルキルアミド系ゲル化剤の混合による分子性ゲルの物性向上
○大背戸 豊[1] (1. 奈良女子大学研究院工学系)

日本語
14:30 ~ 14:40
[C443-1pm-09]
水分散性WO_3微粒子の合成とヒドロゲルとの混合による電極材料への応用
○新田 千枝[1]、大背戸 豊[2] (1. 奈良女大院生活工学、2. 奈良女大院工)

日本語
14:40 ~ 14:50
[C443-1pm-10]
ゲル-ゲル界面のデザインによるハイブリッドゲルの作製
○唐沢 直弥[1]、佐野 航季[1,2] (1. 信州大、2. JSTさきがけ)

日本語
14:50 ~ 15:00
[C443-1pm-11]
光誘起電子移動を利用したturn-off型蛍光性アミンセンサーの開発と高分子材料への展開
○田尾 和喜[1]、今任 景一[1]、石田 美織[2]、秋山 誠治[2]、大山 陽介[1] (1. 広大院先進理工、2. 三菱ケミカル)

日本語
15:00 ~ 15:10
[C443-1pm-12]
アモルファス分子材料を用いる三重項ー三重項消滅アップコンバージョン発光
苗村 俊吾[1]、松井 諒真[1]、浅沼 宏紀[1]、松本 育[1]、○中野 英之[1] (1. 室蘭工業大学)

日本語
15:10 ~ 15:20
[C443-1pm-13]
2-フェニルキノキサリンを配位子とするイリジウム(III)錯体の近赤外りん光に及ぼすメトキシ置換基の影響
○米田 啓馬[1]、志倉 瑠太[1]、鈴木 直弥[1]、小玉 晋太朗[1]、前田 壮志[1]、八木 繁幸[1]、藤原 秀紀[2]、秋山 誠治[3] (1. 大阪公立大学大学院工学研究科、2. 大阪公立大学大学院理学研究科、3. 三菱ケミカル)

© 2024 公益社団法人日本化学会

ポリエーテルとボロキシンからなる超分子電解質の合成と評価（VI）—ピリジン基を有するポリエーテル誘導体の諸特性評価—

（上智大理工）○郭　蒙恩・竹岡 裕子・陸川 政弘・藤田 正博

Synthesis and Characterization of Supramolecular Electrolytes Composed of Polyether and Boroxine (VI)　-Evaluation of Various Properties of Polyether Derivative with Pyridine Group- (*Department of Materials and Life Sciences*, *Sophia University*) ○Mengen Guo, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Masahiro Yoshizawa-Fujita

Polyethylene oxide (PEO) is an ion-conducting polymer that has both high polarity to dissociate salts and high mobility to transport generated ions. On the other hand, porous covalent organic frameworks (COF) with boroxine as a crosslinking point are known. Boron in boroxine has an empty *p*-orbital, so it is electron-accepting. We have prepared supramolecular electrolytes composed of a PEO derivative with an amino group on the chain end and COFs and investigated their various properties. However, the electrochemical stability of the electrolytes was low due to the reductive degradation of the amino group. In this study, a supramolecular electrolyte (BDP) consisting of a PEO derivative with a pyridine group on the chain end was prepared and complexed with Li salt, and its thermal and electrochemical properties were evaluated.

Keywords : Boroxine; Covalent organic framework; Polyether

ポリエチレンオキシド(PEO)は、塩を解離する高い極性と生成したイオンを運搬できる高い運動性を兼ね備えたイオン伝導性高分子である。一方、ボロキシンを架橋点とする多孔性共有結合性有機構造体(COF)が知られている。ボロキシンのホウ素は空の *p* 軌道を有するため、電子受容性がある。これまで、片末端にアミノ基を有する PEO 誘導体と COF からなる超分子電解質を作製し、諸特性を調査してきた。しかし、アミノ基の還元分解により、電解質の電気化学的安定性は低かった。本研究では、片末端にピリジン基を有する PEO 誘導体と COF からなる超分子電解質 BDP を作製し、Li 塩を複合化し、熱的、電気化学的特性を評価した。

図 1 に COF、PBP、Li 塩の化学構造を示す。COF 中のボロキシン環と PBP の物質量比が 5:1 となるように混合した。各化合物の DSC 測定結果を図 2 に示す。PBP の融点は 34℃であった。BDP では、PBP の融点が消失したものの、測定温度範囲内において明瞭な相転移は観測されなかった。BDP に LiTFSA（EO/Li = 6 : 1）を添加後、T_g が–40℃に観測され、BDP/LiTFSA 複合体がアモルファス化したことがわかった。

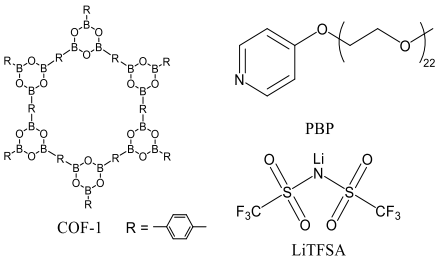


Figure 1. Chemical structure of COF, PBP, and LiTFSA.

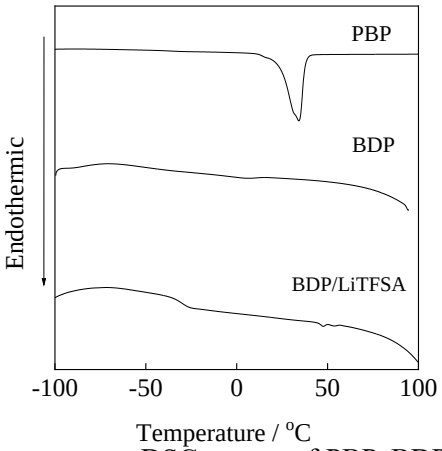


Figure 2. DSC curves of PBP, BDP and BDP/LiTFSA at 2nd cycle.

© The Chemical Society of Japan

ポリチオインドレニン骨格を有するシアニン色素の合成とその光学特性

(岐阜大院自然科技 [1]、岐阜大工 [2]、岐阜大科基セ [3]) ○萩山 悠人 [1]、窪田 裕大 [2]、犬塚 俊康 [3]、船曳 一正 [2]

Synthesis and Optical Properties of Cyanine Dyes Containing Polythioindolenine Skeleton

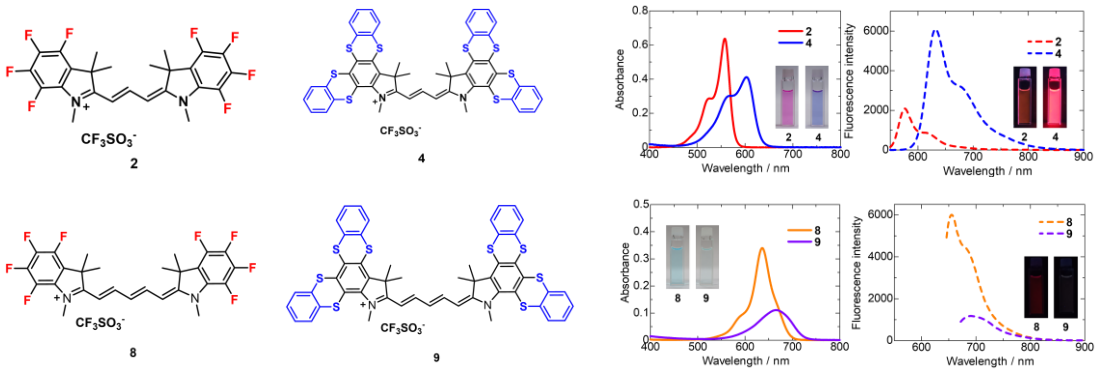
([1]*Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University,* [2]*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University,* [3]*Division of Instrumental Analysis, Life Science Research Center, Gifu University*) ○Yuto Hagiyama [1], Yasuhiro Kubota [2], Toshiyasu Inuzuka [3], Kazumasa Funabiki [2]

Polymethine cyanine dyes are a group of dyes with a structure consisting of two heterocyclic rings containing a nitrogen atom joined by an odd number of methine chains, and the maximum absorption wavelength can be easily changed by changing the number of methine chains. We have synthesized polymethine cyanine dyes with multiple fluorine atoms on the heterocyclic ring and characterized their properties. In this study, we synthesized new polymethine cyanine dyes with multiple sulfur atoms by utilizing the high reactivity of fluorine atoms on the heterocyclic ring and the high nucleophilicity of 1,2-benzenedithiol. UV-Vis and fluorescence spectra of the synthesized dyes in toluene solution were measured and their optical properties were evaluated. The maximum absorption and fluorescence wavelengths were lengthened by changing the fluorine atom to sulfur atom on the heterocyclic ring.

Keywords：Polymethine Cyanine Dyes; Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions; Fluorescence Properties

ポリメチンシアニン色素は窒素原子を含む 2 つの複素環同士を奇数個のメチン鎖で結合した構造をもつ色素群であり、メチン鎖の数を変えることにより最大吸収波長を容易に変化させることができる。我々は、これまでに複素環上に複数のフッ素原子を有するポリメチンシアニン色素を合成し、その特性を評価してきた。本研究では複素環上のフッ素原子の高い反応性と 1,2-ベンゼンジチオールの高い求核性を利用し、複数の硫黄原子を有する新規のポリメチンシアニン色素の合成に成功した。

合成した色素についてトルエン溶液中での UV-Vis 及び蛍光スペクトルを測定し、その光学特性を評価した。複素環上をフッ素原子から硫黄原子に変えることで最大吸収波長および最大蛍光波長が長波長化した。光学特性の詳細も発表予定である。



© The Chemical Society of Japan

自己修復性超分子架橋コーティング膜の防曇特性と光二量化反応による表面硬さ制御

（阪工大院工[1]・阪工大工[2]・阪技術研[3]）◯井田 匠海[1]・村岡 雅弘[2]・靜間 基博[3]・川野 真太郎[3]

Self-Healing and Antifogging Property of Supramolecular Cross-linked Coating and Control of Surface Hardness by Photo-Dimerization Reaction ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*, [2]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, [3]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ◯Takumi Ida,[1] Masahiro Muraoka,[2] Motohiro Shizuma,[3] Shintaro Kawano[3]

Most of self-healing materials based on host-guest supramolecular cross-links have been reported in hydrogel systems including water. Therefore, investigating self-healing behavior in solid coating systems based on host-guest supramolecular cross-links is an attractive challenge. In this work, we designed polymer networks cross-linked through the host-guest complex between photo-functional coumarin-modified guest polymers and cyclodextrin host-modified polymers based on (meth)acrylate backbone in water, and the solid coating was successfully fabricated on the glass slide after the drying process, exhibiting self-healing and antifogging properties. Furthermore, it was found that the surface wettability and hardness can be controlled by chemical cross-linking through a photo-dimerization reaction between excess coumarin moieties in the system.

Keywords : Polymer Coating; Self-hearing; Antifogging; Supramolecular Crosslinks; Photo-dimerization

ホスト-ゲスト超分子架橋に基づいた自己修復材料は、水を含むハイドロゲルでの報告が殆どであり [1, 2]、固体膜 (塗膜) への利用は限定的であった。本研究では、(メタ)アクリレートを主鎖骨格とする光機能性クマリン修飾ゲストポリマー及びシクロデキストリンホスト修飾ポリマーの水中コンプレックス形成 (**Fig. 1A**) と乾燥プロセスにより、ホスト-ゲスト超分子架橋コーティング膜を作製することで、自己修復能 (**Fig. 1B**) および防曇特性の発現に成功した。さらに、系内に過剰に含まれるクマリン同士の光二量化反応を利用した化学架橋により表面ぬれ性や硬さを制御できることが明らかになった。

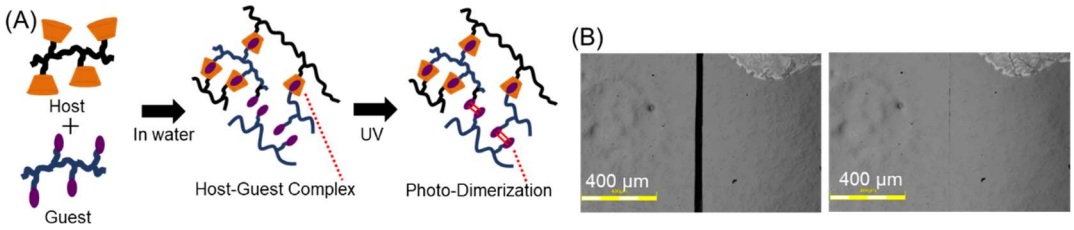


Fig. 1 (A) Schematic representation of host-guest complexed polymer and chemically crosslinked polymer via photo-dimerization. (B) Laser microscopy images of complex polymer before (left) and after (right) healing.

1) G. Sinawang *et al.*, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 4381.; 2) S. Kawano *et al.*, *Polym. Chem.*, **2022**, *13*, 5820.

© The Chemical Society of Japan

分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体の液晶性と発光挙動

（立命館大生命）○大谷 錬三郎・松本 浩輔・堤 治
Liquid Crystal and Luminescence Behavior of Rod-like Gold(I) Complex with Branched Alkyl Side Chains (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Renzaburo Otani, Kohsuke Matsumoto, Osamu Tsutsumi

Luminescent materials with aggregation-induced emission (AIE) properties have garnered significant interest for their potential applications in luminescent technologies. Our focus lies in exploring gold complexes as AIE materials, as they are known to exhibit robust luminescence in aggregated phases, driven by aurophilic interactions between gold atoms. Our recent investigations revealed that the manipulation of the aggregated structure of rod-like gold complexes can be achieved by introducing liquid crystallinity, thereby influencing their luminescence behavior. In this study, we present the synthesis of a novel rod-like gold complex featuring branched alkyl side chains. Our investigation delves into elucidating the liquid crystalline properties of the gold complex and comprehensively characterizing its luminescence behavior. The results obtained contribute to a deeper understanding of the interplay between liquid crystal morphology and luminescence in gold complexes, paving the way for potential advancements in the design and application of AIE materials.

Keywords：Gold Complex, Aurophilic Interaction, Liquid Crystal

凝集状態で発光強度が増強する材料は発光デバイスなどへの応用が期待できる。われわれはこのような材料として金錯体に着目した。金錯体は金原子間に発現する親金相互作用に基づき，凝集状態で高効率な発光を示す。また，その発光挙動は錯体の凝集構造に依存して変化する。これまでにわれわれは，イソシアニドを配位子とする棒状金錯体に液晶性を付与することで凝集構造を変化させ，発光挙動を制御することに成功している[1)]。本研究では，分岐アルキル側鎖を導入した棒状金錯体を新たに合成した（Figure 1）。得られた金錯体における液晶性や発光挙動について検討したので報告する。

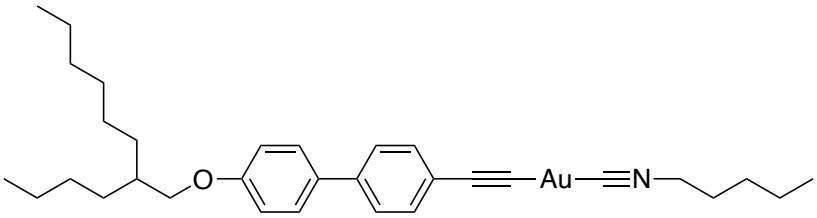


Figure 1. Molecular structure of gold complex used in this study.

1) Fujisawa, K; Tsutsumi, O. *et al*. *J. Mater. Chem. C*. **2014**, *2*, 3549–3555.

© The Chemical Society of Japan

新規ラダー型縮環骨格を有する非フラーレンアクセプターの合成と物性

（広大院先進理工）○上田 理紗・三木江 翼・斎藤 慎彦・尾坂 格

Synthesis and properties of nonfullerene acceptors based on a novel π-extended ladder-type fused ring

(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)
○Risa Ueda, Tsubasa Mikie, Masahiko Saito, Itaru Osaka

Recently, nonfullerene acceptors (NFAs) has been used for high-efficiency organic photovoltaics and photocatalysts. A benchmark NFA, Y6, consists of a ladder-type π-conjugated building unit has twisted structure due to the intramolecular steric hindrance between the alkyl groups (Figure 1a). Herein, we designed and synthesized an NFA, named **RU-4F**, based on a novel planar ladder-type structure in which the steric hindrance can be suppressed (Figure 1b). **RU-4F** showed an absorption onset of 780 nm and 860 nm in solution and film, respectively. Interestingly, the Stokes shift of **RU-4F** was found to be 0.096 eV, which was smaller than that of typical NFAs. This suggests that **RU-4F** has a highly rigid backbone compared to other NFAs.

Keywords : Nonfullerene acceptor; Ladder-type structure; Organic semiconductors; π-Conjugated material; Organic photovoltaics

非フラーレンアクセプター（NFA）と称される高い電子欠損性を有するπ共役系低分子化合物は、高効率な有機薄膜太陽電池や光触媒の材料として用いられる[1,2]。代表的な NFA である Y6 は、ラダー型縮環骨格を母骨格とするが、そのピロール部位に置換したアルキル基同士の立体障害に起因して、構造が歪んでいる（Figure 1a）。そこで本研究では、分子内立体障害の解消による NFA の平面性向上を期待して、sp^3 炭素架橋した新規ラダー型骨格を設計し、それを有する **RU-4F**（Figure 1b）を合成した。UV-vis-NIR 吸収スペクトル測定により、**RU-4F** は溶液では 780 nm、薄膜では 860 nm まで吸収帯を有することが分かった。さらに、吸収・発光スペクトルからストークスシフトを算出したところ、**RU-4F** は 0.096 eV と一般的な NFA よりも小さな値を示し、高い剛直性を有することが示唆された。

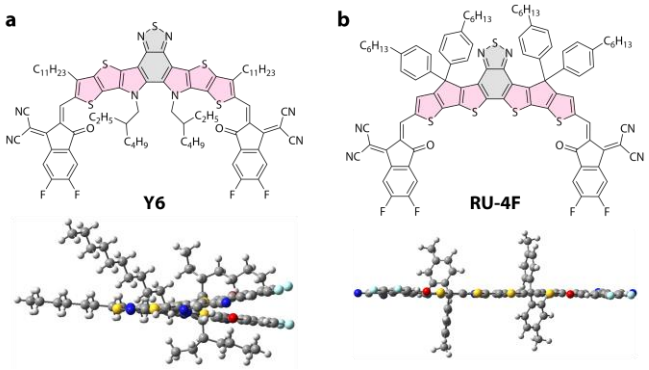


Figure 1. Chemical structure and optimized geometry of (a) Y6 and (b) **RU-4F**.

[1] J. Yuan *et al*. *Joule*. **2019**, *3*, 114. [2] Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12747.

© The Chemical Society of Japan

ナノシート状セルロース集合体からなる高熱伝導性フィルムの構築

（東工大物質理工[1]・名大院工[2]）○丸山 寛斗[1]・秦 裕樹[1]・澤田 敏樹[1]・原 光生[2]・芹澤 武[1]

Construction of Thermal Conductive Film Composed of Nanosheet-Shaped Cellulose Assemblies ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Hiroto MARUYAMA,[1] Yuuki HATA,[1] Toshiki SAWADA,[1] Mitsuo HARA,[2] Takeshi SERIZAWA[1]

Polymers are flexible and thus useful as thermal interface materials to prevent heat accumulation in devices; however, their thermal conductivities are generally low. In this study, we prepared film from nanosheet-shaped crystals of cellulose oligomers (Figure 1) and measured its thermal diffusivity to evaluate their usefulness as thermally conductive materials. Aqueous dispersions of the cellulose oligomer nanosheets were dried on substrates to prepare film. The thermal diffusivity of the film in the thickness direction was found to be approximately three orders of magnitude higher than that of common polymers and comparable to that of metals. This result indicates that film of cellulose oligomers has the potential as thermally conductive materials. Furthermore, analyses suggested that intermolecular interactions such as hydrogen bonding were responsible for the heat transport. This is in contrast to the conventional strategy based on heat transport along covalent bonds in polymeric materials.

Keywords : Cellulose, Enzymatic Synthesis, Thermal Diffusivity, Film

デバイス内での熱の蓄積を回避するための熱界面材料として、柔軟性に優れる高分子が有用であるが、その熱伝導性は一般に低い点が課題となっている。本研究では、セルロースオリゴマーのナノシート状結晶（Figure 1）を素材としてフィルムを調製し、その熱拡散率を測定することで熱伝導性素材としての有用性を評価した。

ナノシートの水分散液を基板上で乾燥させることでフィルムを調製した。フィルムの厚さ方向の熱拡散率を測定した結果、一般的な高分子よりも 3 オーダー近く高く、金属に匹敵するほどの値であることがわかり、セルロースオリゴマーナノシートが熱伝導性材料として高い潜在性をもつことが示された。さらに種々解析の結果、水素結合をはじめとする分子間相互作用が熱輸送を担っていることが示唆された。これは高分子材料における共有結合に沿った熱輸送を基盤とする従来の高熱伝導化戦略と対照的である。

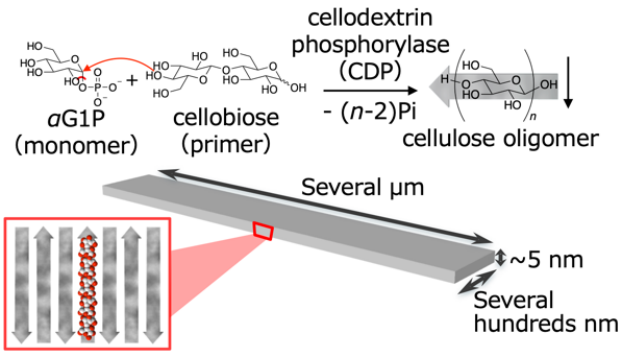


Figure 1. Nanosheet-shaped crystals of cellulose oligomers.

© The Chemical Society of Japan

セロオリゴ糖の中和誘起自己集合化の変調とゲル力学物性の向上

（東工大物質理工[1]・横国大院理工[2]）○田代 真優[1]・秦 裕樹[1]・澤田 敏樹[1]・川村 出[2]・芹澤 武[1]

Modulating Neutralization-Induced Self-Assembly of Cello-oligosaccharides to Form Gels with Improved Mechanical properties ([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University*) ○Mahiro Tashiro,[1] Yuuki Hata,[1] Toshiki Sawada,[1] Izuru Kawamura,[2] Takeshi Serizawa[1]

Cello-oligosaccharides are an attractive biomolecule that forms assemblies with high stability and robustness. Nevertheless, it is difficult to construct a fine structure of cello-oligosaccharide assemblies because of their tendency to irregularly aggregate. We previously reported the neutralization-induced self-assembly, where the oligosaccharides are dissolved in alkaline solution and then started to self-assemble upon the addition of acids. As a result, the solutions are typically transformed into gels with relatively low stiffness. In this study, we demonstrated that water-miscible organic solvents, dimethyl sulfoxide, dimethyl formamide, and isopropyl alcohol modulated the self-assembly of cello-oligosaccharides to form gels with stiffnesses approximately 10 times higher than that of the gel formed without organic solvents (Fig. 1). Analyses suggested that gels formed with organic solvents had relatively homogeneous structure at the micrometer or larger scale.

Keywords：　Cellulose; Self-Assembly; Gels; Organic Solvents; Nanostructure

セロオリゴ糖は物理化学的な安定性に優れる集合体を形成する、魅力的な生体分子素材であるが、不規則に凝集しやすく、集合構造を自在に制御することが困難である。我々はこれまで、セロオリゴ糖の自己集合化の制御に関する研究を展開しており [1)]、集合化プロセスの一つとして、中和によって誘起される自己集合化（中和誘起自己集合化）を報告した [2)]。この手法では、セロオリゴ糖をアルカリ溶液に溶解し、それを酸によって中和することでセロオリゴ糖の集合化を誘起する。結果として、通常は力学的に弱いゲルが得られる。

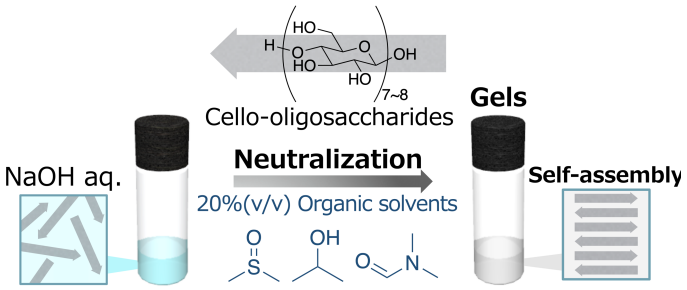


Figure 1. Schematic illustration of the neutralization-induced self-assembly of cello-oligosaccharides in the presence of water-miscible organic solvents.

本研究では、中和誘起自己集合化の際に、水混和性の有機溶媒であるジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールを加えることで、形成するゲルの剛性が 10 倍程度向上することを見出した（Fig. 1）。解析の結果、有機溶媒添加により、マイクロメートルあるいはそれ以上のスケールにおけるゲルの均一性が向上していることがわかった。

1)　Y. Hata, T. Serizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2279.
2)　T. Serizawa, T. Maeda, T. Sawada, *ACS Macro Lett*. **2020**, *9*, 301.

© The Chemical Society of Japan

スクアリリウムアルキルアミド系ゲル化剤の混合による分子性ゲルの物性向上

（奈良女大院工）○大背戸豊
Improvement of gel properties of molecular gels by mixing squarylium alkylamide gelators (*Faculty of Engineering, Nara Women's University*) ○Yutaka Ohsedo

In creating new molecular gel materials, the author found that squarylium alkylamides function as new low-molecule gelators and that the gel properties of the resulting molecular gels, such as gel-forming ability and mechanical properties, especially in thixotropic properties, are improved by mixing squarylium alkylamide homologs with different alkyl chain lengths compared to single gel systems.
Keywords : Low-molecular-weight gelators; Molecular gels; Gel materials; Thixotropic properties; Squarylium alkylamides

分子性ゲルは、低分子ゲル化剤由来の自己組織化ファイバーが形成する網目構造と溶媒により生成するゲル状態であり、新たなソフトマテリアルとして興味が持たれている [1]。これまで講演者は、分子性ゲルの機能向上法として、異なる鎖長のアルキル基を有する水素結合性の低分子化合物同族体の混合に関する研究を行ってきた [2]。本研究では、新しい分子性ゲル材料を創製することを目的として、アルキル鎖長の異なるスクアリリウムアルキルアミド（Scheme 1）[3]の混合系オルガノゲルにおけるゲル化挙動および得られた分子性ゲルの力学物性、特にチキソトロピー性（シェア速度に依存する可逆的な展延性）の挙動を評価した。

得られた混合系オルガノゲルの評価の結果、ゲル形成能や力学物性などのゲル物性、特にゾル状態からゲル状態への形状回復に重要であるチキソトロピー性が、アルキル鎖長の異なるスクアリリウムアルキルアミド同族体を混合することにより、単独系ゲルと比較して改善することを見出した。本研究により、異なるアルキル鎖長と水素結合部位を有する低分子ゲル化剤の同族体を適切に混合することによる分子性ゲルの機能向上法が、スクアリリウムアルキルアミドにおいても有効であること分かった。

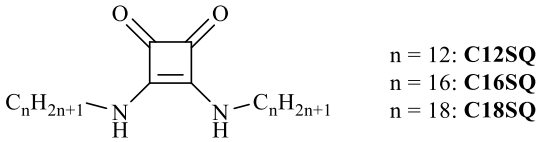


Figure 1 Chemical structures of squarylium alkylamides.

1) Recent reviews for molecular gels; (a) P. R. A. Chivers, D. K. Smith, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 463; (b) S. Panja, D. J. Adams, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 5165.
2) (a) Y. Ohsedo, H. Watanabe, M. Oono, A. Tanaka, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 363; (b) Y. Ohsedo, *Gels*, **2023**, *9*, 717.
3) Y. Ohsedo, M. Miyamoto, A. Tanaka, H. Watanabe, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 2874.

© The Chemical Society of Japan

水分散性 WO_3 微粒子の合成とヒドロゲルとの混合による電極材料への応用

（奈良女大院生活工学[1]・奈良女大院工[2]）○新田 千枝[1]・大背戸 豊[2]

Synthesis of water-dispersible WO_3 microparticles and their application to spreadable electrode materials by mixing with hydrogel ([1]*Graduate School of Human Centered Engineering, Nara Women's University*, [2]*Faculty of Engineering, Nara Women's University*) ○Chie Nitta[1], Yutaka Ohsedo[2]

We aimed to create a novel hydrogel material by mixing a polymer hydrogelator, NaPPDT, with thixotropic properties (the ability to transition from a gel state to a sol state under external force and recover to a gel state) and an electrically active semiconductor material, newly synthesized tungsten oxide (WO_3) microparticles with water dispersibility. The composite hydrogel maintained the thixotropic properties of NaPPDT while incorporating the electrochemical properties derived from WO_3 and has shown a potential candidate as a new spreadable electrode material.

Keywords : Tungsten Oxide; Composite hydrogels; Thixotropic properties; Semiconductor microparticles; Molecular gels

ヒドロゲルはひも状分子により形成された網目構造中に水を含む材料であり、ソフトエレクトロニクス分野への応用が期待されている。これまでに化学架橋高分子ゲルや加熱溶解後の物理架橋により得られる高分子ゲルにおいて、フレキシブルエレクトロニクス用電極材料の基材となる可能性が見いだされてきたが、既存の簡便な塗布プロセスによって、その応用を示したものは少ない。本研究では、室温で塗り広げ電極材料として使用できるゲル材料の創製を目指し、チキソトロピー性（ゲル状物質への外力印加に伴うゾル状態への変化後にゲル状態へ再回復する性質）を有する高分子ヒドロゲル化剤である poly(3-sodium sulfo-*p*-phenylene-terephthalamide) (NaPPDT)[1)]と、既報水熱法[2)]の改良により得られた水分散性に優れる酸化タングステン(WO_3)微粒子粉末を混合することにより複合ヒドロゲル材料を検討してきた。今回は、WO_3 の混合濃度を高めた複合ヒドロゲルにおいて、NaPPDT 由来のチキソトロピー性（Fig.1）および WO_3 由来の電気化学的性質が得られたことから、本複合ヒドロゲルが塗り広げて使用できる電極材料となる可能性が示されたのでこれを報告する。

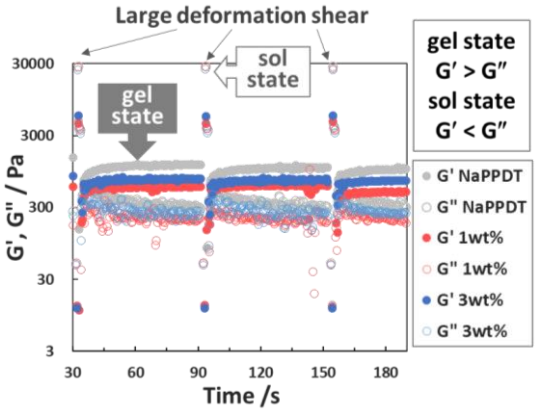


Fig. 1 Rheometric results of NaPPDT gel and composite gels: periodic step-shear test.

1) (a) Y. Ohsedo et al., *RSC Advances*, **2015**, *5*, 82772; (b) Y. Ohsedo et al., *Royal Society Open Science*, **2017**, *4*, 171117; (c) Y. Ohsedo, M. Sasaki., *New Journal of Chemistry*, **2023**, 47, 17817.
2) Z. Sun et al., *Nature Communications*, **2014**, *5*, 3813.

© The Chemical Society of Japan

ゲル-ゲル界面のデザインによるハイブリッドゲルの作製

(信州大繊維[1]・JST さきがけ[2])
○唐沢 直弥[1]・佐野 航季[1,2]

Development of a hybrid gel by designing its gel-gel interface

([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*JST PRESTO*)
○Naoya Karasawa,[1] Koki Sano[1,2]

Gels are soft materials consisting of three-dimensional polymer networks swollen by a solvent, exhibiting unique properties due to their intermediate state between solid and liquid. To enhance their functionality, it is a powerful strategy to attach multiple functional gels, such as hydrogels, organogels, and ionogels. However, it remains a challenge to establish a general method to achieve strong adhesion at the interface between different types of gels. In this work, we aimed to develop a hybrid gel with strong adhesion of various kinds of gels by designing the gel-gel interfaces.

Keywords : Hybrid gel, Hydrogel, Gel-gel interface, Adhesion

ゲルは三次元的なポリマーネットワークが溶媒によって膨潤したソフトマテリアルであり、固体と液体の中間のようなユニークな性質を示すことから、様々な分野において注目されている[1]。ゲルが内包する溶媒の種類に応じて分類することができ、溶媒が水の場合はハイドロゲル、有機溶媒の場合はオルガノゲル、イオン液体の場合はイオノゲルのように呼ばれる。それぞれのゲルが異なる機能を有することから、これらのゲルを接着したハイブリッドゲルを作製することで機能の向上が期待される。しかしながら、非相溶性の溶媒を内包する異種ゲルを強固に接着させて一体化することは一般に困難である。そこで我々は、接着プロセスにおけるゲル-ゲル界面の形成プロセスを精査することで、様々な種類のゲルを強固に接着するための一般的手法の確立および異種ゲルを接着したハイブリッドゲルの作製を目指した。

本研究では、フリーラジカル重合によって二段階のゲル化を行うことでハイブリッドゲルの作製を行った。ここで、ゲル化に利用するモノマーの種類およびゲル同士の接着プロセスを制御したところ、通常は接着しない異種ゲルの界面を強固に接着させ、ハイブリッドゲルを作製できることを見出した。例えば、本手法を利用することで、ハイドロゲル・オルガノゲル・イオノゲルを任意に組み合わせたハイブリッドゲルを作製することができる。本手法は、任意の異種ゲルを強固に接着するための一般的手法だと考えられ、従来行われてきたハイブリッド化の手法を簡略化するだけでなく、ハイブリッド材料の設計戦略を拡大することが期待される。本発表では、得られたゲルの構造や物性についての詳細も議論する予定である。

[1] K. Sano *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2532–2543 (2018).

© The Chemical Society of Japan

光誘起電子移動を利用した turn-off 型蛍光性アミンセンサーの開発と高分子材料への展開

(広大院先進理工[1]・三菱ケミカル[2]) ○田尾 和喜[1]・今任 景一[1]・石田 美織[2]・秋山 誠治[2]・大山 陽介[1]

Development of turn-off type fluorescent sensor for amines based on photo-induced electron transfer (PET) and preparate of sensor-modified polymer film ([1]*Grad School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*Mitsubishi Chemical Corporation*)○Kazuki Tao,[1] Keiichi Imato,[1] Mio Ishida,[2] Seiji Akiyama,[2] Yousuke Ooyama[1]

The detection of amines is crucial for monitoring environmental pollution, ensuring food quality, and preventing health hazards. Various methods have been developed for the detection of amines. While these methods has advantages of a wide measurement range and high precision, it has disadvantages of time-consuming and labor-intensive measurement and of not being materializable. Hence, we have designed and developed high sensitive and quick response fluorescent sensors for visualization, detection, and quantification of trace amount of amines. Actually, the **TF-2** solution caused the decrease in the fluorescence intensity upon the addition of amines. In this presentation, we discusses the amine sensing mechanism of **TF-2** and report the preparation of **TF-2**-modified polymer film for detection of amine vapor.

Keywords : Photo-induced electron transfer (PET); Fluorescent sensor; Amine; Fluorescence quenching; polymer film

アミン類は、腐敗した高たんぱく食品や、産業排水に含まれている。また、摂取や吸引、皮膚吸収により容易に体内に入り込み、様々な健康被害を引き起こすため、アミン類の検出は、食品の品質管理や環境汚染の監視、健康被害の防止の観点で重要である。これまでのアミン検出法として分光法やクロマトグラフィー法、電気化学法などの方法が開発されている。これらは高感度であるものの、バッチ方式であることやアミンの可視化ができない。一方で、有機材料を用いた蛍光性センサーは、高感度であることに加え、リアルタイム測定や可視化が可能となる。これまでに様々な有機蛍光アミンセンサーが開発されているが、それらは感度が低いという課題があったため、アミンを高感度かつ可視化する簡便な蛍光プローブの開発が求められている。

本研究では、PET を利用した蛍光消光型のアミンセンサー**TF-2** を創製した（Fig. 1）。実際に、**TF-2** 溶液にアミンを添加すると蛍光強度が減少した（Fig. 2）。本発表では、**TF-2** のアミン検出メカニズムを考察するとともに、ポリマーに **TF-2** を固定化したフィルム材料を作製し、アミン蒸気に対する光学センシング特性を評価した結果について報告する。

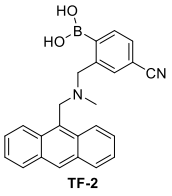


Fig. 1 Chemical structure of **TF-2**

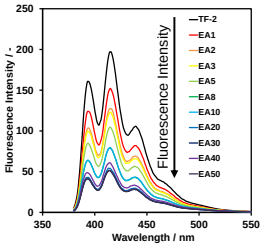


Fig. 2 Fluorescence spectra (λ_{ex} = 366 nm) of **TF-2** in acetonitrile/H_2O = 1/1 (v/v) containing ethyl amine (0-50 eq)

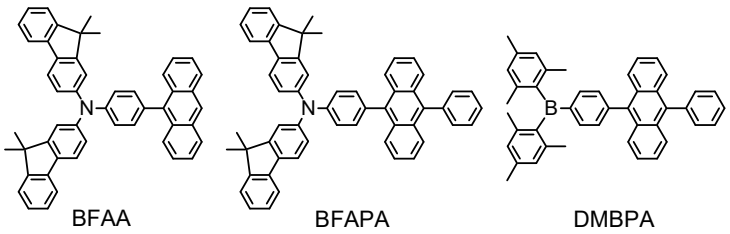
© The Chemical Society of Japan

アモルファス分子材料を用いる三重項ー三重項消滅アップコンバージョン発光

（室蘭工大）苗村 俊吾・松井 諒真・浅沼 宏紀・松本 育・○中野 英之
Triplet–Triplet Annihilation Upconversion Emission Using Amorphous Molecular Materials (*Muroran Institute of Technology*) Shungo Naemura, Ryoma Matsui, Hiroki Asanuma, Ikumi Matsumoto, ○Hideyuki Nakano

We have been studying the creation of photo- and electro-functional amorphous molecular materials. In the present study, we have designed and synthesized novel amorphous molecular materials containing diphenylanthracene moieties and investigated triplet–triplet annihilation upconversion using these materials as triplet-energy acceptors.
Keywords : Amorphous Molecular Material; Diphenylanthracene; Triplet–triplet Annihilation Upconversion; Triplet-energy Acceptor

われわれは、低分子系有機化合物でありながら室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成する光・電子機能性アモルファス分子材料の創製研究の一端を担ってきた。アモルファス分子材料は、薄膜状態で発光機能や電荷輸送機能などの光・電子機能を示すだけでなく、他の機能材料のマトリックスとしても機能することから、三重項ー三重項消滅アップコンバージョン（TTA-UC）発光用材料として有望である。本研究では、アモルファス分子材料を用いる TTA-UC システムの開拓を目指して、新規アモルファス分子材料 BFAA、BFAPA および DMBPA を設計・合成し、それらをアクセプターに用いた TTA-UC を検討した。



ドナーとして platinum(II) octaethylporphyrin (PtOEP)、アクセプターとして BFAA、BFAPA あるいは DMBPA を含む脱気したトルエン溶液に 532 nm 光を照射すると、650 nm 付近の PtOEP に由来する燐光に加えて、445～470 nm 付近に TTA-UC に基づくアクセプターの蛍光がみとめられ (Fig. 1)、創製したアモルファス分子材料が PtOEP と組み合わせる TTA-UC 用アクセプターとして機能することが明らかとなった。さらに、PtOEP を含む BFAPA の THF 溶液からのキャスト膜や、PtOEP を含む DMBPA の摩砕膜に 532 nm のレーザー光を照射した場合にも、TTA-UC に基づく BFAPA および DMBPA の蛍光がみとめられた。

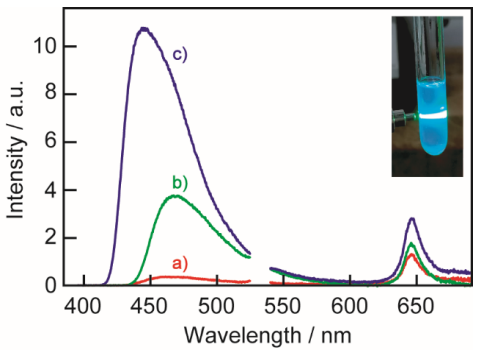


Fig. 1. Emission spectra of (a) BFAA–PtOEP, (b) BFAPA–PtOEP, and (c) DMBPA–PtOEP in toluene. λ_{ex}: 532 nm.

© The Chemical Society of Japan

2-フェニルキノキサリンを配位子とするイリジウム(III)錯体の近赤外りん光に及ぼすメトキシ置換基の影響

(阪公大院工[1]・阪公大院理[2]・三菱ケミカル[3]) ○米田 啓馬[1]・志倉 瑠太[1]・鈴木 直弥[1]・小玉 晋太朗[1]・前田 壮志[1]・八木 繁幸[1]・藤原 秀紀[2]・秋山 誠治[3]

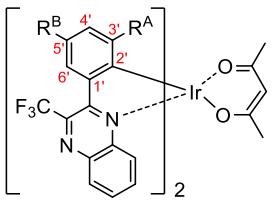
Impacts of Methoxy Substituents on Luminescence Properties of Near Infrared Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing 2-Phenylquinoxaline-Based Cyclometalated Ligands

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [3]*Mitsubishi Chemical Corporation*) ○ Keima Yoneda,[1] Ryuta Shikura,[1] Naoya Suzuki,[1] Shintaro Kodama,[1] Takeshi Maeda,[1] Shigeyuki Yagi,[1] Hideki Fujiwara,[2] Seiji Akiyama[3]

Near infrared (NIR) light has unique features such as invisibility to the naked eye and penetration through biological tissues, and thus, NIR light-emitting devices are expected as light sources for security and medical applications. An organic light-emitting diode (OLED) is a good candidate for such purposes, and phosphorescent materials are more suitable emitters than traditional fluorescent ones in terms of exciton generation efficiency. However, there are not so many reports on highly efficient NIR phosphorescent materials. Recently, we developed bis-cyclometalated iridium(III) complexes based on a 2-phenylquinoxaline cyclometalated ligand, which exhibit room temperature NIR phosphorescence. We also reported the impact of methyl group(s) introduced to the phenyl ring of the ligand on the luminescence properties (*e.g.*, **3,5-Me** in Fig. 1). In this study, we discuss the luminescence properties of the methoxy analogues (*e.g.*, **3,5-OMe** in Fig. 1), especially focusing on the red shift of the emission maximum (λ_{PL}). Interestingly, **3,5-OMe** exhibits NIR emission over 800 nm (λ_{PL} = 888 nm), showing a more than 100 nm red shift in comparison with the methyl analogue **3,5-Me** (λ_{PL} = 771 nm).

Keywords : Iridium Complex; Quinoxaline; Near Infrared Photoluminescence; Phosphorescence; Organic Light Emitting Diode

近赤外（NIR）光は不可視性や生体透過性という特異な性質をもち、セキュリティ技術分野や医科学分野での応用が期待されている。その NIR 光源として、有機 EL 素子が注目されており、励起子生成効率に優れるりん光材料の開発が進められているが、NIR 領域に発光極大（λ_{PL}）を有する強発光性りん光材料の報告例は少ない。我々はこれまでに、2-フェニルキノキサリン系シクロメタル化配位子を用いて、NIR 領域に室温りん光を示すビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を創出した[1]。また、当該配位子のフェニル基上に導入したメチル基が発光特性に及ぼす影響を明らかにした[2]。本研究では、導入する置換基をメトキシ基に変更し、発光波長のさらなる長波長化について検討した。メチル基の導入により NIR 発光を実現した **3,5-Me**（Fig. 1、λ_{PL} = 771 nm）に対して、メトキシ基を導入した **3,5-OMe**（Fig. 1、λ_{PL} = 888 nm）ではさらに大きくλ_{PL} が赤色シフトすることが確認された。発表では、メトキシ基の導入位置が発光特性に及ぼす効果について詳細に議論する。



R^A, R^B = OMe : **3,5-OMe**
R^A, R^B = Me : **3,5-Me**

Fig. 1. Structures of **3,5-OMe** and **3,5-Me**.

1) 志倉, 八木, 秋山ら, 日本化学会第 102 春季年会, 2022, C205-2am-05.
2) 米田, 八木, 秋山ら, 日本化学会第 103 春季年会, 2023, K206-1pm-06.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 20. 材料化学—基礎と応用：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 C442(4号館 [4階] 442)

[C442-1vn] 20. 材料化学—基礎と応用

座長：阿部 二朗、小林 洋一

日本語
15:55 ~ 16:05
[C442-1vn-01]
高効率な可視光閉環反応を示す色素連結型ジアリールエテンの開発
垂野 航也[1]、碇子 壱成[1]、金 善南[1]、○深港 豪[1] (1. 熊本大学)

日本語
16:05 ~ 16:15
[C442-1vn-02]
有機溶媒中で機能する蛍光性ジアリールエテンナノ粒子の蛍光スイッチング
○濵田 有紗[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大院自然)

日本語
16:15 ~ 16:25
[C442-1vn-03]
セレノフェンを導入した色素連結型ジアリールエテンの可視光閉環反応
○渡邉 義之[1]、垂野 航也[1]、碇子 壱成[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大院自然)

日本語
16:25 ~ 16:35
[C442-1vn-04]
色素連結ジアリールエテンの可視光閉環反応の長波長化
○鶴田 華奈[1]、碇子 壱成[1]、垂野 航也[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大工)

日本語
16:35 ~ 16:45
[C442-1vn-05]
反応点に電子求引基を持つジアリールエテンのフォトクロミズム
○髙橋 琴実[1]、浜田 京介[1]、金 善南[1]、深港 豪[1] (1. 熊大工)

英語
16:45 ~ 16:55
[C442-1vn-06]
ジアリールエテン誘導体を表面配位子として有する$CsPbI_3$量子ドットの合成および発光スイッチング
○Ashkan Mokhtar[1]、明石 優志[1]、末成 裕貴[1]、須ヶ牟田 愛深[1]、金 善南[1]、小澄 大輔[1]、木田 徹也[1]、深港 豪[1] (1. 熊本大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[C442-1vn-07]
ビナフチル架橋型イミダゾール二量体の逆フォトクロミック特性の溶媒依存性
○小高 慧人[1]、阿部 二朗[1] (1. 青山学院大理工)

© 2024 公益社団法人日本化学会

高効率な可視光閉環反応を示す色素連結型ジアリールエテンの開発

（熊大院工）垂野 航也・碇子 壱成・金 善南・○深港 豪

Design and synthesis of fluorescent dye-linked diarylethene derivatives that show an efficient visible light-induced cyclization reaction (*Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Kumamoto University*) Koya Taruno, Issei Ikariko, Sunnam Kim, ○Tsuyoshi Fukaminato

Recently, UV-free fluorescence photoswitchable molecules have attracted considerable attention due to their potential use in biological applications. In a series of our studies, we have developed diarylethene (DAE) derivatives having perylenebisimide (PBI) fluorophores and we found some dyads showed reversible cyclization and cycloreversion reactions upon alternate irradiation with green- and red-light. However, the quantum yield of cyclization reaction under irradiation with green light is quite low (~10^{-4}) in typical organic solvents. In this study, we tried to improve the photoreactivity by introducing bromine atoms in a molecule and PBI fluorophore is linked to DAE unit via a ketone group. As the results, the quantum yield of the cyclization reaction dramatically enhanced in almost all organic solvents.
Keywords : Photochromism; Diarylethene; Visible light-reactivity; Fluorophores

近年、生体イメージングや超解像イメージングなどへの応用の観点から、可視光や近赤外光のみで可逆的に異性化を示す蛍光性フォトクロミック分子の開発が求められている。我々は、ペリレンビスイミド (PBI)色素を連結したジアリールエテン(DAE)誘導体(dyad **1**) (Fig. 1)に波長 500～550 nm の可視光を照射すると、その光を吸収しない DAE ユニットが光閉環反応を示すという可視光応答性を見出している [1–3]。しかしながら、可視光照射による閉環反応の量子収率は~10^{-4} 程度であり、紫外光照射下における量子収率（~10^{-1}）と比較すると十分とは言い難い。本研究ではその反応性を向上させるために、分子内に臭素原子を導入し、さらに DAE と色素をケトン基で連結させた dyad **2** (Fig. 1)を設計・合成し、その光反応性について検討を行った。その結果、dyad **2** の可視光照射に伴う閉環反応量子収率は dyad **1** と比べて 100 倍以上高いことが認められた。さらに、アセトニトリルなどの高極性溶媒を含むほとんどの溶媒中において高い光反応性を示すことが認められた。当日はその詳細について発表する。

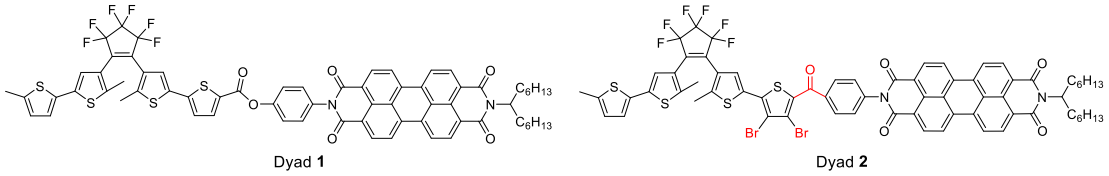


Fig. 1. Molecular structures of diarylethene-perylenebisimide dyads **1** and **2**.

1) I. Ikariko et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 7429−7436. (*Cover*)

2) I. Ikariko et al., *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 1091−1095. (*Editor's Choice & Front Cover*)

3) K. Taruno et al., *J. Phys. Chem. B* in press. (*Cover*)

© The Chemical Society of Japan

有機溶媒中で機能する蛍光性ジアリールエテンナノ粒子の蛍光スイッチング

（熊大院自然）○濵田 有紗・金 善南・深港 豪
Fluorescence photoswitching of fluorescent photochromic nanoparticles that work in organic solvents (*Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Graduate School of Science & Technology, Kumamoto University*) ○Arisa Hamada, Sunnam Kim, Tsuyoshi Fukaminato

Fluorescent photochromic molecules are one of the most attractive materials for several applications, such as optical memory, displays, and molecular probes for imaging technologies. Recently, we successfully prepared fluorescent photoswitchable diarylethene (DAE) nanoparticles with a conventional reprecipitation method in aqueous solution. Such NPs exhibited an efficient fluorescence photoswitching behavior, in which only a few % of photogenerated closed-ring isomer (quencher) is enough to quench the fluorescence completely. In this study, we tried to prepare water-soluble fluorescent DAE molecules (**WS-Dyads**), which form stable nanoparticles and show the efficient fluorescence photoswitching property in organic solvents. We studied the fluorescence photoswitching properties of the dyads in an aqueous solution as well as the NP state in organic solvents.
Keywords : Photochromism; Diarylethene; Nanoparticles; Fluorescence photoswitching

我々は最近、再沈殿法により水溶液中において作製した蛍光性ジアリールエテンナノ粒子が、高効率な非線形蛍光スイッチング挙動を示すことを見出している[1)]。一方で、水は電子デバイスやコーティングなど、用途によっては使用が難しい溶媒であることから、高効率な蛍光スイッチング特性を保ったまま有機溶媒中で使用できるフォトクロミックナノ粒子の開発も同時に重要となっている。

その背景に鑑みて本研究では、水溶性の色素連結型蛍光性ジアリールエテンを合成し、それらを有機溶媒中でナノ粒子化させることで、有機溶媒中において高効率な蛍光スイッチングを示すジアリールエテンナノ粒子を開発することを目的とした。この目的のために、赤・緑・青の蛍光を示す水溶性のジアリールエテン(**WS-Dyads**)をそれぞれ合成し、有機溶媒中においてナノ粒子の作製を試みた。当日は、それらの分子の水溶液中およびナノ粒子状態における蛍光スイッチング挙動について報告する。

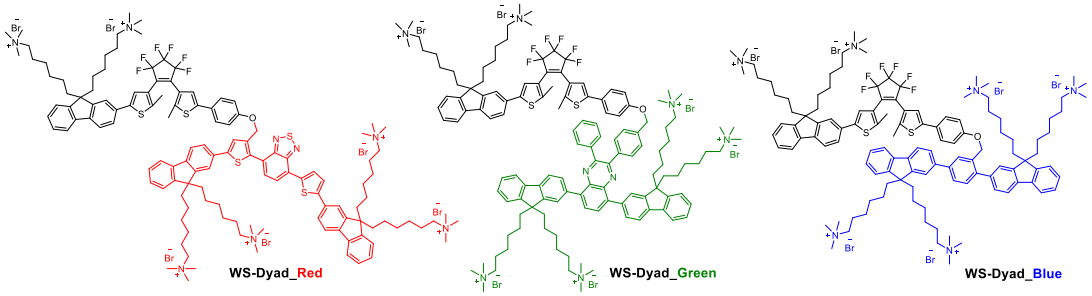


Fig. 1 Molecular structures of **WS-Dyads**.

1) J. Su et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3662-3666 (*Hot paper & inside cover*).

© The Chemical Society of Japan

セレノフェンを導入した色素連結型ジアリールエテンの可視光閉環反応

（熊大院自然）○渡邉 義之・垂野 航也・碇子 壱成・金 善南・深港 豪

Visible light-induced cyclization reaction of a fluorescent dye-linked diarylethene having a selenophene group.

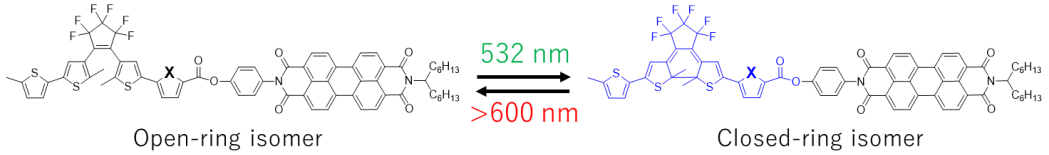
(*Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Graduate School of Science & Technology, Kumamoto University*) ○Yoshiyuki Watanabe, Koya Taruno, Issei Ikariko, Sunnam Kim, Tsuyoshi Fukaminato

In a series of our studies, we have developed fluorescent diarylethene (DAE) derivatives having a fluorescent perylenebisimide (PBI) fluorophore and we found some DAE-PBI dyads showed an unexpected visible light-induced cyclization reaction. From previous works, it was suggested that the intersystem crossing (ISC) from the excited singlet state of PBI unit to the triplet state of DAE unit was attributed to the visible light-induced cyclization rection. It is well known that such ISC process is often affected by the presence of heavy atoms. In this study, to investigate the heavy atom effect for the visible light-induced cyclization reaction, we designed and synthesized a novel DAE-PBI dyad having a selenophene-ring as non-halogen heavy atom group and evaluated the visible light reactivity.

Keywords : Photochromism; Diarylethene; Visible-light reactivity; Triplet; Heavy atom effect

我々は、ペリレンビスイミド(PBI)を連結したジアリールエテン(DAE)誘導体の中に、PBI のみが吸収する可視光を照射すると、その光を吸収しない DAE が光閉環反応を示すという特異な光反応を示す分子(dyad **1**) (Fig. 1)が存在することを見出している [1)]。これまでの研究から、この特異な可視光閉環反応には可視光照射により生成する PBI の励起一重項から DAE の三重項への項間交差が寄与していることが示唆されている。

このような励起一重項から三重項への遷移は、系中に重原子が存在することでその遷移確率が増大することが知られており、これまでの研究においてハロゲン系の重原子を含む溶媒中、もしくは分子内にハロゲンを導入することで、その光反応の効率が増大することを見出している [2)]。本研究では、非ハロゲン系の重原子としてセレンを含有したセレノフェン環を有する dyad **2** (Fig. 1)を設計・合成し、その可視光に対する光反応性を評価した。当日はその詳細について発表する。



Dyad **1** : X = S　Dyad **2** : X = **Se**

Fig. 1. Molecular structures of diarylethene-perylenebisimide dyads **1** and **2**.

1) I. Ikariko et al., *J. Phys. Chem. Lett.,* **2022**, *13*, 7429−7436. (*Cover*)
2) K. Taruno et al., *J. Phys. Chem. B, in press*. (*Cover*)

© The Chemical Society of Japan

色素連結ジアリールエテンの可視光閉環反応の長波長化

（熊大工）○鶴田 華奈・碇子 壱成・垂野 航也・金 善南・深港 豪
Red-shifting of visible light-induced cyclization reaction in diarylethene-fluorophore dyads (*Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Kumamoto University*) ○Kana Tsuruta, Issei Ikariko, Koya Taruno, Sunnam Kim, Tsuyoshi Fukaminato

Recently, UV-free fluorescence photoswitchable molecules have attracted considerable attention due to their potential use in biological applications. In a series of our study, we have developed diarylethene (DAE) derivatives having perylenebisimide (PBI) fluorophores and we found some dyads showed reversible cyclization and cycloreversion reactions upon alternate irradiation with green- and red-light. For future biological applications, the photocyclization reactivity with longer wavelength of light such as near-infrared light is indispensable. In this study, we tried to design and synthesize diarylethene derivatives linked with a PBI fluorophore having absorption bands in further longer wavelength region and evaluated their photoreactivity in several conditions. As a result, it was revealed that the derivative linked with a PBI fluorophore at the side position exhibited the photocyclization upon irradiation with 600 nm light. On the other hand, the derivative having a PBI fluorophore at the reactive carbon atom exhibited no visible light-induced cyclization reaction.
Keywords : Photochromism; Diarylethene; Visible light-reactivity; Fluorophores

近年、生体イメージングや超解像イメージングなどへの応用の観点から、可視光や近赤外光のみで可逆的に異性化を示す蛍光性フォトクロミック分子の開発が求められている。我々は、ペリレンビスイミド (PBI)を連結したジアリールエテン(DAE)誘導体に波長 500～550 nm の可視光を照射すると、その光を吸収しない DAE が光閉環反応を示すという特異な光反応を見出している [1]。この分子の光反応は緑色と赤色の可視光のみで可逆的に制御できるものの、生化学分野への応用のためには、さらに長波長側の可視光もしくは近赤外光で閉環反応を誘起できることが望まれる。本研究では、閉環反応のさらなる長波長化の実現を目指し、より長波長側に吸収バンドをもつ PBI を連結した DAE 誘導体 (Fig. 1)を設計・合成し、その光反応性の評価を行った。その結果、DAE の末端に PBI を連結した dyad **1** は波長 600 nm の可視光照射による光閉環反応が確認されたのに対し、反応点炭素に PBI を連結した dyad **2** は可視光による光閉環反応が認められなかった。当日はその詳細について発表する。

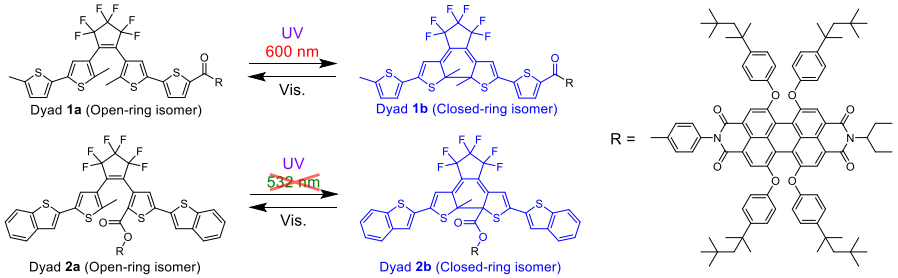


Fig. 1. Photochromism and molecular structures of diarylethene-perylenebisimide dyads.

1) I. Ikariko et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*, 7429−7436. (*Cover*)

© The Chemical Society of Japan

反応点に電子求引基を持つジアリールエテンのフォトクロミズム

（熊大工）○髙橋 琴実・浜田 京介・金 善南・深港 豪
Photochromism of diarylethenes having an electron withdrawing group at the reactive carbon atoms (*Department of Applied Chemistry & Biochemistry, Kumamoto University*)
○Kotomi Takahashi, Kyosuke Hamada, Sunnam Kim, Tsuyoshi Fukaminato

Recently, photochromic compounds actively have been applied to light-dimming materials such as sensors and smart windows. For these applications, it is required the fast response for both coloration and color-fading processes. From previous studies, it is revealed that the quantum yield of cycloreversion (color-fading) reaction in diarylethene (DAE) derivatives is strongly dependent on the substituent introduced at the reactive carbon atoms and the DAE derivatives having an electron withdrawing cyano-group at the reactive carbon atoms exhibited a high cycloreversion quantum yield. In this study, we tried to synthesize some diarylethene derivatives having electron-withdrawing groups such as formyl and ester groups at the reactive carbon atoms and evaluated their photochromic property and durability.
Keywords : Photochromism; Diarylethene; Electron-withdrawing group; Light-dimming materials; Durability

近年、フォトクロミック色素を調光材料として応用する試みが行われており、高速な応答速度を示す分子の開発が重要となっている。これまでの研究によりジアリールエテンの反応点炭素に導入する置換基に依存して、消色反応に対する応答性が大きく変化することが明らかとなっている[1]。特に、反応点炭素に電子求引基であるシアノ基を導入することで高い光開環反応量子収率を達成できることが明らかとされている。しかしながら、電子求引基を反応点炭素に導入したジアリールエテンの例は少なく、その光反応性や耐久性に対する検討が十分に行われているとは言い難い。

そこで本研究では、種々の電子求引基を反応点炭素に導入したジアリールエテン誘導体(Fig. 1)を合成し、電子求引基が光反応性や耐久性に及ぼす影響について評価することを目的とした。その結果、反応点にシアノ基を有する分子 **1** は、高速な消色反応を示す一方で、数回の光異性化反応で副生成物が生じ、耐久性が低いことが認められた。当日は各化合物の光反応性と耐久性の詳細について発表する。

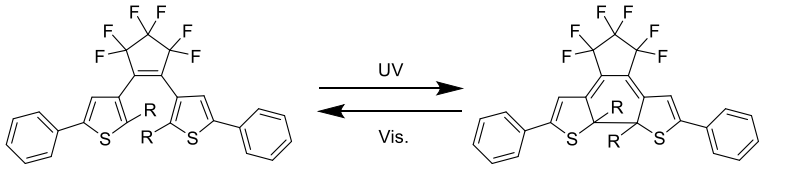


Fig. 1 Diarylethenes having an electron-withdrawing group at the reactive carbon atoms.

1) K. Morimitsu et al., *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 858-859.

© The Chemical Society of Japan

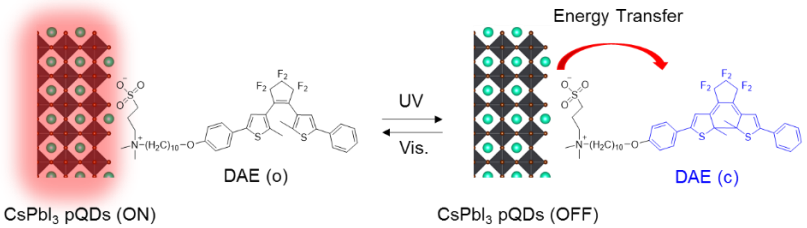
ジアリールエテン誘導体を表面配位子として有する $CsPbI_3$ 量子ドットの合成および発光スイッチング

（熊大院自然）○モクタール アシカン・明石 優志・末成 裕貴・須ヶ牟田 愛深・金 善南・小澄 大輔・木田 徹也・深港 豪
Luminescence Photoswitching of Red Emitting $CsPbI_3$ Quantum Dots Using Diarylethene Surface Ligands (*Graduate School of Science and Engineering, Kumamoto University*)
○Ashkan Mokhtar, Yuji Akaishi, Yuki Suenari, Kurumi Sugamuta, Sunnam Kim, Daisuke Kosumi, Tetsuya Kida, Tsuyoshi Fukaminato

All inorganic perovskite lead halide quantum dots (pQDs) have attracted great attention because of their outstanding optoelectronic properties. The photoluminescence (PL) from these quantum dots has a very narrow full width at half maximum (FWHM) with the color being tunable over the entire visible spectrum. However, our previous attempts in synthesizing photoswitchable green emitting $CsPbBr_3$ pQDs at the single particle level faced difficulties such as low stability during multiple photoswitching cycles. The low stability was found to be due to an electron transfer mechanism in the OFF state. Here we present a photoswitchable red emitting $CsPbI_3$ pQDs coupled with a diarylethene molecule having sufobetaine as the surface binding unit. The system showed high stability during multiple photoswitching cycles as a result of blocking electron transfer pathways.
Keywords : Photochromism, PL Photoswitching, Perovskite Quantum Dots, Diarylethene, Sulfobetaine

近年、ペロブスカイト型量子ドット (pQDs) は優れた電気や光特性の視点から注目されている。pQDs は高い発光量子収率を示すとともに、その発光の半値幅が狭く、また、可視光全領域にわたって発光色を調整することができる。我々はこの pQD の発光特性を光刺激によって可逆的に制御するために、ジアリールエテン(DAE)を配位子として複合化させた pQDs の開発に取り組んでいる。

これまでの研究で緑の発光を示す $CsPbBr_3$ pQDs を DAE 配位子と複合化させることで発光スイッチングを試みたが、pQDs から DAE 閉環体へ電子移動が起き、わずか数回の繰り返しでその発光特性が著しく減少してしまうことが明らかとなった [1]。その問題を回避するために本研究では、赤色の発光を示す $CsPbI_3$ pQDs に双性イオン型 DAE を配位させた複合体の作製を試みた。その結果、繰り返し性に優れた発光スイッチングを実現することに成功した。当日は詳細について報告する。



1) Y. Akaishi et al., *Small* **2022**, *18*, 2205046.

© The Chemical Society of Japan

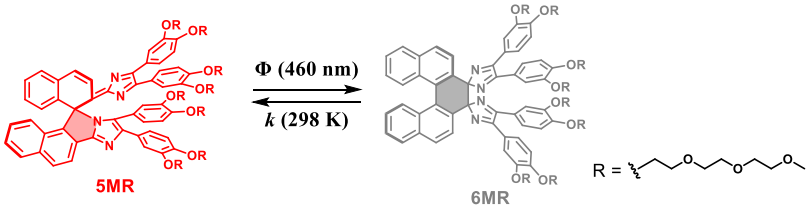
ビナフチル架橋型イミダゾール二量体の逆フォトクロミック特性の溶媒依存性

（青山学院大理工 [1]）○小高 慧人 [1]・阿部 二朗 [1]
Solvent Dependence of the Negative Photochromic Properties of Binaphthyl-Bridged Imidazole Dimer ([1] *Dept. Chem., Sch. Sci. Eng., Aoyama Gakuin Univ.*) ○Keito Kotaka,[1] Jiro Abe,[1]

We have reported several negative photochromic biaryl-bridged imidazole dimers (BN-ImD), but their negative photochromic properties were evaluated in benzene or toluene solutions without any discussion of their solvent dependence. Taking account of biological applications, we need to investigate the negative photochromic properties in polar solvents. In this study, we have newly synthesized BN-ImD derivatives which have improved solubility in polar solvents and investigated the solvent dependence of their negative photochromic properties.
Keywords : Negative photochromism; Bridged imidazole dimer

いくつかのビアリール架橋型イミダゾール二量体は逆フォトクロミズムを示すことが報告されている [1-3]。ビアリール架橋型イミダゾール二量体を生命科学分野へ応用するためには、水や DMSO などの極性の高い溶媒中での逆フォトクロミック反応が要求される。しかし、これまで逆フォトクロミック特性はベンゼンまたはトルエン溶液中で測定され、溶媒依存性についての議論は行われていない。そこで本研究では、極性溶媒への溶解性を向上させた新規 BN-ImD 誘導体を合成し、その逆フォトクロミック特性の溶媒依存性を明らかにした。

Table 1. Solvent dependence of the negative photochromism of **BN-ImD-TEG**.



Solvent (ε)	k / s^{-1} (298 K)	$\tau_{1/2}$ / s	Φ (460 nm)
benzene (2.3)	2.21×10^{-2}	31.3	2.2×10^{-2}
AcOEt (6.0)	1.41×10^{-3}	49.3	
CH_2Cl_2 (9.1)	1.43×10^{-3}	48.6	3.0×10^{-3}
Acetone (20.7)	9.22×10^{-3}	75.2	1.4×10^{-2}
MeCN (37.5)	3.89×10^{-3}	178	6×10^{-4}
DMSO (46.5)	1.28×10^{-2}	54.4	1.0×10^{-3}

1) S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 31641.
2) N. Moriyama, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 3318.
3) H. Ito, K. Mutoh, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 6498.

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 13:00 ~ 15:20 A1454(14号館 [5階] 1454)

[A1454-1pm] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

座長：山田 陽一、椿 俊太郎

日本語
13:00 ~ 13:10
[A1454-1pm-01]
ギ酸の選択的脱水反応に有用な触媒の開発

○野口 誠志[1]、Chandan Chaudhari[2]、小林 大祐[1]、眞中 雄一[2,3]、難波 哲哉[2] (1. 東京電機大学、2. 産業技術総合研究所、3. 東京工業大学)

日本語
13:10 ~ 13:20
[A1454-1pm-02]
ビスマス処理型フルオロアパタイトを触媒とした水中における色素の光分解

○森口 武史[1]、中川 草平[2] (1. 埼玉医科大学、2. 太平化学産業)

日本語
13:20 ~ 13:30
[A1454-1pm-03]
酸化鉄光触媒を用いた水中有機物分解の温度依存性

○平塚 直希[1]、岡田 修次郎[1]、河野 芳海[1]、渡部 綾[1]、福原 長寿[1] (1. 静岡大学)

13:30 ~ 13:40
休憩

英語
13:40 ~ 13:50
[A1454-1pm-04]
Inclusion of Cupper Ions into Crystalline Carbon Nitride for boosted Photocatalytic Conversion of CO_2 into Methanol

○David Petrovic[1], Yukio Furukawa[1] (1. Waseda University)

英語
13:50 ~ 14:00
[A1454-1pm-05]
Microwave-assisted selective heating of W/O emulsions and its application to microreactor for enzymatic reaction

○MD AZIZUL HAQUE[1], Natsumi Takeshita[1], Shuntaro Tsubaki[1], Takeharu Sugiyama[1], Noriyuki Igura[1] (1. KYUSHU UNIVERSITY)

日本語
14:00 ~ 14:10
[A1454-1pm-06]
マイクロ波によるポリエチレンイミンの選択加熱によるCO_2脱離の加速

○原 理佳子[1]、椿 俊太郎[1]、山田 秀尚[2]、井倉 則之[1] (1. 九州大学、2. 金沢大学)

日本語

© 2024 公益社団法人日本化学会

14:10 ~ 14:20

[A1454-1pm-07]

強電磁場ミリ波リアクターと合金触媒を用いた触媒的バイオマス熱分解反応の加速

○椿 俊太郎[1]、古川 森也[2]、藤井 知[5]、丹羽 尉博[3]、田 旺帝[4] (1. 九州大学、2. 大阪大学、3. 高エネルギー加速器研究機構、4. 国際基督教大学、5. 物質材料研究機構)

日本語

14:20 ~ 14:30

[A1454-1pm-08]

有限要素法を用いたバイオマスの触媒的熱分解のための空間電力合成電磁界の解析

○本田 梨恵[1]、椿 俊太郎[1]、藤井 知[2]、井倉 則之[1] (1. 九州大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

14:30 ~ 14:40

休憩

日本語

14:40 ~ 14:50

[A1454-1pm-09]

木材中のリグニンに対する直接的な化学反応を利用したアゾ色素の合成に関する研究

○升田 智之[1]、太田 瑠希亜[2]、小寺 政人[1]、人見 穣[1] (1. 同志社大院理工、2. 同志社大理工)

日本語

14:50 ~ 15:00

[A1454-1pm-10]

光照射によるリグニンの酸化および低分子化に関する検討

○鈴木 晶貴[1]、濱 優斗[2]、藤本 季来々[2]、小寺 政人[1]、人見 穣[1] (1. 同志社大理工、2. 同志社大院理工)

日本語

15:00 ~ 15:10

[A1454-1pm-11]

鉄触媒および酸素を用いたリグニンモデル化合物の酸化的開裂反応

○西尾 奈々[1]、浦 康之[1] (1. 奈良女子大学)

日本語

15:10 ~ 15:20

[A1454-1pm-12]

森林バイオマスの穏和な成分分離反応：リグニン構造モデルを用いた分解機構研究

○寶子 雅貴[1]、爾見 聡[1]、中村 友紀[1]、今井 牧子[1]、峰尾 惠人[1]、中川 由佳[1,2]、磯﨑 勝弘[1]、中村 正治[1]、松村 裕之[2] (1. 京大、2. ダイセル)

© 2024 公益社団法人日本化学会

日本化学会 第104春季年会 (2024)

ギ酸の選択的脱水反応に有用な触媒の開発

（東電大院工[1]・産総研再エネ[2]・東工大物質理工[3]）○野口誠志[1]・Chaudhari Chandan Subhash[2]・小林大祐[1]・眞中雄一[2,3]・難波哲哉[2]

Development of useful catalysts for selective dehydration of formic acid

(*[1]School of Engineering, Tokyo Denki University, [2]Renewable Energy Research Center, AIST, [3]School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute Technology*) ○ Seiji Noguchi,[1] Chaudhari Chandan Subhash,[2] Daisuke Kobayashi,[1] Yuichi Manaka[2,3], Tetsuya Nanba[2]

Formic acid can be obtained by the CO_2 hydrogenation with renewable H_2. Formic acid can be decomposed to CO and H_2O by dehydration (HCOOH→CO + H_2O), or H_2 and CO_2 by dehydrogenation (HCOOH→CO_2+H_2). Hydrogen supply by dehydrogenation of formic acid is attracting attention, but if it is possible to selectively generate CO by dehydration, further utilization of formic acid will expand and lead to reduction of CO_2 emissions. In general, the dehydration of formic acid is catalyzed by Brønsted acid. In this study, we investigated the selective dehydration of formic acid using an easy-to-handle solid acid.

The results of the catalytic reaction confirmed that zeolite (ZSM-5) decomposes formic acid. The results of CO production, formic acid conversion, and NH_3 TPD measurements will be presented on presentation. Relationship between formic acid dehydration reaction and acid strength and the number of acidic sites will be presented.

Keywords : Renewable energy; Formic acid; CO; Dehydration; Solid acid

ギ酸は再生可能エネルギー由来の H_2 と CO_2 から製造が可能である。ギ酸は脱水反応(HCOOH→CO + H_2O)による CO と H_2O、脱水素反応(HCOOH→CO_2+H_2)による H_2 と CO_2 へと分解可能である。今日では、ギ酸の脱水素反応による水素供給に注目が集まっているが、脱水反応による CO 生成を選択的に起こすことが出来れば、ギ酸の更なる活用が広がり、CO_2 削減にもつながる。一般的にギ酸の脱水反応はブレンステッド酸で進行するとされている。本研究では、触媒としての扱いやすさを考慮し、固体酸によるギ酸の選択的脱水反応の検討を行った。

触媒反応実験の結果、ゼオライト(ZSM-5)が最もギ酸を分解していることが確認できた。当日は、CO 生成量、ギ酸転化率、NH_3 TPD 測定の結果を示し、ギ酸の脱水反応と酸強度、酸量の関係性について発表する予定である。

$$HCOOH(l) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(l) \quad \Delta G_{298\,K} = -14.9\ kJ\ mol^{-1}$$

触媒：ゼオライト

© The Chemical Society of Japan

ビスマス処理型フルオロアパタイトを触媒とした水中における色素の光分解

（埼玉医大教養[1]・太平化学産業[2]）○森口 武史[1]・中川 草平[2]

Photodegradation of Dyes with Bismuth-treated Fluorapatite as a Catalyst in Water

([1]*Departemnt of Liberal Arts, Saitama Medical University*, [2]*Taihei Chemical Industrial Co., Ltd.*) ○Takeshi Moriguchi,[1] Sohei Nakagawa[2]

Application of Bi is expected as a photocatalyst because of its rare toxicity to organisms and photosensitivity. Thereby, Bi-treated apatite (FAP-Bi) was prepared by treatment of fluorapatite (FAP) with Bi(III) solution, and its catalytic ability to dye photodegradation in water was studied. Alizarin red S (ARS) and methyl orange (MO) were used as dyes. Their adsorbabilities to FAP-Bi and degradabilities under only black light irradiation or under photo-Fenton like condition were investigated. Table 1 elucidates that ARS afforded high adsorbability to FAP-Bi, high degradability by only photo irradiation, and 100% degradation under the photo-Fenton like condition. On the other hand, MO indicated very low adsorbability and degradability under the photo irradiation. However, it was found that the MO degradability was improved up to 40% under the photo-Fenton like condition.

Keywords : Photodegradation; Bismuth; Fluorapatite

Bi は生体に対する毒性がほとんどなく光感受性をもつことから、光触媒としての利用が期待される。そこで、フルオロアパタイト（FAP）を Bi (III)溶液で処理した Bi 処理型アパタイト（FAP-Bi）を調製し、水中での色素分解における FAP-Bi の光触媒能について検討した。[1)]

色素としてアリザリンレッド S（ARS）とメチルオレンジ（MO）を用い、それらの FAP-Bi に対する吸着性、光（ブラックライト）照射のみによる分解、光フェントン様条件下における分解についてそれぞれ調べたところ（Table 1）、FAP-Bi に対して吸着性の高い ARS は光照射のみによっても高い分解性を示し、光フェントン様反応では 100%分解した。それに対し、FAP-Bi に対して吸着性の低い MO は、光照射のみではほとんど分解が起こらなかったが、光フェントン様条件下においては 40%まで分解率が向上することが分かった。

Table 1 Adsorption and photo reaction of dyes with FAP-Bi at 25˚C for 24 h.

Dye[a]	Adsorption (%)[b, c]	Photodegradation (%)[c, d]	Photo-Fenton like degradation (%)[d, e]
ARS	69	83	100
MO	3	3	40

[a]23 μM, [b]without photo irradiation, [c]without H_2O_2, [d]under black light irradiation (370 μW at 365 nm), [e]in the presence of H_2O_2 (10 mM). All consumption rates (%) were determined by UV-VIS spectroscopy.

1) Takeshi Moriguchi, Sohei Nakagawa, *Phosphorus Res. Bull.* **2023**, 39, 1-13.

© The Chemical Society of Japan

酸化鉄光触媒を用いた水中有機物分解の温度依存性

（静岡大学[1]）○平塚直希[1]・岡田修次郎[1]・河野芳海[1]・渡部綾[1]・福原長寿[1]
Temperature dependence of degradation of organic materials dissolved in water with iron oxide photocatalyst([1]*Shizuoka University*)○Naoki Hiratsuka[1], Shujiro Okada[1], Yoshiumi Kohno[1], Ryo Watanabe[1], Choji Fukuhara[1]

Iron oxide is expected to be used for water purification as a visible light driven photocatalyst. We have improved the photocatalytic activity by highly dispersing iron oxide on silica(S) with high specific surface area. To further improve the photocatalytic activity, it is necessary to get information about the rate-limiting step. In this study, we investigated the dependency of the photocatalytic activity on the reaction temperature.

Silica was added to $Fe(NO_3)_3$aq. After evaporation, the mixture was calcined at 773 K to obtain catalyst (Fe_2O_3/S). The amount of Fe_2O_3 was 2 wt% toward S. Fe_2O_3/S was added to an aqueous solution of Sunset Yellow (SY) and irradiated with visible light from 100 W halogen lamp for 6 h. Photocatalytic activity was evaluated by the reaction rate constant when the degradation of SY was approximated as a first-order reaction.

Fig. 1 shows the relationship between the reaction rate constant and dissolved oxygen concentration at various temperatures. The reaction rate, as well as the oxygen concentration, decreased as the reaction temperature increased. Degradation of SY by Fe_2O_3/S involves superoxide anion ($\cdot O_2^-$). From the proportional relationship between the oxygen concentration and reaction rate, $\cdot O_2^-$ was considered to be related to the rate-limiting step.

Keywords : Photocatalyst; Iron Oxide ; Water Purification ; Rate-limiting Step; Radical Species

酸化鉄は可視光応答性の触媒として水質浄化への利用が期待されている。高比表面積のシリカ上に酸化鉄を高分散させることで、可視光照射下での光触媒活性が向上した。さらに活性を向上するためには、この反応の律速段階の情報を知る必要がある。そこで本研究では、反応温度が光触媒活性に及ぼす影響を調べた。

2 wt%相当の $Fe(NO_3)_3$ 水溶液にシリカ(比表面積 550 m^2/g)を加え、蒸発乾固後に 500 ℃で焼成し触媒(Fe_2O_3/S)を調製した。サンセットイエロー(SY)水溶液中に Fe_2O_3/S を加え、100 W ハロゲンランプからの可視光を 6 h 照射した。光触媒活性は、SY 分解を 1 次反応近似した反応速度定数で評価した。

Fig. 1 に各温度での、反応速度定数と溶存酸素の関係を示す。反応温度の上昇とともに溶存酸素濃度は低下するが、あわせて反応速度も遅くなった。Fe_2O_3/S を用いた SY の分解はスーパーオキシドアニオン($\cdot O_2^-$)が関わっている。溶存酸素濃度と反応速度の比例関係より、この $\cdot O_2^-$が律速段階に関与していると考えた。

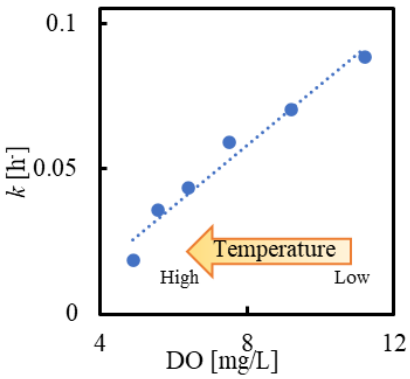


Fig. 1 Relationship between the reaction rate constant of SY degradation on Fe_2O_3/S and dissolved oxygen concentration.

© The Chemical Society of Japan

Inclusion of Copper Ions into Crystalline Carbon Nitride for Boosted Photocatalytic Conversion of CO_2 into Methanol

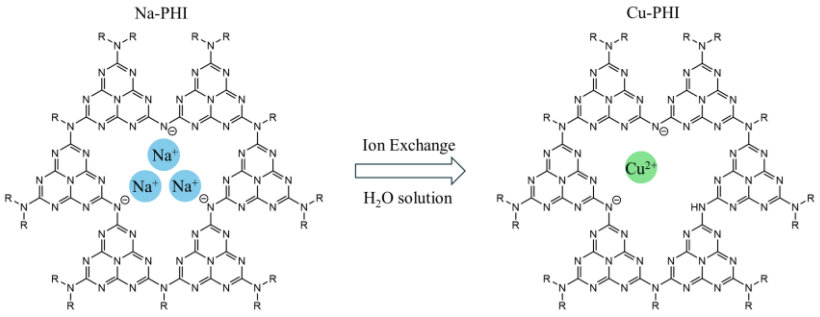
(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○ David Petrovic, Yukio Furukawa

Keywords: Photocatalysis; Carbon Nitride; Cu; CO_2 Reduction; Methanol

Carbon nitride is a polymeric material that can be easily synthesized from cheap nitrogen-rich precursors such as melamine.[1] It is believed to be electronically conducting due to its unique chemical structure of sp^2 bonded C and N atoms and was investigated in many studies for its ability to facilitate a variety of photocatalytic conversion reactions.[2] Its potential to reduce CO_2 to liquid fuels such as methanol or ethanol is well known. But the material is still lacking in terms of production rate and stability, which is why there is a need to investigate structural modifications thereof.[2]

In this study, highly crystalline carbon nitride was produced and enriched with copper ions by means of modification of a simple two-step synthesis reported in prior studies.[3] First, melamine (0.2 g) was thermally treated with NaCl salt (2.0 g) at 450 °C for 2 h (ramp rate: 20 °C/min) to yield sodium poly(heptazine imide) (Na-PHI) with 10% yield. The sodium ions in Na-PHI were then exchanged with cupper ions by dissolving Na-PHI (0.1 g) in deionized H_2O and adding anhydrous $CuCl_2$ (0.25 mmol) after 30 min stirring. The mixture was stirred for an additional hour before Cu-PHI was collected and dried to obtain a final yield of 43%.

The synthesized Cu-PHI showed remarkable conversion of CO_2 to liquid fuel under Xe-light irradiation. The catalytic performance remained stable for a time period of 30 min. A methanol production rate of 27 μmol g^{-1} h^{-1} and an ethanol production rate of 5 μmol g^{-1} h^{-1} were recorded. The Cu-PHI structure was confirmed by means of FT-IR spectra. Furthermore, the bandgap and the crystal structure of Cu-PHI were investigated by means of UV−Vis and XRD measurements, respectively.



1) M.A. Gondal et al., *Intl. J. of Energy Res.* **2017**, *41*, 2162–2172.
2) F.M. Colombari et al., *Faraday Discuss.* **2021**, *227*, 306–320.
3) M.A.R. da Silva et al., *Chem Commun.* **2022**, *58*, 7419–7422.

© The Chemical Society of Japan

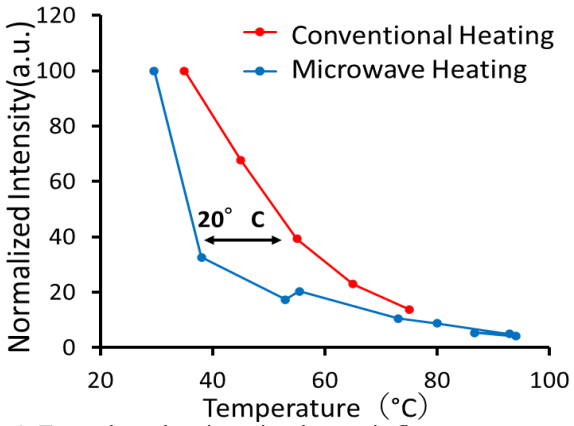
Microwave-assisted selective heating of W/O emulsions and its application to microreactor for enzymatic reaction

([1]*Kyushu University*) ○ Md Azizul Haque,[1] Natsumi Takeshita,[1] Shuntaro Tsubaki,[1] Takeharu Sugiyama,[1] Noriyuki Ikura[1]

Keywords: Microwaves; W/O emulsions; Microreactor; Selective heating; Enzymatic reactions.

Microwaves (MW) can selectively heat materials with high dielectric loss in dispersion systems such as emulsions. MW heating can selectively heat water droplets in water-in-oil (W/O) emulsions[1]. Multi-compartmental microreactors can be derived from Pickering double emulsions for chemo-enzymatic cascade catalysis[2]. Although, some enzymatic reactions are too slow due to the high-energy barrier involved. Hence, these obstacles can be solved by introducing W/O emulsion enzyme microreactors and their selective heating by MW irradiation [3].

Here, we demonstrate the specific MW absorption behavior of W/O emulsions using complex permittivity and MW heating tests. In MW heating, the temperature of the W/O emulsion increased with the increase in the dispersed phase concentration, which is totally opposite of the O/W system. It indicates that the heating behavior of the O/W emulsion depends on the MW absorption properties of the water, while the water is selectively heated in the W/O emulsion. It was also found that the dispersion phase temperature of the W/O emulsion was about 20°C higher than the bulk temperature by the *in situ* fluorescence spectroscopy (Fig.1). Therefore, the W/O emulsion exhibits specific MW heating behavior due to selective heating of the dispersed phase. We will also report the enzymatic reaction in W/O emulsion to exploit MW selective heating of water droplets in the oil phase.



(Fig. 1. Temp.-dependent intensity changes in fluorescence spectra)

1) Sumi, T. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **2015**, 114, 31 2) Tian, D. et al., *Nat. Commun.* **2023**,14, 3226.
3) Cao, H. et al., *Compr. Rev. Food Sci. Food Safy* **2023**, 22, 2465–2487

© The Chemical Society of Japan

マイクロ波によるポリエチレンイミンの選択加熱による CO_2 脱離の加速

（九州大学[1]・金沢大学[2]）○原 理佳子[1]・椿 俊太郎[1]・山田秀尚[2]・井倉 則之[1]
Acceleration of CO_2 desorption by microwave selective heating of polyethyleneimine ([1]*Kyushu University*, [2]*Kanazawa University*) ○Rikako Hara,[1] Shuntaro Tsubaki,[1] Hidetaka Yamada,[2] Noriyuki Igura[1]

The chemical absorption method is effective for collecting CO_2; however, a large amount of energy is required to desorb CO_2 by heating. Here, we demonstrate the acceleration of CO_2 desorption from polyethyleneimine (PEI) by molecular-selective heating using microwaves. We found the dielectric loss (tan δ) of aqueous PEI solution (30%) increased by CO_2 absorption (Fig. 1). Therefore, microwaves enable selective heating of CO_2-rich PEI due to increasing the conductivity of CO_2-rich PEI. This result suggests that the microwave heating efficiency of PEI was improved by absorbing CO_2. In addition, we found that CO_2 desorption is facilitated by irradiation of 200 MHz than conventional heating (CH) using a block heater (Fig. 2).
Keywords : CO_2; chemical absorption method; microwaves; PEI

化学吸収法は CO_2 を回収する有効な手段だが、吸収剤の加熱による CO_2 の脱離に多大なエネルギーを必要とする。本研究は、マイクロ波による分子選択的な加熱によるポリエチレンイミン（PEI）吸収剤からの CO_2 脱離の促進を実証した。
PEI 水溶液（30 wt%）の複素誘電率を測定し、CO_2 吸収により誘電正接 (tan δ) が大きく向上することを見出した（Fig. 1）。すなわち、マイクロ波は CO_2 リッチ PEI に対して高選択的な加熱が可能であることが示された。加えて、CO_2 リッチアミンでは CO_2 を吸収していないリーン吸収剤と比べて導電率が高くなることで、tan δ が高まることが示された。また、200 MHz の高周波を照射することにより、PEI 水溶液が急速昇温し、外部加熱と比較して CO_2 の脱離速度が向上することが明らかとなった（Fig. 2）。

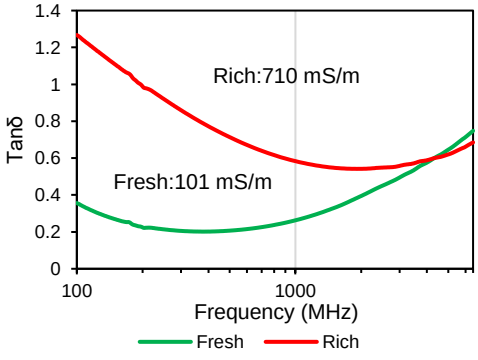


Figure 1: The comparison of the dielectric loss tangent (tan δ) and the conductivity between CO_2-fresh and CO_2-rich amines.

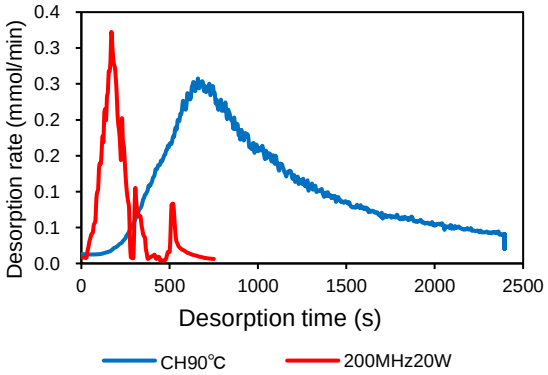


Figure 2: The comparison of CO_2 desorpion rate between conventional heating (CH) and microwave heating at 200 MHz with an output of 20 W.

© The Chemical Society of Japan

強電磁場ミリ波リアクターと合金触媒を用いた触媒的バイオマス熱分解反応の加速

（九大院農[1]・阪大院工[2]・物材研[3]・高エネ研[4]・ICU[5]）○椿 俊太郎[1]・古川 森也[2]・藤井 知[3]・丹羽 尉博[4]・田 旺帝[5]
Accelerated catalytic pyrolysis of biomass by a high electric field mill-wave reactor and an alloy catalyst ([1]*Kyushu University*, [2]*Osaka University,* [3] *National Institute for Materials Science,* [4]*High Energy Accelerator Research Organization,* [5] *International Christian University*) ○ Shuntaro Tsubaki,[1] Shinya Furukawa,[2] Satoshi Fujii,[3] Yasuhiro Niwa,[3] Wang-Jae Chun [2]

Microwaves form a local high temperature on the nanoparticles on the supported metal catalyst, accelerating the various catalytic reactions.[1,2)] Microwaves at 2.45 GHz have been widely used for catalytic reactions; however, millimeter waves with a higher frequency and shorter wavelength are expected to form a more intensified electromagnetic field at the catalyst. We developed a 30 GHz milli-wave reactor that can generate a stronger electromagnetic field than the conventional 2.45GHz microwaves. Synergistic use of 30 GHz milli-wave and an alloy catalyst ($PtCu/SiO_2$) accelerated catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass at low temperatures. Milli-wave in situ EXAFS revealed that the alloy catalyst reached nearly 500°C with just a few W. We demonstrated that milli-waves effectively form a localized high temperature on the alloy catalyst, thus accelerating the catalytic pyrolysis.
Keywords : microwaves; millimeter-waves; alloy catalyst; in situ XAFS; biomass

マイクロ波は担持金属触媒上のナノ粒子に局所的な高温場を形成し、触媒反応を加速する。これまでの触媒反応には 2.45 GHz のマイクロ波が広く用いられてきたが、より周波数が高く、波長の短いミリ波を用いることで、触媒の局所にさらに高い電磁界強度の反応場を形成することができると考えられる。本研究では、従来の 2.45 GHz のマイクロ波より高強度な電磁界を形成する、30GHz ミリ波リアクターを開発した。本装置と合金触媒（$PtCu/SiO_2$）を併用することにより、バイオマスの触媒的熱分解反応が従来の電気炉よりも 100℃以上低い条件でも加速され、水素生成速度は従来法の 19 倍に達した。さらに、ミリ波 in situ EXAFS で得た Debye-Waller 値から合金局所の温度を解析したところ、わずか数 W のミリ波照射でも合金の温度が 500℃に達することを見出した。すなわち、ミリ波は合金上に効果的に局所高温場を形成し、見かけ上低温においても触媒的熱分解反応を加速していることが示された。

1) Probing the temperature of supported platinum nanoparticles under microwave irradiation by in situ and operando XAFS. Ano, T., Tsubaki, S., Liu, A., Matsuhisa, M., Fujii, S., Motokura, K., Chun, W.-J., Wada, Y., *Commun Chem.* **2020**, *8*, 86, 2) Designing local microwave heating of metal nanoparticles/metal oxide substrate composites, Ano, T., Tsubaki S., Fujii, S., Wada, Y., *J. Phys. Chem. C.* **2021**, *125*, 43, 23720–23728.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

有限要素法を用いたバイオマスの触媒的熱分解のための空間電力合成電磁界の解析

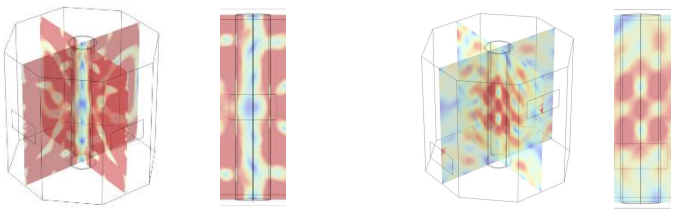
（九大農[1]・NIMS[2]）○本田 梨恵[1]・椿 俊太郎[1]・井倉 則之[1]・藤井 知[2]
The electromagnetic field simulation of microwave spatial power combining for catalytic pyrolysis of biomass ([1]*Faculty of Agriculture, Kyushu University*, [2]*National Institute for Materials Science*) ○Rie Honda,[1] Shuntaro Tsubaki,[1] Noriyuki Igura,[1] Satoshi Fujii[2]

Microwave heating is effective for catalytic biomass pyrolysis, but scale-up is needed for practical use. In this study, we propose a scale-up catalytic pyrolysis of biomass using Ni/SiO_2-Al_2O_3 catalyst by phase-controlled spatial power combining.

We analyzed electromagnetic field distribution on the sample by the finite element method (COMSOL Multiphysics), using coffee grounds as a real biomass sample, and microwaves were combined from two ports. The local electromagnetic field intensity of the irradiated object can be controlled by optimizing the microwave frequency, material density, and cavity conditions, and by adjusting the phase difference between the two microwaves. In particular, we found that under the conditions of 2.4736 GHz frequency, 60% sample density, and port position shifted 100 mm from the center, the electromagnetic field intensity gave 1.2 times higher electromagnetic field when 180° phase difference was used than when that without phase difference.

Keywords : Biomass; pyrolysis; metal-supported catalyst; Microwave heating; spatial power combining

マイクロ波加熱はバイオマスの触媒的熱化学変換に有効であるが、スケールアップが求められる。本研究では、Ni/SiO_2-Al_2O_3 触媒を用いたバイオマスの触媒的熱化学変換に対して、複数ポートからマイクロ波に位相差をつけて空間電力合成することで、マイクロ波触媒反応の大スケール化を試みた。実バイオマス試料としてコーヒー殻を用い、有限要素法（COMSOL Multiphysics）を用いて二つのポートからマイクロ波を合成し、試料上の電磁界分布を解析した。マイクロ波の周波数、材料の密度、キャビティの条件を最適化し、二つのマイクロ波の位相差を調節することで、被照射物の局所的な電磁界強度を制御できることを明らかにした。特に、周波数 2.4736 GHz、試料密度 60%、ポート位置を中心から 100 mm ずらした条件において、180° 位相差を用いた場合、位相差 0° よりも 1.2 倍の電磁界強度が得られることを見出した。



No phase difference　　180° phase difference

位相差を変えたときの電場分布（左：キャビティ全体図　右：試料部拡大図）

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

木材中のリグニンに対する直接的な化学反応を利用したアゾ色素の合成に関する研究

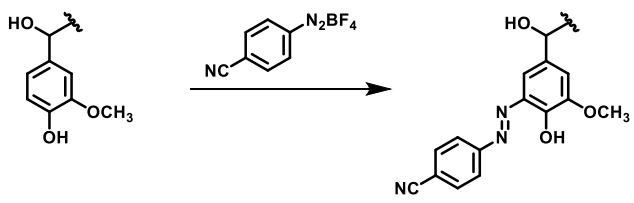
（同志社大院理工[1]・同志社大理工[2]）○升田 智之[1]・太田 瑠希亜[2]・小寺 政人[1]・人見 穣[1]

Direct Chemical Modification of Lignin in Wood for the Synthesis of Azo Dyes ([1] *Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*, [2] *Department of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Tomoyuki Masuda,[1] Rukia Ota,[2] Masahito Kodera,[1] Yutaka Hitomi[1]

Lignin, an aromatic polymer formed through the complex polymerization of monolignols, constitutes the secondary cell wall of plants in conjunction with the saccharides cellulose and hemicellulose. To date, various reactions, primarily focusing on the electrophilic substitution reaction at the phenolic nuclei of isolated lignin, have been explored for synthesizing functional materials using lignin as a raw material. In this study, we have focused on the azo coupling reaction as an electrophilic substitution reaction on lignin's phenolic nuclei, forming azobenzene within the wood through a simple method involving the reaction of the wood with an aqueous solution of aryl diazonium salts. This presentation reports on the characteristics of wood containing azobenzene moieties. Additionally, we report on our attempts to form Schiff bases by directly reducing the azobenzene moieties in wood and their reaction with aryl aldehydes.

Keywords: Azobenzene, Lignin, Schiff base

リグニンは、モノリグノールが複雑に重合した芳香族高分子であり、糖類であるセルロース、ヘミセルロースと共に植物の 2 次細胞壁を構成している。これまでに、リグニンを原料とする機能材料を合成するために、単離されたリグニンのフェノール核への求電子置換反応を中心として様々な反応が検討されてきた。本研究では、リグニンのフェノール核への求電子置換反応としてアゾカップリング反応に注目し、木材をアリールジアゾニウム塩を含む水溶液と作用させる簡便な方法によって、木材中にアゾベンゼンを形成させた。本講演では、アゾベンゼン部位を有する木材の特性について報告する。また、アゾベンゼン部位を有する木材を直接還元し、アリールアルデヒドとの反応によりシッフ塩基を形成する試みについても報告する。



© The Chemical Society of Japan

光照射によるリグニンの酸化および低分子化に関する検討

（同志社大理工[1]・同志社大院理工[2]）○鈴木 晶貴[1]・濱 優斗[2]・藤本 季来々[2]・小寺 政人[1]・人見 穣[1]

Exploring the Oxidation and Depolymerization of Lignin Through Photonic Irradiation

([1]*Department of Science and Engineering, Doshisha University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University*) ○Masataka Suzuki,[1] Yuto Hama,[2] Kirara Fujimoto,[2] Masahito Kodera,[1] Yutaka Hitomi[1]

Lignin, a phenolic polymer, endows plant cell walls with considerable physical and chemical strength. Despite being one of Earth's most abundant aromatic resources, its complex structure and stable bonds render its resource utilization challenging. The lignin derivatives produced as by-products in the pulping process of the paper and pulp industry are primarily used as fuel. However, current research actively explores the utilization of lignin as an aromatic resource. For instance, it has been reported that oxidizing the benzylic hydroxyl groups of lignin to ketone groups using 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone (DDQ) as an oxidant, followed by reduction, can depolymerize it into phenolic derivatives with a single benzene ring [1,2]. During this process, *t*BuONO[1] or $NaNO_2$[2] was added to promote reoxidation of the reduced form of DDQ ($DDQH_2$) to DDQ. Furthermore, C. J. Moody *et al.* have reported that in the presence of *t*BuONO or $NaNO_2$, the oxidation of the benzylic hydroxyl groups to ketone groups in lignin model compounds catalyzed by DDQ under visible light irradiation conditions proceeds with high efficiency [3]. This study reports a detailed examination of the oxidation reactions of lignin and lignin model compounds by DDQ under light irradiation conditions without using any re-oxidants for DDQ.

Keywords: DDQ, Lignin, Photo-irradiation

リグニンはフェノール性ポリマーであり、植物の細胞壁に高い物理的・化学的強度を与えている。地球上で最も豊富な芳香族資源であるが、リグニンの複雑な構造と安定な結合のために資源化が困難であり、紙・パルプ産業のパルプ化で副生するリグニン誘導体は主に燃料として使用されている。一方、現在、リグニンを芳香族資源として利用しようとする研究も盛んになされている。例えば、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ)を酸化剤とする化学反応によるリグニンのベンジル位のヒドロキシ基をケトン基へ酸化した後、還元反応を施すことによって、単一のベンゼン環を有するフェノール誘導体へと低分子化できることが報告されている[1,2]。この際、DDQ の還元体の DDQ への酸素酸化を促進するために、*t*BuONO[1]あるいは $NaNO_2$[2]が添加されている。また、C. J. Moody らは、*t*BuONO あるいは $NaNO_2$ の存在下において、可視光照射条件において、DDQ を触媒とするリグニンモデル化合物のベンジル位のヒドロキシ基をケトン基へと酸化する反応が高効率に進行することを報告している[3]。本研究では DDQ の再酸化剤を用いない条件において、光照射下、リグニンおよびリグニンモデル化合物の DDQ による酸化を詳細に検討したので報告する。

1) C. S. Lancefield, O. S. Ojo, F. Tran, N. J. Westwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 258.
2) C. Zhang *et al. ACS Catal.* **2017**, *7*, 3419.
3) K. Walsh, H. S. Sneddon, C. J. Moody, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5224.

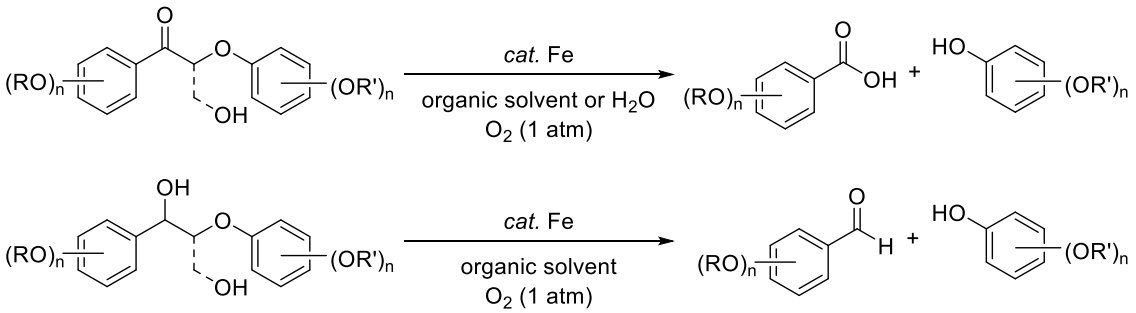
© The Chemical Society of Japan

鉄触媒および酸素を用いたリグニンモデル化合物の酸化的開裂反応

（奈良女大理）○西尾 奈々・浦 康之
Oxidative Cleavage of Lignin Model Compounds Using Iron Catalysts and Oxygen (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Nana Nishio, Yasuyuki Ura

Lignin is one of the major components of trees, and its chemical structure varies depending on the species and parts of the tree. Woody biomass feedstock is a renewable resource and abundant in quantity; however, its effective use as an organic industrial feedstock has not progressed. Therefore, it would be desirable if useful low-molecular-weight organic compounds could be efficiently obtained by decomposing lignin. Although there have been several reports on oxidative degradation reactions of lignin model compounds, in this study, iron complexes, which are less toxic and inexpensive, were used as catalysts, and O_2 was used as an oxidant. The iron–catalyzed reaction of ketones containing a β–O–4 bond as lignin models under 1 atm O_2 in organic solvents resulted in the cleavage of carbon–carbon bonds to yield the corresponding benzoic acids and phenols. The reaction proceeded well even when water was used in place of the organic solvents. When alcohols containing a β–O–4 bond were used as substrates instead of the ketones, benzaldehydes and phenols were formed.
Keywords：oxidative cleavage; lignin; iron; oxygen

リグニンは樹木の主要な構成成分の一つであり，その化学構造は樹木の種類や部位によって異なる。木質系バイオマス原料は再生可能資源であり，資源量も豊富であるが，有機工業原料としての有効活用は進んでいない。従って，リグニンの分解によって有用な低分子有機化合物を効率的に得ることができれば望ましい。リグニンのモデルとなる化合物の酸化的分解反応については幾つかの報告例があるが [1-2]，本研究では，毒性が低く安価な鉄錯体を触媒として，また，酸素を酸化剤として用いて検討を行った。1 気圧の酸素下において，有機溶媒中，鉄触媒を用い，β–O–4 結合を含むケトンをリグニンモデルとして基質に用いて反応させたところ，炭素－炭素結合が開裂し，対応する安息香酸類およびフェノール類が得られた。有機溶媒に代えて水を用いても本反応は良好に進行した。ケトンに代えて β–O–4 結合を含むアルコールを基質に用いた場合には，ベンズアルデヒド類およびフェノール類が生成した。



1) S. S. Stahl et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6415−6418.
2) F. Wang et al., *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6086−6090.

© The Chemical Society of Japan

森林バイオマスの穏和な成分分離反応：リグニン構造モデルを用いた分解機構研究

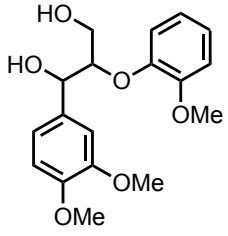
(1.京大，2.ダイセル)○寶子 雅貴[1]，爾見 聡[1]，中村 友紀[1]，今井 牧子[1]，峰尾 惠人[1]，中川 由佳[1,2]，磯﨑 勝弘[1]，中村 正治[1]，松村 裕之[2]
Mild Separation Reaction of Woody Biomass Components : Degradation Mechanism Study using Lignin Structural Model (1. Kyoto University, 2. DAICEL) ○Masataka TAKARAKO,[1] Satoshi SHIKAMI,[1] Yuki, NAKAMURA,[1] Makiko IMAI,[1] Keito MINEO,[1] Yuka NAKAGAWA,[1,2] Katsuhiro ISOZAKI,[1] Masaharu NAKAMURA,[1] Hiroyuki MATSUMURA[2]

Woody biomass represents the potential carbon feedstock to replace fossil resources, but the lack of efficient lignin degradation bottlenecks the practical chemical usage of woody biomass. Lignin has a complicated molecular structure originating from random radical polymerization of varied monolignol units, hampering the development of a new degradation method. Besides, we have found that hydrogen peroxide can oxidatively degrade lignin in wood plant cells under mild conditions using organic acid catalysts. Understanding the mechanism of this degradation will provide a new guideline for woody biomass utilization.

Here, we report the decomposition of model compound **1** of the *β*-O-4 linkage, the major sub-structure of lignin, using an organic acid catalyst and 30 wt % hydrogen peroxide. NMR experiments show the disappearance of the peak derived from **1** and new peaks at 166 and 171 ppm (^{13}C NMR) indicating the production of carboxylic acids during the reaction. This presentation will also discuss the mechanism of the oxidative degradation of lignin according to the structures of the obtained degradation products.
Keywords：Woody biomass, Catalyst, Organoacid, Lignin

森林バイオマスは化石資源に替わる再生可能なマテリアル資源であり，その有効利用のため，樹木細胞壁からの効率的なリグニン分解，分離法が求められる。我々は有機酸触媒存在下，過酸化水素を酸化剤として，穏和な条件で，木粉中のリグニンを選択的に分解し，固体，水層，有機層に成分分離できることを発見した[1)]。リグニンは種々のモノマーのランダムラジカル重合によって形成される複雑な不定形ポリマーであり，本反応による分解機構の解明は各バイオマス成分の有効利用に重要である。

本研究では，リグニンに多く含まれる *β*-O-4 結合のモデル化合物 **1** を用いて，分解機構について考察した。具体的には，有機酸触媒及び 30 wt %過酸化水素水を用いて化合物 **1** の分解反応を行った。分解物の ^{1}H-NMR 測定の結果，化合物 **1** 由来のピークが消失していた。更に，^{13}C-NMR スペクトルより，カルボン酸由来と考えられる 166, 171 ppm のピークが観測されたことから，リグニンの酸化的分解反応の進行が示唆された。本発表では，分解物の構造に基づき，有機酸触媒下，過酸化水素によるリグニンの酸化分解機構を考察する。



1

1) Nakamura, M. *et al*. PCT/WO2021125362

© The Chemical Society of Japan

アカデミックプログラム［A講演］ | 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:15 A1455(14号館 [5階] 1455)

[A1455-1vn] 22. 資源利用化学・環境・グリーンケミストリー

座長：町田 基、鈴木 保任

日本語
15:55 ~ 16:05
[A1455-1vn-01]
有害藻類由来の吸着剤によるカドミウムイオンの吸脱着特性

○相澤 駿介[1]、天野 佳正[2,3]、町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 千葉大学総合安全衛生管理機構)

日本語
16:05 ~ 16:15
[A1455-1vn-02]
松かさから調製した窒素ドープ活性炭の硝酸イオン吸着特性

○大沢 朋徳[1]、天野 佳正[2,3]、町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部、2. 千葉大学大学院工学研究院、3. 千葉大学総合安全衛生管理機構)

日本語
16:15 ~ 16:25
[A1455-1vn-03]
ジエチレントリアミン・イオン液体混合吸収液を用いるCO_2吸収・放散性能評価

○池田 由茉[1]、堀 莉里花[1]、鹿又 宣弘[1] (1. 早稲田大学)

日本語
16:25 ~ 16:35
[A1455-1vn-04]
酸化されたシリコン表面における二酸化炭素の水素化反応の解析

○幸田 怜[1]、山口 勉功[1]、国吉 ニルソン[1] (1. 早大院理工)

16:35 ~ 16:45
休憩

日本語
16:45 ~ 16:55
[A1455-1vn-05]
ベンゾイルピラゾロン誘導体の合成および金属イオン抽出特性の評価

○山村 凜[1]、坂本 宗明[2]、大嶋 俊一[2]、鈴木 保任[2] (1. 金沢工業大学大学院、2. 金沢工業大学)

日本語
16:55 ~ 17:05
[A1455-1vn-06]
リン有機触媒による常圧二酸化炭素から尿素誘導体への変換反応

○重松 大登[1]、松谷 崇生[2]、森内 敏之[1,2] (1. 大阪公立大学、2. 大阪市立大学)

日本語
17:05 ~ 17:15
[A1455-1vn-07]

© 2024 公益社団法人日本化学会

イオン液体を活用したアシル化セルロースの合成

○森脇 ゆな[1]、高木 由美子[1] (1. 香川大学)

© 2024 公益社団法人日本化学会

有害藻類由来の吸着剤によるカドミウムイオンの吸脱着特性

(千葉大学工学部[1], 千葉大学工学研究院[2], 千葉大学総合安全衛生管理機構[3])
・○相澤 駿介[1]・天野 佳正[2,3]・町田 基[2,3]

Adsorption and desorption characteristics of Cd(II) ions onto the adsorbent derived from harmful algae (1. *Faculty of Engineering, Chiba University*, 2. *Graduate School of Engineering*, *Chiba University*, 3. *Safety and Health Organization*, *Chiba University*) ○Shunsuke Aizawa[1], Yoshimasa Amano[2,3], Motoi Machida[2,3]

The abnormal growth of harmful algae (cyanobacteria) that occurs in eutrophic lakes has become a problem in countries worldwide. As a method for removing harmful algae, the suction method that directly collects algae from the water surface is often applied, but at present there are few methods for using the algae after removal. In this study, we attempted to prepare a cyanobacterial bloom adsorbent (CBA) by carbonizing the dried biomass of cyanobacteria in order to find an effective way for effective utilization of the cyanobacterial biomass. Then, the adsorption and desorption performance of Cd(II) was investigated by a continuous flow method using a fixed bed column, and the practicality and reuse of CBA were investigated.

As a result, in the continuous flow experiment, when the initial influent concentration of Cd(II) was 500 mg/L, the adsorption amount was 0.705 mmol/g. After desorption, the column was washed and the adsorption experiment was performed again, and the adsorption amount was obtained to be 0.708 mmol/g (2nd [100%]) and 0.655 mmol/g (3rd [93%]), indicating that CBA could be used repeatedly.

Keywords : Adsorbent; Adsorption-desorption characteristics; Cadmium ion; Cyanobacteria

富栄養湖沼で発生する有害藻類 (シアノバクテリア)の異常増殖現象が世界各国で問題となっている。アオコの除去方法として，水面のアオコを直接回収する吸引法が多く適用されているが，回収後のアオコの利用方法がないのが現状である。本研究は，アオコの有効な利用法を模索するため，アオコの乾燥バイオマスを炭化させたアオコ由来の吸着剤(cyanobacterial bloom adsorbent;CBA)の調製を試みた。そして，固定床カラムを用いた連続流通法によりCd(II)の吸脱着性能を調べ，CBA の実用性や再利用について検討した。

その結果，連続流通法において，Cd(II)の初期流入水濃度が 500 mg/L のとき，吸着量は 0.705 mmol/g となった。脱着後，カラムを洗浄し，再び，吸着実験を行ったところ，吸着量は 0.708 mmol/g (2 回目[100%])および 0.655 mmol/g (3 回目[93%])となったことから，繰り返し CBA を利用できる見通しがついた。

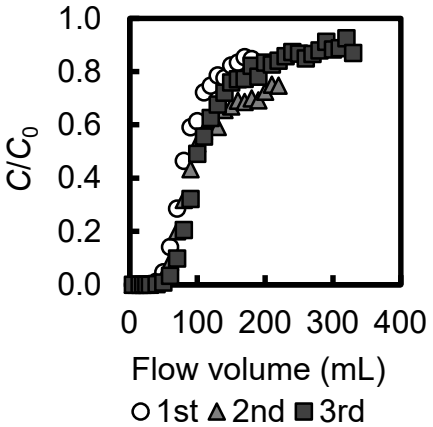


Fig. 1 Cd(II) adsorption of CBA in column system. C; Effluent concentration (mg/L) C_0; Influent concentration (mg/L)

© The Chemical Society of Japan

松かさと尿素から調製した窒素ドープ活性炭の硝酸イオン吸着特性

○大沢 朋徳[1], 天野 佳正[2,3], 町田 基[2,3] (1. 千葉大学工学部, 2. 千葉大学大学院工学研究院, 3. 千葉大学総合安全衛生管理機構) *Characteristics of nitrate ion adsorption onto N-doped activated carbon derived from pinecone and urea (1. Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Engineering, Chiba University, 3. Safety and Health Organization, Chiba University)* ○*Tomonori Osawa[1], Yoshimasa Amano[2,3], Motoi Machida[2,3]*

Nitrate ion pollution in groundwater, lakes, and coastal areas is spreading worldwide due to the application of large amounts of ammonia-containing fertilizers, and causes eutrophication of lakes and bays. In addition, when excess nitrate ions are ingested into the body, they are reduced and converted to nitrite ion, which may lead to the formation of nitroso compounds, causing methemoglobinemia and carcinogens. Therefore the development of efficient removal methods for nitrate ion is urgently needed. Restoration by adsorption is one of the most feasible options recommended by the WHO and the US-EPA. In this study, we used pinecone as a raw material because of its high product yield. The pinecone and urea as a nitrogen source were mixed and they were activated by zinc chloride to modify the surface with nitrogen atoms that are effective for adsorbing nitrate ion. After that, the prepared activated carbon (AC) was used to adsorb and recover the nitrate ions in aqueous solution. As a result, it showed good nitrate ion adsorption (0.5 mmol/g) as a carbon material.

Keywords : N-doped activated carbon, Biomass, Nitrate ion adsorption

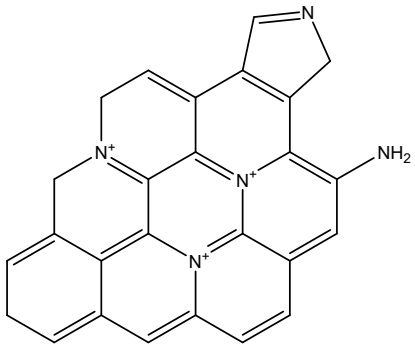


Fig.1 Structure of N-doped activated carbon

アンモニア含有肥料の大量施肥により地下水や湖沼，沿岸域の硝酸イオン汚染が世界的に広がっている。水資源中の硝酸イオン汚染は、湖沼の富栄養化を引き起こす。また，過剰の硝酸イオンを体内に摂取すると，還元され亜硝酸イオンに変化することで，メトヘモグロビン血症や発ガン性物質であるニトロソ化合物が生成する可能性もあるため、硝酸イオンの効率的な除去方法の開発が必要である。吸着による修復は、WHO と US-EPA が推奨する最も実現可能な選択肢の 1 つである。本研究では収率が高いことから活性炭（AC）原料として広く検討されている松かさ(松ぼっくり)に，硝酸イオン吸着に有効な窒素原子を表面に修飾するために尿素を混合し，塩化亜鉛によって賦活した AC を調製して，水溶液中の硝酸イオンの吸着回収を試みた。その結果，炭素材料としては良好な硝酸イオン吸着容量（0.5 mmol/g）を示した。

© The Chemical Society of Japan

ジエチレントリアミン・イオン液体混合吸収液を用いる CO_2 吸収・放散性能評価

（早大先進理工）◯池田 由茉・堀 莉里花・鹿又 宣弘

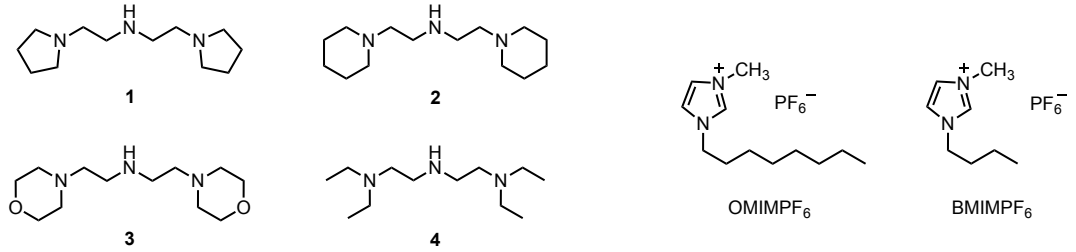
Aiming for efficient CO_2 recovery from the combustion exhaust gas: An assessment of the mixed absorbents of diethylenetriamines and ionic liquids

(*Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University*) ◯Yuma Ikeda, Ririka Hori, Nobuhiro Kanomata

Carbon capture and storage (CCS) technology is a key countermeasure for mitigating global warming. To further promote CCS technology, we have designed an efficient CO_2 capture system using new absorbents composed of diethylenetriamine derivatives **1-4** mixed with ionic liquids $OMIMPF_6$ and $BMIMPF_6$. These absorbents exhibited a transition from a heterogeneous to a homogeneous state upon CO_2 absorption. Notably, the absorbent combining **1** bearing pyrrolidine termini and $OMIMPF_6$, demonstrated the highest CO_2 absorption (0.523 mol-CO_2/mol-amine) and the desorption performance, exceeding its pure liquid form (0.42-0.47 mol-CO_2/mol-amine). This enhancement is attributed to the stabilization of CO_2 adducts by ionic liquid solvation, resulting in a stable homogeneous phase that contributes to improved absorption performance.

Keywords : CO_2 absorption and dissipation; amine-based absorbent; diethylenetriamines; ionic liquid; phase separation behavior

地球温暖化対策の一環として，燃焼排ガス中の CO_2 を分離・回収する二酸化炭素貯留回収技術（CCS）の重要性が高まっている．我々は効率的な CO_2 回収系の構築を目指し，吸収液の主成分となるアミンの設計や，エチレングリコールとの混合液における CO_2 吸収・放散性能の評価を行ってきた．その過程で CO_2 吸収前に不均一系，吸収後に均一系となる混合吸収液がアミンを純液体で用いる場合よりも優れた吸収・放散性能を有することを報告した [1]．そこで今回，同様の相分離挙動を示す 4 種類のジエチレントリアミン誘導体 **1-4** とイオン液体 $OMIMPF_6$，$BMIMPF_6$ を用いた新たな混合吸収液を開発し，模擬燃焼排ガス（13% CO_2 in N_2）に対する CO_2 吸収・放散性能を評価した．その結果，末端にピロリジン骨格を有する **1** と $OMIMPF_6$ の混合吸収液が最も高い CO_2 吸収量（0.523 mol-CO_2/mol-amine）を示し，**1** の純液体（0.42-0.47 mol-CO_2/mol-amine）よりも有意に高い吸収・放散性能を発揮することを見いだした．これは，アミン **1** の CO_2 付加体がイオン液体の溶媒和を受けてより安定な均一相を形成し，この安定化がアミン **1** の吸収性能向上に寄与したためと考えられる．



1) 堀莉里花・鹿又宣弘，日本化学会第 103 春季年会，K207-2am-03，野田，2023 年 3 月．

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第104春季年会 (2024)

酸化されたシリコン表面における二酸化炭素水素化反応の解析

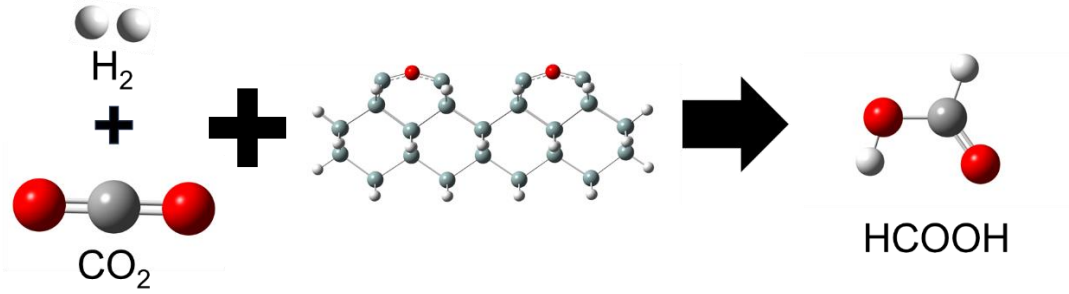
（早大理工）〇幸田怜・山口勉功・国吉ニルソン
Analysis of hydrogenation reactions of carbon dioxide over oxidized silicon surfaces (*Sch. Sci. Eng., Waseda University*) 〇Rei Kouda, Katsunori Yamaguchi, Nilson Kunioshi

There is a need to achieve carbon neutrality by 2050. The hydrogenation of CO_2 into fuels and other chemicals through CCU (carbon dioxide capture and utilization) methods is receiving attention. CCU can be achieved through use of catalysts but those available are costly. We have focused on silicon dust, which is disposed as waste during the production process of silicon wafers, as a potential material for catalyzing the hydrogenation of CO_2 into formic acid. In order to model the surface of silicon dust we adopt clusters of silicon atoms that have the first layer oxidized. Reactions of CO_2 with H_2 over the surface are simulated using Gaussian16. As a result, we found that first H_2 is adsorbed on the surface and then CO_2 comes to form formic acid. Also, the activation energy of such surface reaction is smaller than that of the direct hydrogenation of CO_2 in the gas phase.

Keywords : Quantum chemical calculation; carbon recycle; catalysis

2050 年までに発生する CO_2 量と回収する CO_2 量が等しくなるカーボンニュートラルの達成が求められている．そこで，CO_2 を水素と反応させ，燃料や化学品に変換する CCU 技術に注目が集まっている．CO_2 を水素化するためには触媒が必要だが，現状検討されている触媒はコストの問題がある．このことから，我々はシリコンウエハー製造時に発生するシリコン屑に着目し，その触媒性能を評価した．

廃棄されたシリコンを想定するため、Gaussian16 を使用して表面が酸化されている Si 結晶のモデルを作成し，その表面における H_2 と CO_2 の反応を解析した．反応解析の結果，表面が全て H_2 に覆われた後に CO_2 が吸着し，HCOOH が生成する反応が確認された．また、HCOOH を H_2 と CO_2 から直接合成するよりも活性化エネルギーが小さくなることがわかった．



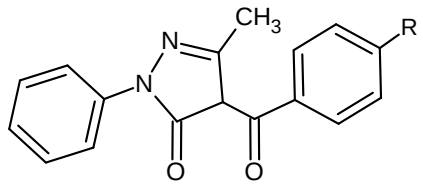
© The Chemical Society of Japan

ベンゾイルピラゾロン誘導体の合成および金属イオン抽出特性の評価

（金工大院工[1]・金工大[2]）○山村 凜[1]・坂本 宗明[2]・大嶋 俊一[2]・鈴木 保任[2]
Synthesis and properties of benzoyl pyrazolone derivatives in the selective extraction of metal-ions from aqueous solutions ([1]*Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst Technol.*, [2]*Kanazawa Inst Technol.*) ○ [1]Rin Yamamura,[2]Mune-aki Sakamoto,[2]Syunichi Oshima, [2]Yasutada Suzuki

4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone has been employed as an extractant for lithium ion from aqueous solutions. To establish an extraction process for lithium ion from aqueous solutions, a series of derivatives of 4-benzoyl-1-phenyl-5-pyrazolone having different structures of the benzoyl moiety have been synthesized as ligands for solvent extraction. Their effectiveness as ligands for the selective extraction of alkali metal ions has been assessed using the solvent extraction method. The results indicate that the extraction properties of lithium ion are affected by substituents introduced into the benzoyl moiety of pyrazolone derivatives.
Keywords：β-diketone; urban mine; rare metal; Alkali metals; metal recovery

海水や塩湖かん水など複数の金属イオンが高濃度で混在した環境から，リチウムイオンのみを選択的に回収するリチウムイオン直接抽出法の開発が進められている。これまでに，4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone; **BP** がアルカリ金属イオンの抽出能を有することが報告されているが，特定の金属イオンのみの抽出には至っていない[1]。本研究では，**BP** のベンゾイル基部位に電子求引基または電子供与基を導入した複数のピラゾロン誘導体群(Figure 1)を新規に合成し，それぞれのアルカリ金属イオン抽出能評価を行った。Figure 2 に示す **BrBP** を用いたアルカリ金属イオン抽出挙動において，平衡 pH 上昇に伴い Li(I)の抽出率のみが向上し，pH8 以上においては Li(I)がほぼ 100%抽出された。**BP** との比較から，ピラゾロン誘導体のベンゾイル部位に導入した官能基が，Li(I)の抽出特性に影響することが示唆された。



BP: R = H
MeBP: R=CH_3
MOBP: R=OCH_3
BrBP: R=Br
ClBP: R=Cl
NO_2BP: R=NO_2

Figure1 Chemical structures of benzoylpyrazolone-based ligands

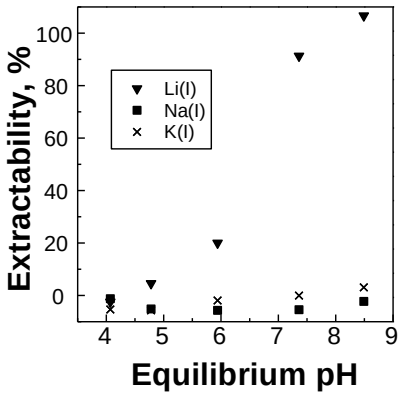


Figure2 Effect of equilibrium pH on percentage the extractability of metal ions using **BrBP**

[1] B. S. Jensen, *The Synthesis of 1-Phenyl-3- methyl-4-acyl-pyrazolones-5*, Acta Chem. Scand. 13, No.8 pp.1668-1670, (1959).

© The Chemical Society of Japan

リン有機触媒による常圧二酸化炭素から尿素誘導体への変換反応

（阪公大院理[1]・阪市大院理[2]）○重松大登[1]・松谷崇生[2]・森内敏之[1,2]
Conversion of Carbon Dioxide to Urea Derivatives under Ambient Pressure by a Phosphorus Catalyst ([1]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Hiroto Shigematsu,[1] Takanari Matsutani,[2] Toshiyuki Moriuchi[1,2]

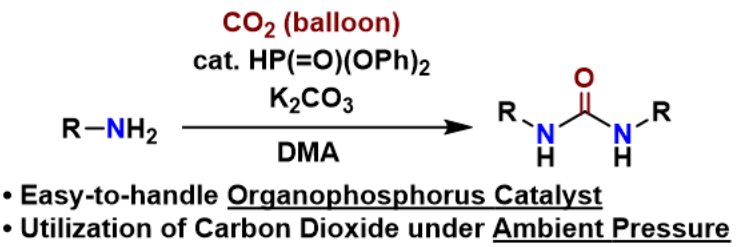
Urea derivatives are widely used as pharmaceuticals, herbicides, pesticides, and raw materials for resins. Conventional methods for the synthesis of urea derivatives use toxic and difficult-to-handle carbon sources. So, developments of a synthetic procedure using low toxic and easy-to-handle carbon dioxide as the C1 source have attracted increasing attention. Generally, the synthesis of urea derivatives from carbon dioxide requires high pressure of carbon dioxide and expensive transition metal catalysts. Although the conversion of carbon dioxide under ambient pressure into urea derivatives by using stoichiometric amounts of phosphorus compounds has been reported, catalytic reactions by a phosphorus compound have not been achieved. In this study, the phosphorus-catalyzed synthesis of urea derivatives from carbon dioxide under ambient pressure was achieved.

The reaction of 2-phenethylamine **1a** with carbon dioxide under ambient pressure in DMA in the presence of 25 mol% diphenylphosphonate gave the desired urea derivative in 58% yield. The addition of K_2CO_3 as an additive further improved the yield.

Keywords : CO_2 Utilization; Urea Derivatives; Phosphorus Catalyst; Transition Metal Free

尿素誘導体は医薬品、除草剤、農薬、樹脂の原料などに用いられる有用な化合物である。従来の尿素誘導体の製法では、有毒かつ取り扱いの難しい炭素源であるホスゲンを用いているため、低毒性で取り扱いの容易な二酸化炭素をC1源とする合成法が注目されていた。しかし、これまでに報告されている二酸化炭素を原料とする尿素誘導体合成では、高圧条件や高価な遷移金属触媒を用いる反応が一般的であった。これに対して、有機リン化合物を量論量用いることで常圧の二酸化炭素を効率よく尿素誘導体へと変換できることが知られているが、触媒反応への応用は報告されていない。本研究では、リン有機触媒による常圧二酸化炭素からの尿素誘導体合成を達成した。

2-フェネチルアミン **1a** を DMA 溶媒中、二酸化炭素雰囲気下、ジフェニルホスホネート 25 mol% 存在下で、反応させたところ、目的の尿素誘導体が 58% の収率で得られた。さらに添加剤として、K_2CO_3 を加えると収率が向上した。



© The Chemical Society of Japan

イオン液体を活用したアシル化セルロースの合成

（香川大教育）○森脇　ゆな・高木　由美子
Synthetic Studies on Acylated Cellulose using Ionic Liquids
(*Faculty of Education, Kagawa University*) Yuna Moriwaki, Yumiko Takagi

Ionic liquids are being developed as an alternative to organic solvents for cellulose derivatization processes. We have conducted various studies to utilize cellulose effectively as a resource. As a result, we have clarified that the lower the thermal stability of the ionic liquid, the higher the cellulose solubility in BmimX and EmimX ionic liquids groups. Next, we planned to acylate cellulose using ionic liquids for the development of new cellulose materials. We plan to investigate acylation using 1-ethyl 3-methylimidazolium acetate, which is one of the ionic liquids.
Keywords : Ionic liquids, Cellulose

セルロースを機能性材料に変換する研究は，環境に優しい溶媒としてのイオン液体が導入されたことにより、新時代を迎えた。イオン液体は、熱的および化学的安定性が高い不揮発性溶媒であるため，既存の技術と比較して，環境に優しく調整可能なセルロース加工プラットフォームを提供できる[1]。セルロースを資源として有効活用するため，Bmim系，Emim系のイオン液体における熱安定性とセルロース溶解能の関係について種々検討を行なってきた。今回，セルロースの新しい材料開発を目的としてイオン液体を用いたセルロースのアシル化を計画した[2-4]。

Emim 系のイオン液体の一つである 1-エチル 3-メチルイミダゾリウムアセテート（[C_2mim][OAc]，Figure 1）を用い，水溶性酢酸セルロース (WSCA) を調製することを試みた。すなわち，微細セルロースを[C_2mim][OAc]に溶解し，塩化アセチルと反応させてセルロースアセテートを作製した。また，P_{1ME} 系のイオン液体のデザインを行い，これを用いたセルロースのアシル化についても検討を行った結果についても報告する。

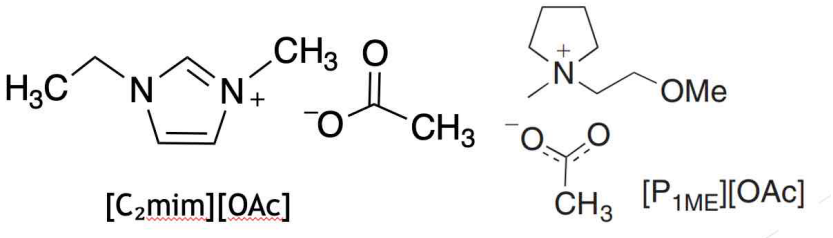


Figure 1

1) L. Szabó, R. Milotskyi, G. Sharma, K. Takahashi, *Green Chem*., **2023**, *25*, 5338.
2) T. Heinze, A. Koschella, *Polímeros*, **2005**, *15*, 84.
3) Takeshita, T., Itoh, T., *Aust. J .Chem*. **2019**, *72*, 61-69.
4) J. Pang, X. Liu, *SCIENTIFIC REPORTS 20,* September **2016**.

© The Chemical Society of Japan